



# EVALUACIÓN ANALÍTICA PARA LA DETERMINACIÓN DE HIDROCARBUROS TOTALES EN AGUAS POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

*Marlon E. Castillo-Bertel<sup>a</sup>; José G. Herrera-Franco<sup>b</sup>; Rosa L. Acevedo-Barrios<sup>c</sup>; Carlos A. Severiche-Sierra<sup>\*</sup>*

<sup>a</sup>Laboratorio de Calidad de Aguas, Aguas de Cartagena SA ESP; Planta de Tratamiento de Agua El Bosque, Cartagena de Indias, Colombia; <sup>b</sup>Fundación Universitaria Tecnológico Comfenalco, Centro de Educación para el Trabajo y el Desarrollo humano; CEDESARROLLO, Cartagena de Indias, Colombia; <sup>c</sup>Grupo de Investigaciones en Sistemas Ambientales y de Materiales GISAM, Universidad Tecnológica de Bolívar; Campus tecnológico Carlos Vélez Pombo, Cartagena de Indias, Colombia

**Keywords:** Accuracy, Infrared Spectroscopy, Total Hydrocarbons, Water.

## ABSTRACT

Analytically evaluated methodology totals hydrocarbons determinations water by infrared spectroscopy. The aim was to confirm the correct application of the method for the analysis of water, as it is a key factor for the provision of analytical services. They worked on different types of water samples were found satisfactory precision and accuracy, being followed strict protocols verification.

\*Corresponding author: [cseveriches@gmail.com](mailto:cseveriches@gmail.com)

## RESUMEN

Se evaluó analíticamente la metodología para las determinaciones de hidrocarburos totales en aguas por espectroscopia infrarroja. El objetivo fue confirmar la aplicación correcta del método para el análisis de aguas, pues constituye un factor clave para la prestación de servicios analíticos. Se trabajaron diferentes tipos de muestras de agua, se encontraron resultados satisfactorios en precisión y exactitud, siguiéndose estrictamente los protocolos de verificación.

## INTRODUCCION

La contaminación del agua (ríos, lagos y mares) es producida, principalmente, por el vertimiento de aguas servidas, de basuras, de relaves mineros y de productos químicos, las aguas servidas, basuras y desmontes en las aguas, además de productos químicos y desechos industriales. Las descargas municipales, industriales, agrícolas y los vertimientos de residuos oleosos de la actividad marítima y portuaria, así como la actividad petrolera, son las principales fuentes de contaminación y deterioro de las aguas, ocasionando la presencia de tóxicos orgánicos, metales pesados, sólidos suspendidos, microorganismos patógenos y nutrientes a los ambientes, los cuales afectan el bienestar de los ecosistemas y la calidad de vida de los grupos humanos presentes en la región [1]; [2].

La contaminación de las aguas por hidrocarburos en los sistemas de almacenamiento, en las fuentes de abastecimientos subterráneos y superficiales, así como en otros cuerpos de agua es un hecho que ocurre con relativa frecuencia. Este tipo de contaminación produce un cambio en las características organolépticas del agua que induce al rechazo de los consumidores, y su ingestión representa un riesgo para la salud; asimismo, el ecosistema puede sufrir afectaciones debidas al impacto negativo de estos contaminantes sobre sus diferentes componentes [3]; [4].

La determinación de hidrocarburos en aguas es de gran importancia para las entidades ambientales, debido a los deterioros que causan éstos al ambiente. Entre los múltiples factores que afectan el ambiente están los derramamientos, vertimientos de residuos industriales en ríos, mares y otras fuentes [5]. La presencia de aceites y grasas en aguas residuales domésticas e industriales es de interés público debido tanto a su efecto perjudicial en lo estético, como al impacto negativo que provoca en la vida acuática. Parámetros reglamentarios y normativos se han establecido para su monitoreo en agua y en efluentes, los cuales requieren una adecuada metodología para el aseguramiento de la calidad analítica de los resultados [6]; [7].



En Colombia los hidrocarburos están regulados en el decreto nacional 3930 de 2010 expedido por el ministerio de salud y en la resolución 30 de 2005 expedido por el ministerio de minas y energía, los cuales reconocen los efectos perjudiciales que tienen estas sustancias tanto para la salud humana como para el medio ambiente, e indican que hay que ejercer acciones de control relacionadas con estos compuestos [8]. Existen diferentes métodos analíticos que permiten estudiar este tipo de contaminación, entre los que se encuentran la cromatografía de gases, métodos de partición gravimétrica y métodos espectroscópicos infrarrojo y ultravioleta. Cada uno de ellos tiene ventajas y limitantes, de las que se pueden señalar, en el caso de los métodos instrumentales, el elevado costo del equipamiento y la necesidad de patrones de alta pureza de los hidrocarburos presentes en la contaminación.

