



PROYECTO DE NORMA MEXICANA

PROY-NMX-AA-131 / 1-SCFI-2008

**ANÁLISIS DE AGUA – DETERMINACIÓN DE METALES
POR ESPECTROSCOPÍA DE EMISIÓN ATÓMICA DE
PLASMA POR ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP), EN
AGUAS NATURALES, POTABLES Y RESIDUALES –
MÉTODO DE PRUEBA. (AMBAS PARTES CANCELAN AL
PROY-NMX-AA-131-SCFI-2006)**

**WATER ANALYSIS – DETERMINATION OF METALS BY
INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY (ICP-
MS) IN NATURAL, POTABLE AND WASTEWATERS – TEST
METHOD.**

PARTE 1.

**APLICACIÓN DE LA ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON
PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE (ICP-MS).
CRITERIOS GENERALES**

**APPLICATION OF INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS
SPECTROMETRY (ICP-MS). GENERAL GUIDELINES.**



PREFACIO

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

- ANÁLISIS DE AGUA, S.A. DE C.V.
- ARVA, LABORATORIO DE ANÁLISIS INDUSTRIALES, S.A. DE C.V.
- ATLATEC, S.A. DE C.V.
- CIATEC, A.C.
- CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN ELECTROQUÍMICA, S.C.
- COMISIÓN DEL AGUA DEL ESTADO DE MÉXICO.
- COMISIÓN NACIONAL DEL AGUA.
- CONTROL QUÍMICO NOVAMANN INTERNACIONAL, S.A. DE C.V.
- ECCACIV, S. A. DE C. V.
- ENTIDAD MEXICANA DE ACREDITACIÓN, A.C.
- FASIQ INTERNACIONAL, S.A. DE C.V.
- GRUPO ECOTEC, S.A. DE C.V.



- HACH COMPANY.
- INDEX-LAB, Q.F.B. MARTHA ELENA IZAGUIRRE VILLANUEVA.
- INTEMA, S.A. DE C.V.
- INSTITUTO DE ESTUDIOS SUPERIORES DE TAMAULIPAS, A.C.
Centro de Investigación y Tecnología en Saneamiento Ambiental
(CITSA)
- INSTITUTO NACIONAL DE ECOLOGÍA
CENICA
- INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
- INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO
- INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA
- LABORATORIO DE CALIDAD QUÍMICA VERACRUZANA, S.C.
- LABORATORIO DE QUIMICA DEL MEDIO E INDUSTRIAL, S.A. DE C.V.
- LABORATORIO IDECA, S.A. DE C.V.
- LABORATORIO FERMI, S.A. DE C.V.



- LABORATORIO QUIMICO INDUSTRIAL.
- LABORATORIOS ABC QUIMICA, INVESTIGACION Y ANALISIS, S.A. DE C.V
- MERCURY LAB, S.A. DE C.V.
- MÓNICA OROZCO MÁRQUEZ
- PERKIN ELMER DE MEXICO, S.A.
- PEMEX PETROQUÍMICA COMPLEJO PETROQUÍMICO CANGREJERA.
- PEMEX PETROQUÍMICA COMPLEJO PETROQUÍMICO MORELOS.
- PEMEX PETROQUÍMICA COMPLEJO PETROQUÍMICO PAJARITOS.
- PROTECCIÓN AMBIENTAL Y ECOLOGÍA, S.A. DE C.V.
- PROYECTOS Y ESTUDIOS SOBRE CONTAMINACIÓN INDUSTRIAL, S.A. DE C.V.
- CÉSAR CLEMENTE ALVARADO GARCÍA / SERVICIOS AMBIENTALES.
- SERVICIOS DE AGUA Y DRENAJE DE MONTERREY, S.A. DE C.V.
- SERVICIOS DE INGENIERIA Y CONSULTORIA AMBIENTAL.



- SISTEMA DE AGUAS DE LA CIUDAD DE MÉXICO DEL GOBIERNO DEL DISTRITO FEDERAL.
- UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA.
- UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
Facultad de Química
Instituto de Biología
Instituto de Ingeniería

ÍNDICE DEL CONTENIDO

Número del capítulo	Página
0	INTRODUCCIÓN 1
1	OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACIÓN 2
2	FUNDAMENTO 2
3	REFERENCIAS 3
4	DEFINICIONES 4
5	EQUIPO 9
6	INTERFERENCIAS 25
7	AJUSTE DEL EQUIPO 37
8	ETAPAS PREPARATORIAS 41
9	PROCEDIMIENTO 52
10	VIGENCIA 56
11	BIBLIOGRAFÍA 56
12	CONCORDANCIA CON NORMAS INTERNACIONALES 57
	APÉNDICE INFORMATIVO 58



