

NMX-AA-116-SCFI-2001**ANÁLISIS DE AGUA - GUÍA DE SOLICITUD PARA LA
PRESENTACIÓN DE MÉTODOS ALTERNOS****WATER ANALYSIS - PRESENTATION GUIDE REQUEST OF THE
ALTERNATE METHODS****0 INTRODUCCIÓN**

El desarrollo de nuevos procedimientos y métodos de análisis hace que las normas generadas por organismos gubernamentales rápidamente queden obsoletas.

La dificultad administrativa de modificar una norma muchas veces hace que se continúen aplicando normas que no satisfacen los requisitos modernos de sensibilidad, precisión y exactitud. Además de que muchos de los conceptos modernos de preservación del ambiente, no generar en los laboratorios productos más tóxicos o peligrosos que los que se desea investigar, nunca han sido incorporados en la normatividad.

Una de las propuestas modernas de análisis lo constituyen los métodos basados en desempeño (MBD) estos métodos establecen criterios que permiten hacer modificaciones siempre y cuando se pueda demostrar y comprobar que dichas modificaciones no afectan la sensibilidad y especificidad en la determinación de los analitos de interés. En ellos se permite la modificación de los parámetros de análisis manteniendo la etapa de medición (o determinante) fija o preestablecida.

La etapa de medición o determinante se refiere al proceso físico/físicoquímico a través del cual se obtiene un resultado. La colorimetría, la espectroscopía de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado (ICP/AES), la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC/MS) o la medición del cambio de color en un inmunoensayo, son ejemplos de etapas determinantes; como es claro por lo general se refieren a una determinación instrumental.

Los parámetros que son susceptibles de ser modificados corresponden a todas las etapas previas del análisis, como son el muestreo, la extracción/digestión de la muestra, la “limpieza” de la muestra, la preparación de derivados, etc.

Además estos MBD contemplan la posibilidad de modificar las etapas de procesamiento de la información siempre y cuando se demuestre que el procedimiento es consistente con el analito o la propiedad que está siendo determinada. El éxito de los métodos MBD depende de la capacidad del laboratorio para que: al operar acorde a las “buenas prácticas de laboratorio” poder demostrar en forma documentada que se han alcanzado los niveles de precisión, exactitud y confianza en la identificación y cuantificación de los analitos requeridos en la prueba. Los requerimientos de la prueba se establecen a través de los criterios de calidad en la producción de los resultados -que deben establecer los límites de detección y cuantificación del método.

1 OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACIÓN

Esta norma mexicana establece una guía de solicitud para presentación de métodos alternos en el análisis de aguas.

2 DEFINICIONES

Para los propósitos de esta norma se establecen las siguientes definiciones:

2.1 Aguas naturales

Se define como agua natural el agua cruda, subterránea, de lluvia, de tormenta, residual y superficial.

2.2 Aguas residuales

Las aguas de composición variada provenientes de las descargas de usos municipales, industriales, comerciales, agrícolas, pecuarias, domésticos y similares, así como la mezcla de ellas.

2.3 Análisis de blanco analítico

Es el someter una alícuota de agua reactivo a todo el proceso de análisis por el cual pasa una muestra real. Los laboratorios deben realizar los análisis de blancos para corregir la señal de fondo del sistema de medición. El análisis de blancos se realiza en forma periódica o con cada lote de muestras según lo requiera el método.

2.4 Análisis de matrices adicionadas

A una alícuota de una muestra se le añaden los analitos de interés a muestras reales y la muestra así adicionada se somete a todo el proceso de análisis que sigue una muestra normal. Del resultado obtenido para la matriz adicionada se pueden evaluar la eficiencia de recobro del método y el desempeño del laboratorio en este método y con ese tipo de muestra.

2.5 Bitácora

Cuaderno de laboratorio debidamente foliado e identificado, en el cual los analistas anotan todos los datos de los procedimientos que siguen en el análisis de una muestra, así como todas las informaciones pertinentes y relevantes a su trabajo en el laboratorio. Es a partir de dichas bitácoras que los inspectores pueden reconstruir el proceso de análisis de una muestra tiempo después de que se lleva a cabo.

2.6 Blanco

Agua reactivo o matriz equivalente a la que no se le aplica ninguna parte del procedimiento analítico y sirve para evaluar la señal de fondo.

2.7 Blanco analítico o de reactivos

Agua reactivo o matriz equivalente que no contiene, por adición deliberada, la presencia de ningún analito o sustancia por determinar, pero que contiene los mismos disolventes, reactivos y se somete al mismo procedimiento analítico que la muestra problema.

2.8 Calibración

Conjunto de operaciones que establecen, bajo condiciones específicas, la relación entre los valores de una magnitud indicados por un instrumento o sistema de medición, o los valores representados por una medida materializada y los valores correspondientes de la magnitud, realizados por los patrones, efectuando una corrección del instrumento de medición para llevarlo a las condiciones iniciales de funcionamiento.