El método espectroscópico infrarrojo escogido, se basa en la extracción de los compuestos orgánicos no polares (principalmente hidrocarburos de origen del petróleo), por su afinidad al tetracloroetileno. Sin embargo, pueden ser extraídos otros compuestos como grasas y/o aceites animal o vegetal y de comportamiento No polar como los pigmentos, dado que no existe un disolvente que sea selectivo. Los hidrocarburos disueltos en el tetracloroetileno se determinan cuantitativamente en una curva de calibración, por comparación de la absorbancia leída a un número de onda de  $2925\text{ cm}^{-1}$ , situada en la región media infrarroja del espectro electromagnético y que corresponde a la vibración de valencia CH [9].

Ningún solvente disolverá de forma selectiva sólo Hidrocarburos. En la eliminación del disolvente pueden ocurrir pérdidas de los hidrocarburos de cadena corta e hidrocarburos aromáticos sencillos por volatilización. En este proceso pueden perderse cantidades significativas de destilado del petróleo desde la gasolina hasta el aceite combustible. Además, los residuos más pesados del petróleo pueden contener una porción significativa de los materiales que no son extraíbles con el disolvente (coextracción) aunque los hidrocarburos más polares, tales como los compuestos aromáticos complejos y los derivados hidrocarbonados de cloro, azufre y nitrógeno, pueden ser adsorbidos por el gel de sílice [9].

En el presente trabajo se llevó a cabo la evaluación analítica de la precisión y exactitud del método espectroscópico en zona infrarroja, para la determinación de hidrocarburos totales en aguas.

## EXPERIMENTAL

### *Materiales y métodos*

Los Hidrocarburos de Petróleo son una mezcla de productos químicos compuestos principalmente de hidrógeno y carbono, llamados hidrocarburos que suponen entre el 50% y el 98% de la composición, su origen es el petróleo crudo. Debido a que hay muchos productos químicos diferentes en el petróleo crudo y en otros productos derivados del petróleo, no es práctico medir cada uno en forma separada. Sin embargo, es útil medir la cantidad total de hidrocarburos en un sitio, es por ello la importancia del desarrollo de métodos que permitan determinar estos productos [8].

El método trabajado es el 5520 C y F. APHA-AWWA-WEF (2012), contenido en el Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22th Edition (APHA-AWWA-WEF, 2012) [9]. Este método es apropiado es aplicable a todo tipo de aguas. El método original plantea lecturas en celdas de 1 cm para trabajar en un intervalo de 4 a 40 mg aproximadamente. Utilizamos celdas de 4 cm lo que implica trabajar en un rango más bajo, si las muestras sobrepasan este rango, se realizan dos diluciones. El empleo de celdas de paso óptico diferente, no implica cambios en las condiciones de trabajo del espectrofotómetro ni tampoco representa cambios significativos en el método original.

### *Equipos e Insumos*

Botellas de boca ancha y de color ámbar preferiblemente, con tapa recubierta interiormente con teflón o papel aluminio, Embudos de separación con llave de teflón, Probetas graduadas, Embudos de vidrio, Lana de vidrio, Papel filtro Sartorius 392, Whatman 40 o equivalente, de 11 cm de diámetro, Matraces volumétricos, Agitador magnético con barras magnéticas, Erlenmeyer con tapa esmerilada, Espectrofotómetro Infrarrojo modelo FTIR 330 Thermo Nicolet, Celdas de cuarzo de 40 mm de paso óptico, Balanza analítica con precisión de 0.1 mg.