PROYECTO DE NORMA MEXICANA

PROY-NMX-AA-131 / 1-SCFI-2008

**ANÁLISIS DE AGUA – DETERMINACIÓN DE METALES
POR ESPECTROSCOPÍA DE EMISIÓN ATÓMICA DE
PLASMA POR ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP), EN
AGUAS NATURALES, POTABLES Y RESIDUALES –
MÉTODO DE PRUEBA. (AMBAS PARTES CANCELAN AL
PROY-NMX-AA-131-SCFI-2006)**

**WATER ANALYSIS – DETERMINATION OF METALS BY
INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY (ICP-
MS) IN NATURAL, POTABLE AND WASTEWATERS – TEST
METHOD.**

PARTE 1

**APLICACIÓN DE LA ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON
PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE (ICP-MS).
CRITERIOS GENERALES**

**APPLICATION OF INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS
SPECTROMETRY (ICP-MS). GENERAL GUIDELINES.**

0 INTRODUCCIÓN

El PROY-NMX-AA-131-SCFI-2005 fue publicado el día 30 de noviembre de 2005 en el Diario Oficial de la Federación para consulta pública. En el año 2008 el Comité Técnico de Normalización Nacional de Medio Ambiente y Recursos Naturales decidió volver a publicarlo, dado que cambió sustancialmente su contenido inicial.

Este proyecto de norma mexicana está formado por 2 partes.

1 OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACIÓN

Este PROY-NMX-AA-131/1-SCFI-2008 especifica los principios de la espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) y proporciona directrices generales para el empleo de esta técnica en la determinación de elementos en agua. Por regla general, la medición se efectúa en el agua, pero también pueden introducirse gases, vapores o materia particulada fina. Esta norma mexicana se aplica al empleo de la técnica ICP-MS para el análisis del agua.

La determinación final de los elementos está descrita en una norma internacional distinta para cada serie de elementos y de matrices. Las partes individuales de esta norma mexicana refieren al lector a estas líneas directrices sobre los principios básicos en lo que respecta a los fundamentos del método y la configuración instrumental.

2 FUNDAMENTO

Las iniciales ICP-MS significan o representan a la "espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente". En este contexto, un plasma es una pequeña nube de gas argón caliente (6 000 K a 10 000 K) y parcialmente ionizado (aproximadamente un 1%). Los plasmas fríos tienen temperaturas de solamente 2 500 K aproximadamente. El plasma está confinado por un campo de radiofrecuencia. La muestra se introduce en el plasma en forma de un aerosol. Las muestras líquidas son transformadas en un aerosol por medio de un nebulizador. En el plasma, se evapora el disolvente de la muestra y los compuestos presentes se descomponen en sus átomos constituyentes (disociación, atomización). La mayor parte de los átomos del analito están casi completamente ionizados.

En el espectrómetro de masas se separan los iones y los elementos se identifican en función de su relación masa carga, m/z , mientras que la concentración del elemento es proporcional al número de iones.

El ICP-MS es una técnica relativa. El factor de proporcionalidad entre la respuesta y la concentración de analito está relacionado con el hecho de que únicamente una fracción de los átomos de analito que son aspirados alcanzan

el detector en forma de iones. El factor de proporcionalidad se determina a través de la medida de soluciones de calibrado (calibrado).

3 REFERENCIAS

Para la correcta aplicación esta norma mexicana, se debe consultar la siguientes normas vigentes:

ISO Guía 30 Términos y definiciones utilizados en relación con los materiales de referencia, o la NMX que la adopte.

ISO Guía 32 Calibrado en química analítica y uso de materiales de referencia certificados, o la NMX que la adopte.

ISO Guía 33 Utilización de los materiales de referencia certificados, o la NMX que la adopte.

ISO 3534-1 Estadística. Vocabulario y símbolos. Parte 1: Probabilidad y términos estadísticos generales, o la NMX que la adopte.

ISO 3696:1987 Agua para uso en análisis de laboratorio. Especificación y métodos de ensayo, o la NMX que la adopte.

ISO 5725-1 Exactitud (veracidad y precisión) de métodos de medida y resultados. Parte 1: Principios generales y definiciones, o la NMX que la adopte.

ISO 5725-2 Exactitud (veracidad y precisión) de métodos de medida y resultados. Parte 2: Método básico para la determinación de la repetibilidad y reproducibilidad de un método de medida normalizado, o la NMX que la adopte.

ISO 6206 Agente de superficie. Vocabulario referente a la toma de muestra, o la NMX que la adopte.

ISO 6955 Métodos analíticos espectroscópicos. Emisión de llama, absorción atómica y fluorescencia. Vocabulario, o la NMX que la adopte.