2.9 Calibración inicial

El análisis de un mínimo de tres concentraciones distintas de estándares de los analitos de interés. Una concentración debe estar cerca del límite de detección del método (LDM) y otra cercana al límite del intervalo lineal del método (LIL).

2.10 Cantidad máxima permisible

Valor o intervalo expresado en unidades de concentración, cantidad de materia o unidades específicas, asignado a un parámetro, el cual no debe ser excedido en la descarga de aguas residuales. Estos valores están consignados en los criterios ecológicos para uso o aprovechamiento del agua.

2.11 Demostración inicial de la capacidad del laboratorio:

Análisis de muestras adicionadas con los analitos de interés en el que se comprueba que se está dentro de los criterios de precisión y eficiencia de recobro del método. A este procedimiento se le ha denominado prueba inicial de eficiencia de recobro y precisión (PIRP), prueba de arranque o bien prueba inicial de desempeño (PID).

2.12 Descarga

Acción de verter, infiltrar o depositar o inyectar aguas residuales a un cuerpo receptor en forma continua, intermitente o fortuita, cuando éste es un bien del dominio público de la Nación.

2.13 Desviación estándar experimental

Para una serie de n mediciones del mismo mensurando, es la magnitud s que caracteriza la dispersión de los resultados, dado por la siguiente fórmula:

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

En donde x_i es el resultado de la i -ésima medición y $\bar{x}$ es la media aritmética de los n resultados considerados.

2.14 Disolución estándar

Disolución de concentración conocida preparada a partir de un patrón primario.

2.15 Disolución madre

Corresponde a la disolución de máxima concentración en un análisis. Es a partir de esta disolución que se preparan las disoluciones de trabajo.

2.16 Error aleatorio

Resultado de una medición menos la medida que resultaría de un número infinito de mediciones del mismo mensurando realizadas bajo condiciones de repetibilidad.

2.17 Error de medición

Resultado de un mensurando menos un valor verdadero del mensurando o un valor convencionalmente verdadero.

2.18 Error relativo

Error de medición dividido por un valor verdadero o convencionalmente verdadero del mensurando.

2.19 Error sistemático

Medida que resultaría de un número infinito de mediciones del mismo mensurando realizadas bajo condiciones de repetibilidad menos un valor verdadero del mensurando.

2.20 Exactitud

Proximidad de concordancia entre el resultado de una medición y un valor verdadero del mensurando.

2.21 Límite de cuantificación del instrumento

Concentración mínima del analito en una muestra y que puede ser cuantificada con precisión y exactitud aceptables bajo las condiciones de operación establecidas en el instrumento.

2.22 Límite de cuantificación del método (LCM)

Es la menor concentración de un analito o sustancia en una muestra que puede ser cuantificada con precisión y exactitud aceptables bajo las condiciones en que se lleva a cabo el método.

2.23 Límite de detección del instrumento

Concentración mínima del analito en una muestra, la cual puede ser detectada pero no necesariamente cuantificada bajo las condiciones de operación establecidas en el instrumento.

2.24 Límite de detección del método (LDM)

Es la mínima concentración de un analito o sustancia en una muestra, la cual puede ser detectada pero no necesariamente cuantificada bajo las condiciones en que se lleva a cabo el método.

2.25 Material de referencia

Material o sustancia en el cual uno o más valores de sus propiedades son suficientemente homogéneas y bien definidas, para ser utilizadas para la calibración de aparatos, la evaluación de un método de medición, o para asignar valores a los materiales.

2.26 Material de referencia certificado

Material de referencia, acompañado de un certificado, en el cual uno o más valores de las propiedades están certificados por un procedimiento que establece la trazabilidad a una realización exacta de la unidad en la cual se expresan los valores de la propiedad, y en el que cada valor certificado se acompaña de una incertidumbre con un nivel declarado de confianza.

2.27 Medición

Conjunto de operaciones que tiene por objeto determinar el valor de una magnitud.

2.28 Mensurando

Magnitud particular sujeta a medición.

2.29 Muestra compuesta

La que resulta de mezclar un número de muestras simples. Para conformar la muestra compuesta, el volumen de cada una de las muestras simples debe ser proporcional al caudal de la descarga en el momento de su toma.

2.30 Muestra de control de calidad para prueba de desempeño del laboratorio (PDL)

A esta muestra también se le denomina muestra de aseguramiento de control de la calidad. Se prepara adicionando agua reactivo con los analitos de interés y se procesa como cualquier otra muestra. Esta muestra sirve para demostrar que el procedimiento está en control y permite diferenciar el funcionamiento del laboratorio con respecto al desarrollo del método.