### **Reactivos**

Para la preparación de reactivos, patrones y muestras, se empleará agua desionizada. Todos los reactivos son de grado analítico, excepto se indique alguna especificación. Mezcla comercial certificada de Hidrocarburos Patrones (n-Hexadecano, Isoctano y Clorobenceno), n-Hexadecano, Isoctano, Clorobenceno, Tetracloroetileno (Solvent IR), Acido clorhídrico (HCl) 1:1, Sulfato de sodio anhidro ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), Mezcla patrón de referencia: utilizar la mezcla de referencia comercial de n-Hexadecano (37.5 % v/v), Isoctano (37.5 % v/v) y Clorobenceno (25.0 % v/v). De forma alternativa prepararla a partir de los compuestos individuales. Por ejemplo, para 40 mL, mezclar 15 mL de Hexadecano e Isoctano y 10 mL de Clorobenceno. Guardar herméticamente en refrigeración durante un año como máximo, Mezcla patrón de trabajo: pipetear 0.5 mL de la mezcla de referencia a un volumétrico de 100 mL previamente tarado y pesar hasta la décima de mg. Disolver y enrasar con tetracloroetileno. Calcular la concentración real en mg/L, Muestra control: en un vial, pipetear 0.1 mL de la mezcla de referencia y pesar hasta la décima de mg. Disolverlo con Tetracloroetileno y trasvasarlo cuantitativamente al embudo de separación que contiene 500 mL de agua. Mezclar bien y analizar como una muestra.

### **Colección, preservación y almacenaje de muestras**

Sólo deben recolectarse muestras puntuales. La muestra deberá recogerse directamente en la botella de boca ancha. El volumen a coleccionar depende del tipo de agua y la concentración de HCT presentes; éste varía desde 500 mL para aguas residuales industriales y/o domésticas hasta 2 litros para aguas potables y/o superficiales dulces o salinas. Las muestras deben preservarse a  $\text{pH} \leq 2$  por adición de 2 a 5 mL aproximadamente de HCl 1:1. Debe verificarse el pH de las muestras a su arribo al laboratorio y corregirlo si es necesario con adición de ácido. Al recolectar la muestra se debe tener en cuenta. No purgar las botellas de muestreo con la muestra antes de la toma, ya que los Hidrocarburos como también otras grasas presentes se adhieren a las paredes de las botellas generando resultados más altos de los esperados. Dejar un espacio prudente entre el líquido y la boca de la botella para facilitar la agitación y el manejo durante el análisis y almacenamiento en nevera. Analizar las muestras a la mayor brevedad posible. En caso de almacenaje, preserve y refrigere las muestras a temperatura  $\leq 6^\circ\text{C}$  por un período de tiempo no mayor a 28 días.

### **Procedimiento**

Las condiciones ambientales no son críticas para la realización de este ensayo. La humedad es crítica para el funcionamiento del equipo IR por lo que este debe permanecer en un local con climatización y deshumidificación.

#### *Extracción con Solventes Orgánicos:*

- ✓ Márquese el nivel de la muestra en la botella para determinar el volumen de la misma. Si el volumen de muestra es mayor de 1.5 litros, extraiga directamente en la botella; si no, la muestra es transferida a un embudo de separación lavando la botella con 15 mL de Tetracloroetileno para recuperar cualquier pérdida de hidrocarburos que pueda quedar en ella.
- ✓ Adicione el lavado al embudo de separación y agite vigorosamente durante 2 minutos. Si se sospecha de la formación de emulsiones estables, agítese con suavidad de 5 a 10 minutos.
- ✓ Deje separar las capas y drene la capa de disolvente a un erlenmeyer.
- ✓ Realice dos extracciones más, cada una con 15 mL de Tetracloroetileno, pero adicionándolos primero a la botella de muestra antes de agregarlos al embudo de separación para recoger los hidrocarburos adheridos.
- ✓ Combine todos los extractos en el erlenmeyer.
- ✓ Añada 3 g de sílica gel y sulfato de sodio anhidro, agregue un agitador magnético, tape y agite 5 minutos.
- ✓ Deje decantar.

El erlenmeyer debe permanecer tapado durante el proceso de extracción. A través de un embudo con papel de filtro, trasvase el extracto líquido a un matraz volumétrico de 50 mL y enrase con Tetracloroetileno.

#### *Preparación de la curva de calibración:*

A partir de la mezcla patrón de trabajo, prepare 5 ó 6 patrones en el intervalo de 10 a 200 mg/L. En todo caso, considere la concentración real de la mezcla patrón. Prepare simultáneamente al menos siete blancos. El tiempo de validez, siempre que cumpla el criterio de verificación, será de un año. Lea las absorbancias de los patrones y las



muestras en el intervalo de 3200 a 2700  $\text{cm}^{-1}$  y al pico máximo de 2925  $\text{cm}^{-1}$ . Mientras esté vigente la curva, conserve los patrones en viales con tapa de teflón y protegidos de la luz.