2.31 Muestra de evaluación de desempeño

Muestra emitida por algún organismo oficial con el objeto de evaluar el desempeño del laboratorio. Cuando se han practicado ejercicios de evaluación de desempeño se pueden incluir estos datos como comprobación del desempeño del laboratorio

2.32 Muestra simple

La que se tome en el punto de descarga, de manera continua, en día normal de operación que refleje cuantitativa y cualitativamente el o los procesos más representativos de las actividades que generan la descarga, durante el tiempo necesario para completar cuando menos, un volumen suficiente para que se lleven a cabo los análisis necesarios para conocer su composición, aforando el caudal descargado en el sitio y en el momento de muestreo.

2.33 Parámetro

Variable que se utiliza como referencia para determinar la calidad del agua.

2.34 Patrón (de medición)

Material de referencia, instrumento de medición, medida materializada o sistema de medición destinado a definir, realizar, conservar o reproducir una unidad o uno o más valores de una magnitud para utilizarse como referencia.

2.35 Patrón de referencia

Patrón, en general de la más alta calidad metrológica disponible en un lugar dado, o en una organización determinada de la cual se derivan las mediciones realizadas en dicho lugar.

2.36 Patrón de trabajo

Patrón que es usado rutinariamente para calibrar o controlar las medidas materializadas, instrumentos de medición o los materiales de referencia.

2.37 Patrón nacional (de medición)

Patrón reconocido por una decisión nacional en un país, que sirve de base para asignar valores a otros patrones de la magnitud concerniente.

2.38 Patrón primario

Patrón que es designado o reconocido ampliamente como un patrón que tiene las más altas cualidades metrológicas y cuyo valor es aceptado sin referencia a otros patrones de la misma magnitud.

2.39 Patrón secundario

Patrón cuyo valor es establecido por comparación con un patrón primario de la misma magnitud.

2.40 Precisión

Es el grado de concordancia entre resultados analíticos individuales cuando el procedimiento analítico se aplica repetidamente a diferentes alícuotas o porciones de una muestra homogénea. Usualmente se expresa en términos del intervalo de confianza o incertidumbre:

$$x = \bar{x} \pm t_{\alpha/2} \frac{s}{\sqrt{n}}$$

donde:

- $\bar{x}$ es la media calculada a partir de un mínimo de tres mediciones independientes;
- $t_{\alpha/2}$ es el valor de la t de Student para un nivel de significancia del 95 %;
- s es la desviación estándar de la muestra;
- n es el número de réplicas, y
- x es el resultado que incluye el intervalo de confianza.

2.41 Repetibilidad

Es el grado de concordancia obtenido entre determinaciones independientes realizadas bajo las mismas condiciones operativas (analista, tiempo, equipo, laboratorio, reactivo, etc.).

2.42 Reproducibilidad

Proximidad de concordancia entre los resultados de mediciones del mismo mensurando realizadas bajo condiciones variables de medición.

2.43 Trazabilidad

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

2.44 Verificación de la calibración

Una verificación periódica de que no han cambiado las condiciones del instrumento en una forma significativa.

3 CRITERIOS DE ACEPTACIÓN DE CONTROL DE CALIDAD

La mayoría de los métodos de análisis de muestras ambientales, establecen los criterios de calidad para aceptar los datos que se están generando; las más de las veces éstos se reportan como límites de cuantificación, límites de detección y eficiencias de recobro.

En otras ocasiones se establecen criterios de desempeño, en ellos se establecen los resultados que deben esperarse al analizar una cierta muestra. En el caso de que el método no indique los criterios de calidad para la aceptación de datos se debe proceder conforme a la norma de control de calidad.

4 REQUERIMIENTOS MÍNIMOS QUE DEBEN CUMPLIR LOS SOLICITANTES DE UN MÉTODO ALTERNO DE PRUEBA

Los siguientes puntos se refieren a la información que se debe proporcionar para demostrar que se cumplen los criterios de desempeño del laboratorio participante. Dado que diferente instrumentación proporciona resultados diferentes (por ejemplo en GC/MS se generan espectros de masas, en las determinaciones colorimétricas no se producen espectros útiles o interpretables), la forma de presentar la información depende del método empleado. Sin embargo los puntos que a continuación se mencionan permiten identificar el tipo de información que se requiere. Al final se encuentran un formato que sirven como listas de comprobación del material que se proporciona a la Comisión Nacional del Agua (CNA) para la evaluación.

- 4.1 Nombre del método original empleado como base para el desarrollo del protocolo que se sigue en el laboratorio para realizar la determinación, así como el de la organización que lo emitió (si se tiene el número de referencia).

Se refiere a las normas o métodos como pueden ser desde las NOM o NMX mexicanas hasta las de la EPA, ASTM, NIOSH, etc.

- 4.2 Protocolo detallado del procedimiento que se sigue en el laboratorio, indicando las modificaciones que se hubiesen hecho con referencia al método o norma de origen. Se deben incluir aquí todos aquellos comentarios relevantes al protocolo, sus modificaciones, interferencias y en general todo aquello que contenga la lógica y el soporte técnico del protocolo. La descripción debe ser hecha por un químico analítico y escrita en un lenguaje que pueda ser entendido por otro químico analítico.

- 4.3 Un informe breve en el que se indiquen los analitos investigados y el nombre o número del método por el que fueron analizados.
- 4.4 Un informe completo de los resultados de control de calidad requeridos por el método, éste debe contener por lo menos y de acuerdo al tipo de método analítico aplicado, los siguientes puntos:
- Calibración del instrumento;
 - Calibración analítica;
 - Verificación de la calibración;
 - Demostración de la capacidad inicial del laboratorio (PIRP, precisión y recobro);
 - Prueba de desempeño (PDL, precisión y recobro);
 - Resultados de matrices adicionadas y sus duplicados;
 - Recobros de sustitutos (surrogados);
 - Recobro de compuestos marcados (sólo los métodos por dilución isotópica);
 - Resultados de blancos;
 - Gráficos de control y límites de control, y
 - Resultados del estudio de límite de detección y cuantificación del método.
- 4.5 Informe de datos originales sin procesar que permitan al evaluador recalcular los resultados generados por el laboratorio. Estos datos son, por ejemplo: altura de pico o área, absorbancias u otro tipo de señal instrumental generadas por el instrumento de medición. Este informe debe incluir los siguientes datos de acuerdo a la determinación efectuada:
- Números o claves de identificación de la muestra;
 - Fechas de la preparación de la muestra (extracción/digestión);
 - Fechas y horas del análisis;
 - Bitácoras de la secuencia de análisis (sólo copias de las páginas de interés);
 - Volumen de muestra;
 - Volumen del extracto antes de cada proceso de limpieza;
 - Volumen final del extracto antes de la inyección o análisis;
 - Volumen de digestión;
 - Volumen de valorante o titulante;
 - Tipo y capacidad de la bureta empleada en la valoración o titulación;
 - Tipo y clase del material empleado para la preparación de disoluciones y alícuotas de muestras;
 - Porcentaje de sólidos o de humedad;
 - Diluciones, diferenciando entre diluciones de muestra y diluciones de extracto o digerido;
 - Condiciones instrumentales de operación;
 - En el caso de GC y/o GC/MS las condiciones de operación debe incluir información detallada de:
 - ♦ Columnas empleadas para la determinación o confirmación (largo, diámetro, fase estacionaria, soporte sólido, espesor de película, etc.);

- ♦ Condiciones de análisis (programas de temperatura, flujos, etc.), y
- ♦ Detector (tipo, condiciones de operación, etc.).
- Cromatogramas, perfiles de corriente iónica, espectros de barras y tablas, búsquedas de bibliotecas electrónicas;
- Reportes cuantitativos, salida del sistema de datos (integrador o PC) y toda la información necesaria que vincule las bitácoras con los reportes, (cuando la información fue procesada manualmente se debe explicar por que se hizo);
- Gráficos obtenidos directamente del instrumento y cualquier otra información que de soporte al resultado final, y
- Copias de las bitácoras de laboratorio en las páginas referentes a la preparación, limpieza, formación de derivados, etc., de la muestra.

Se debe proporcionar la información necesaria y suficiente para demostrar la capacidad técnica del laboratorio, por ejemplo, resultados de la muestra, calibraciones, blancos, pruebas de desempeño, matrices adicionadas, muestras control, etc. La información se debe organizar de forma tal que un químico analítico pueda seguir paso a paso el desarrollo experimental.

- 4.6 Por lo menos un ejemplo de cálculo que le permita al evaluador determinar como procede el laboratorio para alcanzar el resultado final. Es útil el incluir ejemplos de cálculo tanto para compuestos detectados como para los que no se detectaron pero que se investigaron. Si el laboratorio emplea algún criterio para definir compuestos no detectados esto se debe explicitar en el ejemplo, de igual manera los ajustes por volumen de muestra, peso seco (caso de sólidos), etc.
- 4.7 En caso de que la determinación incluya el uso de sistemas analíticos que permitan la adquisición de datos en línea, la CNA se reserva el derecho de requerir dichos resultados en disquete o cinta magnética.
- 4.8 Los nombres y títulos de los analistas que realizan los análisis, así como del supervisor que los verifica.

5 FORMATO

Solicitud de Empleo de un Método Alternativo para la Determinación de: _____
Lista para demostrar desempeño inicial

Pág. __ de __

Fecha: _____

Nombre del laboratorio: _____

Método empleado: _____

Analito o tipos de analitos para los que aplica el método: _____
(p.e., Bario, metales traza, orgánicos volátiles, etc. agregue una lista si es necesario)

Tipo de matriz: _____
(p.e., Agua residual, potable, renovada, suelo, lodos, otros)