#### *Lectura de espectros:*

Ejecutar los siguientes pasos para garantizar el correcto funcionamiento del espectrofotómetro FT-IR. Verificación del equipo:

- ✓ Cerciórese que el equipo FT-IR esté encendido.
- ✓ Liberar las ventanas del espectrofotómetro quitándole los protectores de ventanas de color rojo.
- ✓ Abrir la válvula del gas Nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) a una presión constante entre 5 - 10 psi, tenga en cuenta que no es necesario pasar un flujo de  $\text{N}_2$  alto, ya que esto llevaría a pérdidas o gastos excesivos y sin ninguna justificación.
- ✓ Abrir la aplicación EZ-OMNIC.
- ✓ Antes de iniciar cualquier operación o análisis, debe alinear el espectrofotómetro FT-IR.
- ✓ En el cuadro de diálogo que se despliega seleccionar el experimento predeterminado (que para el caso sería Hidrocarburos Totales en agua x IR).
- ✓ En la ventana del OMNIC, despliegue la opción Recoger en la barra de menú y posteriormente la opción "Seleccionar Experimento"; se abrirá un cuadro de diálogo.
- ✓ Escoger en el cuadro de diálogo la opción Diagnóstico y posteriormente seleccione Alinear.
- ✓ Esperar a que se cumplan los pasos necesarios para cumplir con la alineación del espectrofotómetro. Al final de este paso, la señal deberá estar dentro del intervalo esperado de -5.6 a 9.8 V en la bancada o Bench. Si es así, continúe con el procedimiento; en caso contrario, deberá volver a alinear el FT-IR hasta lograr alcanzar el valor aceptable. Registre el pantallazo de los resultados y guárdelo en la hoja de Excel del día de trabajo.
- ✓ Cerrar el EZ-OMNIC.
- ✓ Abrir el Bench (Bancada) desde el acceso directo en el escritorio.
- ✓ Seleccionar Performance Test (prueba de nivel de ruido) y siga las instrucciones del cuadro de diálogo, guarde los datos de la forma indicada en el numeral 9.
- ✓ Regresar al cuadro de diálogo del Bench y seleccione Láser para registrar de la forma descrita, las Ganancias X, Y y R y además, Láser X, Y, y R, Mcoil X e Y.
- ✓ Si todos los valores son aceptables o satisfactorios, según el historial del equipo, cierre el Bench y continúe con la validación o Valpro.

#### *Validación del equipo:*

Esta debe realizarse previo al análisis de un lote de muestras. Los resultados se guardan automáticamente en el archivo del equipo:

- ✓ Para iniciar el Valpro, abra nuevamente el EZ-OMNIC y cargue el experimento a seguir.
- ✓ Seleccionar en la barra de menú la opción Analyze, escoja Valpro (Validación del equipo) y siga las instrucciones del cuadro de diálogo o lea el manual de Validación o el tutorial.
- ✓ Si el equipo pasa todas las pruebas de alineación, chequeos y Valpro, realice los análisis de HCT.
- ✓ Cerrar la válvula del gas Nitrógeno.

En todo el procedimiento previamente descrito, el color verde que acompaña los valores de aceptación es indicativo de que están dentro del intervalo esperado. Otro color será indicativo de que hay un problema y la aplicación mostrará un mensaje de error; si esto sucede, repórtelo.

#### *Verificación de la Curva de Calibración:*

- ✓ Inicialmente, verifique la calidad del Tetracloroetileno mediante un fondo obtenido de la extracción de un blanco de agua desionizada que servirá como blanco de compensación. Utilícelo para analizar patrones y muestras.
- ✓ Verifique la validez de la curva existente mediante el análisis de un patrón de concentración conocida, preferiblemente, cercano al punto medio de la curva. Si el resultado es coincidente  $\pm 10\%$ , se considera que la curva es válida y se procede a preparar y leer las muestras. En caso negativo, repetir el patrón. Si el problema persiste, construir una nueva curva de calibración.