Demostración inicial de la capacidad del laboratorio

Criterios	Especificaciones del método de referencia	Resultados obtenidos	Observaciones
1. ¿Copia del método de referencia incluido?			
2. ¿Protocolo de trabajo del laboratorio, incluido?			
3. ¿Lista de diferencias entre el protocolo y el método de referencia, incluido?			
4. Concentraciones de las disoluciones de calibración			
5. Intervalo de prueba (con unidades)			
6. % RSD o pendiente/coeficiente de correlación de la curva de calibración			
7. Especificación de la presencia de interferencias			
8. Protocolos de limpieza de muestra (justificados por las interferencias)			
9. Criterios de identificación cualitativa			
10. Sustituto o Surrogado empleado			
11. Límite de recobro del surrogado			
12. Número de muestras empleadas para la prueba de desempeño inicial (PID)			
13. Concentración de las adiciones del PID			
14. Límites de precisión del PID			
15. Límites de recobro del PID			

Criterios	Especificaciones del método de referencia	Resultados obtenidos	Observaciones
16. Blanco del método (llevado por todas las etapas analíticas)			
17. Límite de detección del método alcanzado			
18. Límite de cuantificación del método alcanzado			
19. Análisis confirmatorio (material de referencia)			

Estudio de evaluación de desempeño

Fecha en que se terminó: _____ Responsable: _____

Nº de referencia.: _____ Resultados aceptables (Si/No): _____

Nombres y firmas de todos los analistas involucrados en la prueba

Nombre	Firma	Fecha
_____	_____	_____
_____	_____	_____
_____	_____	_____

6 INFORMACIÓN DETALLADA DEL LLENADO DE LAS LISTAS DE DOCUMENTOS COMPROBATORIOS

Encabezado: la primera página contiene un listado de seis puntos:

- Número de la página del total del documento;
- Fecha;
- Nombre del laboratorio;
- Método empleado;
- Analito o tipos de analitos para los que aplica el método, y
- Tipo de matriz.

La fecha es el día en que el laboratorio entregue su solicitud y documentación comprobatoria a la CNA.

En nombre de laboratorio se debe indicar el nombre completo del laboratorio tal y como consta en sus registros ante las diversas autoridades.

En método empleado se debe indicar el método base que se emplea para la determinación así como el organismo que lo emite; así se puede tener que se sigan métodos tales como: 1 613 determinaciones de dioxinas y furanos en agua emitido por la EPA o determinación de fosfatos en agua por el método 424.D de la ASTM, etc.

En analito o tipos de analitos para los que aplica el método, se debe indicar justamente eso; sin embargo como en algunos casos los métodos son aplicables para un gran número de compuestos, por ejemplo en el caso de los compuestos orgánicos, se pueden agrupar como “plaguicidas”, “orgánicos volátiles”, etc. Si se emplea esa clasificación debe incluir en los documentos comprobatorios la lista de los analitos investigados junto con su clave de CAS (por sus siglas del inglés Chemical Abstract Service Registry Numbers).

En tipo de matriz se requiere de especificar la matriz de que se trata como agua potable, residual, renovada etc., se contemplan sólidos y lodos a pesar de que CNA opera exclusivamente con agua, sin embargo para generar un documento general que pueda funcionar para varios tipos de análisis se ha incluido este punto.

Lista de documentos comprobatorios de la prueba de desempeño inicial (PID).

La prueba de desempeño inicial conforme a los criterios de métodos basados en desempeño (MBD) requiere de que se suministre la información, a los evaluadores de CNA, en dos formas: a) documentos comprobatorios completos que permitan a los evaluadores el reconstruir el proceso de análisis que siguió el laboratorio y b) un informe resumido (sumario analítico). El resto de los puntos de la lista o guía que se les entrega, es para elaborar este resumen sumario y como listado y guía del orden en que se deben entregar los documentos comprobatorios.

La guía consta de 19 puntos no es necesario cumplir con todos los puntos sin embargo la guía contempla acciones futuras y por ello ha sido diseñada en esa forma.

Para algunas pruebas no es necesario cumplir con alguno de los puntos, o bien estos no aplican en la determinación y esto debe ser indicado por el laboratorio participante. En otros casos el laboratorio no ha participado en otros ejercicios de intercalibración o analizado muestras o materiales de referencia certificados y por ello no puede llenar el punto 19, etc. El formato puede o no cumplir con el orden requerido para la presentación de protocolos en sus manuales de aseguramiento de calidad sin embargo la información requerida en la guía en buena medida forma parte de sus manuales de calidad.

- Punto 1: El laboratorio debe entregar una copia del método de referencia que esté empleando (NMX, NOM, EPA, ASTM, etc). Está debe contener los criterios de calidad que son establecidos por la agencia que lo emite (en algunos casos los criterios de calidad no están explicitados en el método -caso de NOM y NMX- y deben ser inferidos a partir de los datos de cantidades máximas permisibles; esto significa que el método permita un límite de cuantificación por abajo de la cantidad máxima permisible, se requiere de que el método sea capaz de medir a 1/10 del valor reportado como máximo permisible).
- Punto 2: Se debe entregar una copia del protocolo de trabajo que se sigue en el laboratorio. Este es el material con el que trabaja el personal del laboratorio y que forma parte de los manuales de calidad que sometieron en el proceso de certificación.
- Punto 3: El tercer punto requiere de que se elabore una lista indicando las diferencias fundamentales entre el método de referencia y el protocolo de trabajo. Este punto se refiere solo a las diferencias sustantivas a nivel de técnica y no a variaciones pequeñas como diferencias en los volúmenes de aforo o tipo de material de vidrio que se emplea. Aquí también se debe indicar la fecha de publicación o el número de revisión del método de referencia que se esta empleando.

El propósito de este punto es el de orientar la forma de presentación de la documentación, de ninguna manera debe ser aceptable contestar **No** en la guía a estos puntos o bien no entregar la documentación requerida.

- Punto 4: Los puntos 4 y 5 describen el intervalo de concentraciones en las que se emplea el método, los valores de las concentraciones de los estándares de calibración se indican en el punto 4, el número de puntos de calibración requeridos dependen de cada método, por ejemplo para CG/EM por lo general se requieren de un mínimo de cinco puntos, (recuerde que esto depende de las características de precisión, exactitud y especificidad del método empleado). Para los métodos MBD se requiere de un mínimo de cinco puntos, pero éstos deben cumplir con criterios específicos (uno cerca del límite de cuantificación, y otro cerca del intervalo lineal de calibración), en estas condiciones los valores que se obtengan para las muestras deben quedar enmarcadas por estos puntos. No se puede reportar un valor de concentración mayor al mayor punto de la calibración (en esos casos es necesario diluir la muestra). Para valores por abajo del límite de cuantificación del método debe de indicarse algo como "< de LCM"

o NC (no cuantificable) o ND (no detectado), en estos casos se debe explicitar el criterio para definir no detectado y no cuantificado.

- Punto 5: El punto 5 pide el intervalo de análisis probado. Este intervalo debe reflejar el valor real de concentración en la muestra y se refiere a todo el procedimiento de análisis. Se deben expresar las unidades en que se reporta, éstas deben ser expresiones de concentración real en la muestra (p.e., mg/L o µg/L).
- Punto 6: El punto 6 pide la pendiente de la regresión lineal de la curva de calibración, o bien los valores de RSD de los factores de calibración en el caso de emplear el cálculo. Dependiendo del método se usa o uno u otro, sólo indique el que empleo para la prueba.
- Punto 7: Bajo el punto 7, "Interferencias", incluya toda la información que posea sobre posibles interferencias al método por los tipos de muestra analizados que hayan llevado a modificaciones del método de referencia. La presencia de interferencias es difícil de predecir y ocurre en forma distinta con muestras de diferente procedencia, sin embargo al encontrar eficiencias de recobro diferentes a las usuales como las muestras adicionales pueden ser indicativos de la presencia de éstas.
- Punto 8: En este punto se debe indicar si se han implementado técnicas o procedimientos de "limpieza" especiales para la muestra.
- Punto 9: Partiendo del hecho que no se puede medir lo que no se conoce, es de fundamental importancia el que se indiquen los criterios de identificación cualitativa que se siguen para asegurarse de que la señal que está siendo producida en verdad corresponde al analito que se investiga. De manera que en el punto 9 se deben incluir criterios como tiempos de retención, datos espectrales como longitud de onda, gráficos de espectros, análisis de señales iónicas o espectrales que permitan comprobar la "pureza de un pico", etc. Muchas veces los métodos de referencia establecen criterios de evaluación cualitativa de los analitos. Si la lista de criterios es grande por favor incluirla en una hoja adjunta.
- Punto 10: La adición de sustancias sustitutas o surrogadas en el momento del muestreo o en etapas posteriores de análisis proporciona un buen sistema para demostrar que la prueba está en control. Los surrogados son por lo general sustancias marcadas con cloro o bromo o bien marcadas isotópicamente, por lo general se emplean para el análisis de analitos orgánicos. La característica de los surrogados es que no interfieran con los analitos estudiados y el de demostrar que la muestra nunca puede contener en forma natural una de estas

sustancias. En el punto 10 se pide se indique si se emplean surrogados, si éstos son los mismos que en el método de referencia o si han sido modificados y por que.

Punto 11: En el punto 11 se solicita un informe sumario de los límites establecidos para la eficiencia de recobro de los surrogados. Si se emplea más de un surrogado se debe generar una lista indicando los surrogados que se han empleado y los límites en la eficiencia de recobro para cada uno de ellos. Si el método de referencia especifica los límites éstos son los que se deben emplear. Si no, se deben establecer límites que permitan con una sólida fundamentación científica demostrar la capacidad de producir resultados analíticos confiables.

Puntos 12: Los puntos 12-15 de la guía se refieren a las pruebas de desempeño del laboratorio realizadas antes de comenzar la prueba y resumen los resultados de la prueba de desempeño (PID).