#### Determinación de HCT en las muestras:

- ✓ Trasfiera cuidadosamente el extracto obtenido a la celda de cuarzo previamente limpia y seca, dejando un espacio libre de llenado para evitar derrames, cubra la celda con la tapa de teflón.
- ✓ Realice un Background o blanco del disolvente previo a las lecturas.
- ✓ Lea las muestras en el intervalo de trabajo de 3200 a 2700  $\text{cm}^{-1}$ , registrando la absorbancia a 2925  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde al máximo de la banda (CH-) de hidrocarburos.
- ✓ Si la concentración de la muestra resulta  $> 200 \text{ mg/L}$ , analizar dos diluciones diferentes y aceptar los resultados si el coeficiente de variación es  $\leq 10\%$ .

Para muestras cuyo contenido se sospeche que sobrepasa el valor máximo de la curva de calibración, puede emplearse como alternativa, una curva de calibración que abarque un intervalo de concentraciones más altas, a fin de evitar diluciones. La construcción de dicha curva, se hará como se indica en esta instrucción.

La ecuación (1) es la fórmula general para calcular los Hidrocarburos Totales:

$$\text{HCT} = \frac{a \times 0.05 \times \text{Fd}}{V} \quad (1)$$

Donde: HCT= mg/L de Hidrocarburos Totales en la muestra; a= lectura en mg/L de HCT en el extracto determinado a partir de la curva de calibración, V= volumen en L de muestra extraída y Fd= factor de dilución (en caso necesario). El resultado se obtendrá de la fórmula general, después de haber obtenido la lectura de la muestra a partir de la curva de calibración y se expresará con dos cifras decimales. Se deben consultar los datos de la curva vigente para informar aquellos resultados que resulten menores al límite de detección. Con cada lote de muestras, analizar una muestra control.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De acuerdo con los protocolos de verificación se evaluaron los siguientes parámetros: límite de detección, precisión y exactitud [10]; [11]. A continuación se exponen e interpretan los resultados obtenidos en los ensayos de verificación del método, este fue acreditado en 2009 por el Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales IDEAM, con base a resultados experimentales, a continuación se exponen los resultados obtenidos en el período 2010-2012. Siguiendo el procedimiento de análisis referenciado y con el equipamiento disponible en el laboratorio. Los resultados descritos se obtuvieron con muestras de aguas residuales, así como muestras certificadas comerciales y las empleadas en las pruebas de desempeño del IDEAM.

#### Exactitud

Pruebas de evaluación de desempeño con resultados satisfactorios. En la Tabla 1 se hace e ilustra el análisis de muestras certificadas (QCI).

Tabla 1. Datos de exactitud

mg/L HCT	n	Zscore promedio (intervalo)
84	7	-0.11 (-0.39/0.05)
68	11	0.33 (-0.41/0.67)
38	11	0.28 (-0.48/1.00)

Fuente: elaboración propia



Otra variable obtenida y válida para determinar la exactitud es la recuperación de del analito añadido con valores conocidos de concentración [10]; [11], los resultados obtenidos para tal fin y con la variable del diferente tipo de aceite o grasa utilizada, para 35 ensayos con concentraciones añadidas entre 3.4 y 106 mg/L, la recuperación estuvo entre 85 y 113% con un valor promedio de 99%. Porcentajes de recuperación promedio fueron altos debido a la viscosidad de estos, lo cual permite retener con más facilidad mayor cantidad de grasas y aceites e hidrocarburos.

### *Precisión*

En la Tabla 2, se muestra como fue evaluada la precisión en forma de reproducibilidad interna [12]; [13], con muestras certificadas (IDEAM y QCI) analizadas, muestras certificadas analizadas por el mismo analista entre 7 y 11 veces, incluidas fechas diferentes.

*Tabla 2. Reproducibilidad interna*

<b>Tipo de muestra</b>	<b>CV % promedio/intervalo</b>	<b>muestras</b>
IDEAM	1.5-3.0	3
QCI	2.9-8.3	3

Fuente: elaboración propia

Y se considera satisfactoria pues incluso la reproducibilidad interna con base a los contenidos de HCT y la tabla de Horwitz, puede considerarse satisfactoria [13].

### *Concentración mínima a reportar*

Dado que; la legislación para agua potable no establece un límite máximo permisible para hidrocarburos totales y el límite de detección con hexano limpio es de 1.1 y el de cuantificación de 3.4 mg/L, La concentración mínima a reportar, se establece en 3.4 mg/L.