El PID del laboratorio, es la prueba de que se han analizado un mínimo de cuatro alícuotas de una matriz adicionada siguiendo todo el procedimiento de muestreo y análisis. Se determina la concentración de cada analito y el resultado se usa para evaluar la precisión del método (como el valor de la desviación estándar de la concentración) y la exactitud (como el porcentaje de recobro de cada analito). La matriz debe ser la que corresponda a cada evaluación o ejercicio, así puede ser una matriz de agua potable, residual de varios tipos, renovada, superficial, profunda, etc.

Es posible también emplear agua reactivo (agua libre de los contaminantes a analizar) cuando no se cuenta con una matriz adecuada.

En el punto 12 indique cuantas alícuotas se emplearon, por lo general se emplean cuatro, pero algunos métodos requieren de más (hasta 7) otros requieren menos. Como una buena regla es emplear para este punto un número mayor de alícuotas que las que indica el método de referencia.

Para la mayoría de los métodos la precisión y exactitud dependen del intervalo de concentraciones que se empleen para el analito. Al aumentar la concentración se aumenta el error absoluto; sin embargo cuando la precisión se expresa como el valor de la desviación estándar relativa y la exactitud como el porcentaje de recobro del analito, estos valores permiten evaluar el error relativo del proceso de medición.

Con ello mientras se mantenga que la concentración del analito se encuentre dentro del intervalo de calibración del instrumento, la selección de la concentración en la que se hace la evaluación del método no se convierte en un parámetro crítico. Se recomienda hacer la evaluación cerca del límite de cuantificación del método (LCM) de

referencia o bien del límite de cuantificación del método alcanzado (LCMA). El límite de adición del analito de interés no debe rebasar de 1 a 5 veces el valor de LCMA o de 3 a 10 veces el valor de LCM. Si la matriz de referencia contiene los analitos en una concentración adecuada, ésta puede ser empleada sin adicionar.

Punto 13: Si la matriz de referencia se adiciona, en el punto 13 se debe indicar el valor teórico de la concentración del analito expresado en las unidades de concentración en las que se encontraría en una muestra, no en las unidades de concentración de la disolución que se adiciona, es decir las unidades de todo el proceso analítico deben ser consistentes. Siempre que sea posible, es más conveniente el emplear una disolución adicionada o un material de referencia producido por una fuente externa.

Existe un buen número de casas comerciales que proporcionan este tipo de materiales, en el caso de emplear un material comercial se debe de indicar la procedencia. En el caso de no poder emplear disoluciones adicionadas externas, se debe realizar la adición en el laboratorio y esto se indica en el formato. Estas disoluciones adicionadas no deben ser las mismas empleadas para la calibración del instrumento, dado que en caso de existir un error sistemático éste sería imposible de detectar.

Puntos 14-15: En los puntos 14 y 15 se resumen los resultados de precisión y exactitud de la prueba (PID). Indique aquí los criterios de aceptación según el control de calidad del laboratorio y empleando para ello el número de hojas adicionales que sean necesarias. Si el método de referencia indica algún criterio de aceptación de resultados, éste es el que debe emplearse. Si no, se pueden elaborar estos criterios usando los criterios descritos en el método y los cálculos descritos en la sección 2 de este documento.

Punto 16: El laboratorio debe de demostrar que está libre de interferencias, al correr un blanco y determinar que ninguno de los analitos de interés se encuentra presente por arriba del límite de detección del método. Todos los resultados del blanco se deben indicar.

Punto 17: Si alguna modificación del método llegase a cambiar los valores de LDM, éste debe de ser determinado nuevamente para cada uno de los analitos como una parte integral del método. Si el método se emplease con fines regulatorios, el LDM debe establecerse en un mínimo de 1/10 del valor establecido como límite máximo permisible. Esto asegura que se puedan establecer modificaciones al método que

lo hagan mas barato, rápido y preciso, pero que no sea menos sensible que el método de referencia.

- Punto 18: Los niveles mínimos (NM) se estiman a partir del LDM multiplicándolo por 3,18. Por conveniencia al preparar las curvas de calibración y los adicionados el NM puede ser redondeado. Si se utiliza un método de redondeo, redondeo la cifra al número mas cercano a $(1, 2, \text{ ó } 5) \times 10^n$, donde n es un número entero (por ejemplo LM: 0,1; 0,2; 0,5; 1, 2, 5, 10, 20, 50). El valor 3,18 es el cociente entre el valor de la t de Student usado para determinar el LDM y 10 veces el valor empleado por la American Chemical Society (ACS) para definir el límite de cuantificación. Indique este valor en el punto 18.
- Punto 19: Cuando se emplean métodos de referencia que incorporan análisis confirmatorios, el método modificado también debe confirmar la presencia de los analitos según se requiere en el método de referencia. En el punto 19 se deben hacer las indicaciones correspondientes.

7 BIBLIOGRAFÍA

- | | |
|-------------------|--|
| NOM-001-ECOL-1996 | Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 6 de enero de 1997. |
| NOM-008-SCFI-1993 | Sistema General de Unidades de Medida, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 14 de octubre de 1993. |
| NMX-AA-003-1980 | Aguas residuales - Muestreo. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 25 de marzo de 1980. |
| NMX-AA-014-1980 | Cuerpos receptores - Muestreo. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 5 de septiembre de 1980. |
| NMX-AA-089/1-1986 | Protección al ambiente - Calidad del agua - Vocabulario - Parte 1. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 15 de julio de 1986. |



PROY-NMX-AA-115-SCFI-2001 Análisis de agua - Criterios generales para el control de la calidad de resultados analíticos. Aviso de consulta pública publicado en el Diario Oficial de la Federación el 2 de noviembre de 1999.

Criterios Ecológicos de Calidad del Agua publicados en el Diario Oficial de la Federación el 13 de diciembre de 1989.

8 CONCORDANCIA CON NORMAS INTERNACIONALES

Esta norma mexicana no es equivalente a ninguna norma internacional por no existir referencia alguna al momento de su elaboración.

MÉXICO D.F., A
EL DIRECTOR GENERAL DE NORMAS.

MIGUEL AGUILAR ROMO

JADS/AFO/DLR/MRG.

NMX-AA-116-SCFI-2001

**ANÁLISIS DE AGUA - GUÍA DE SOLICITUD PARA LA
PRESENTACIÓN DE MÉTODOS ALTERNOS**

**WATER ANALYSIS - PRESENTATION GUIDE REQUEST OF THE
ALTERNATE METHODS**

P R E F A C I O

En la elaboración de la presente norma mexicana participaron las siguientes empresas e instituciones:

- CASA ROCAS, S.A. DE C.V.
- CENTRO DE SERVICIOS QUÍMICOS DE AGUASCALIENTES
- CENTRO NACIONAL DE METROLOGÍA
- COMISIÓN ESTATAL DE AGUA Y SANEAMIENTO
- COMISIÓN FEDERAL DE ELECTRICIDAD
- COMISIÓN NACIONAL DEL AGUA
- COMITÉ TÉCNICO DE NORMALIZACIÓN NACIONAL DE PROTECCIÓN AL AMBIENTE
- CORPORACIÓN MEXICANA DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES
- FISHER SCIENTIFIC MEXICANA, S.A. DE C.V.
- GOBIERNO DEL DISTRITO FEDERAL
Dirección General de Construcción y Operación Hidráulica;
Dirección General de Normatividad y Apoyo Técnico.
- INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO

- INSTITUTO NACIONAL DE ECOLOGÍA
- INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
Escuela Nacional de Ciencias Biológicas.
- INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS SUPERIORES
Campus Monterrey.
- LABORATORIO DE ECOLOGÍA INDUSTRIAL, S.A. DE C.V.
- LABORATORIO DE PEMEX PERFORACIÓN Y MANTENIMIENTO DE
POZOS
- LABORATORIO DE QUÍMICA DEL MEDIO E INDUSTRIAL, S.A. DE C.V.
- LABORATORIO IDECA, S.A. DE C.V.
- LABORATORIO QUÍMICO INDUSTRIAL, S.A. DE C.V.
- LABORATORIOS ABC QUÍMICA, INVESTIGACIÓN Y ANÁLISIS, S.A. DE
C.V.
- MERCK- MÉXICO, S.A. DE C.V.
- NOVAMANN, S.A. DE C.V.
Laboratorio Control Químico.
- PERKIN ELMER DE MÉXICO, S.A. DE C.V.
- PETROQUÍMICA CANGREJERA, S.A. DE C.V.
- PETROQUÍMICA MORELOS, S.A. DE C.V.

- PETROQUÍMICA PAJARITOS, S.A. DE C.V.
- PROTECCIÓN AMBIENTAL Y ECOLOGÍA, S.A. DE C.V.
- SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES
Instituto Mexicano de Tecnología del Agua.
- SECRETARÍA DE SALUD
- SERVICIOS AMBIENTALES MULTIPLES E INGENIERÍA, S.A. DE C.V.
- SERVICIOS DE INGENIERÍA Y CONSULTORÍA AMBIENTAL, S.A. DE C.V.
- SISTEMA INTERMUNICIPAL DE AGUA POTABLE Y ALCANTARILLADO
- UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO
- UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
Unidad Azcapotzalco.
- UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
Facultad de Química;
Instituto de Geofísica;
Instituto de Ingeniería.
- VARIAN, S.A. DE C.V.

ÍNDICE DEL CONTENIDO



0	Introducción	1
1	Objetivo y campo de aplicación	2
2	Definiciones	2
3	Criterios de aceptación de control de calidad	9
4	Requerimientos mínimos que deben cumplir los solicitantes de un método alternativo de prueba	9
5	Formato	12
6	Información detallada del llenado de las listas de documentos comprobatorios	14
7	Bibliografía	20
8	Concordancia con normas internacionales	20