## CONCLUSIONES

De forma detallada, las conclusiones que se extraen del presente estudio, se pueden puntualizar de la siguiente manera. El método estandarizado se fundamenta en aprovechar las potencialidades de la espectroscopia infrarroja y la extracción líquido-líquido. Esta combinación proporciona una técnica fiable y rápida. El procedimiento propuesto presenta adecuadas características de desempeño, por lo que puede definirse como un método preciso (coeficientes de variación <10%), veraz (no presenta sesgo significativo), con un adecuado intervalo de concentración y un límite de detección relativamente bajo (3.4 mg/L). Estas características permiten que el mismo se ajuste al propósito para el cual fue diseñado, que consiste en la determinación de hidrocarburos totales en muestras de aguas de diferente procedencia. De acuerdo con los resultados obtenidos el método se ajusta al uso propuesto y es adecuado para ser aplicado en las condiciones particulares del laboratorio de calidad de aguas, de la empresa aguas de Cartagena SA ESP, además se vuelve un método de referencia para otros laboratorios que deseen aplicarlo, ya que pueden reportar resultados correctos y confiables, además de ser una guía a nivel internacional.

## REFERENCIAS

- [1] San Sebastián, M.; Armstrong, B.; & Stephens, C. 2001. La salud de mujeres cerca de pozos y estaciones de petróleo en Ecuador. Revista Panamericana de Salud Pública, Vol. 9, Núm. 6, pp. 375-385.
- [2] Quintero, L.; Rendón, E.; Agudelo, Y.; Quintana, S.; & Osorio, A. 2010. Determinación de indicadores para la calidad de agua, sedimentos y suelos, marinos y costeros en puertos colombianos. Revista Gestión y Ambiente, Vol. 13, Núm. 3, pp. 51-64.
- [3] Bonert, C.; Pinto, L.; & Estrada, R. 2005. Cuantificación de contaminantes orgánicos (hidrocarburos e hidrocarburos clorados) en muestras de agua y sedimentos, en torno a la isla de Pascua. Revista Ciencia y Tecnología del Mar, Vol. 28, Núm. 1, pp. 121-124.
- [4] Gonzalez, Y.; Rincon, N.; Lopez, F.; & Diaz, A. 2007. Organic matter removal from the petroleum effluents by a sequencing batch reactor (SBR). Revista Técnica de la Universidad del Zulia, Vol. 30, Núm. Especial, pp. 82-89.
- [5] Santa, J.; Serrano, M.; & Stashenko, E. 2002. Análisis comparativo de diferentes métodos de extracción de hidrocarburos presentes en aguas residuales industriales. Revista Ciencia Tecnología y Futuro, Vol. 2, Núm. 3, pp. 49-60.



- [6] Díaz, N.; Alfaro, J.; & Garza, H. 2001. Método analítico para detectar hidrocarburos aromáticos policíclicos en agua potable. Revista Ciencia UANL, Vol. 4, Núm. 4, pp.420-425.
- [7] Bonert, C.; Pinto, L.; & Estrada, R. 2006. Determinación de hidrocarburos en muestras de agua y sedimentos alrededor de la isla Robinson Crusoe. Revista Ciencia y Tecnología del Mar, Vol. 29, Núm. 2, pp. 23-26.
- [8] Araujo, I.; Gómez, A.; Barrera, M.; Angulo, N.; Morillo, G.; Cárdenas, C.; & Herrera, L. 2008. Surfactantes biológicos en la biorremediación de aguas contaminadas con crudo liviano. Revista Interciencia, Vol. 33, Núm. 4, pp. 245-250.
- [9] APHA-AWWA-WEF (2012) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22th Edition. 5-41 y 5-44, métodos 5520 C & F.
- [10] Cortés, C. y García, R. 2009. Validación con base en los criterios de aplicación de la Norma NMX-EC-17025-IMNC-2006 en mediciones químicas y físicas. Entidad Mexicana de Acreditación. México, DF.
- [11] Cortés, C. 2010. Validación de métodos. Docto. No. MP-CA005-02 Entidad Mexicana de Acreditación (EMA). México.
- [12] Velázquez, M.; Pimentel, J.; & Ortega, M. 2011. Estudio de la distribución de boro en fuentes de agua de la cuenca del río Duero, México, utilizando análisis estadístico multivariado. Revista Internacional de Contaminación Ambiental, Vol. 27, Núm. 1, pp. 9-30.
- [13] Ríos, F.; Maroto, A.; & Bosque, R. 2001. La Validación de Métodos Analíticos. Rev. Tec. Lab. (Cuba). Vol. 22, Núm. 252, pp.12-17.