4 DEFINICIONES

Para efectos de esta norma mexicana, se establecen las siguientes definiciones:

4.1 Exactitud:

Grado de acuerdo entre un resultado de ensayo y el valor de referencia aceptado.

NOTA: El término exactitud, aplicado a un conjunto de valores observados, describe una combinación de componentes de error aleatorio y un error sistemático común. La exactitud engloba precisión y veracidad.

4.2 Analito:

Elemento(s) a determinar.

4.3 Solución de calibrado de blanco:

Solución preparada del mismo modo que la solución de calibrado, pero excluyendo el analito.

4.4 Solución de calibrado:

Solución empleada para calibrar el instrumento, que se prepara a partir de una o más soluciones madre o a partir de un patrón certificado.

4.5 Solución de comprobación de calibrado:

Solución de composición conocida, comprendida dentro del rango de las soluciones de calibrado, aunque preparada independientemente.

4.6 Determinación:

Proceso completo desde la preparación de la solución de la muestra de ensayo hasta el cálculo del resultado final, incluyendo la medición.

4.7 Muestra de laboratorio:

Muestra enviada al laboratorio para su análisis.

4.8 Linealidad:

Relación lineal entre el resultado (medio) de la medición (señal) y la cantidad (concentración) del compuesto a determinar.

4.9 Solución de verificación de linealidad:

Solución con una concentración conocida de los componentes de la matriz en relación con las soluciones de calibrado, pero cuya concentración de analito es la mitad del valor de la solución de calibrado más concentrada.

4.10 Límite de detección instrumental, L_{DI} :

Mínimo valor de concentración que puede detectarse con una probabilidad estadística definida empleando un instrumento exento de contaminación y una solución de calibrado de blanco.

4.11 Resultado medio:

Valor medio de n resultados expresado como intensidad (relación) o como concentración másica (ρ).

NOTA: La concentración másica se expresa en unidades de miligramos por litro.

4.12 Límite de detección del método, L_{DM} :

Mínimo valor de concentración que puede detectarse por un método analítico específico con una probabilidad estadística definida.

4.13 Intensidad neta, I :

Señal obtenida tras la corrección de las interferencias de los iones (poli)atómicos empleando una ecuación elemental.

4.14 Relación de intensidad neta, I_R :

Intensidad neta dividida por la señal de un elemento de referencia.

4.15 Solución de optimización:

Solución que sirve para el calibrado de masas y para la optimización de las condiciones de los aparatos.

EJEMPLO: Ajuste de la sensibilidad máxima para un mínimo grado de formación de óxidos y de iones con doble carga.

4.16 Precisión:

Grado de acuerdo entre resultados de ensayo independientes obtenidos en condiciones estipuladas.

NOTA: La precisión depende únicamente de la distribución de los errores aleatorios y no guarda relación alguna con el valor verdadero o el valor especificado.

4.17 Producto químico puro:

Producto químico del mayor grado de pureza disponible, con una estequiometría conocida y cuyo contenido en analito y otros contaminantes resulta conveniente conocer con un cierto grado de certeza establecido.

4.18 Intensidad bruta, I_{bruta}



Señal obtenida, sin corregir.

4.19 Solución de blanco de reactivos:

Solución preparada añadiendo al disolvente las mismas cantidades de reactivos que las añadidas a la solución de la muestra de ensayo y con el mismo volumen final.

4.20 Reproducibilidad, R:

Precisión en condiciones de reproducibilidad.

4.21 Condiciones de reproducibilidad:

Condiciones en las cuales se obtienen resultados de ensayo, con el mismo método, sobre elementos de ensayo idénticos, en distintos laboratorios, con distintos operadores y empleando equipos diferentes.

4.22 Desviación típica de reproducibilidad:

Desviación típica de los resultados del ensayo obtenida en condiciones de reproducibilidad.

4.23 Límite de reproducibilidad:

Valor menor que o igual al cual se espera que esté la diferencia absoluta entre dos resultados individuales de ensayo, obtenidos en condiciones de reproducibilidad, generalmente con una probabilidad del 95%.

4.24 Repetibilidad, r:

Precisión en condiciones de repetibilidad.

4.25 Condiciones de repetibilidad:



Condiciones en las cuales se obtienen resultados de ensayo independientes, con el mismo método, sobre elementos de ensayo idénticos, en el mismo laboratorio, por el mismo operador, con el mismo equipo en un corto intervalo de tiempo.

4.26 Desviación de repetibilidad:

Desviación típica de los resultados del ensayo obtenida en condiciones de repetibilidad.

4.27 Límite de repetibilidad:

Valor menor o igual al cual se espera que esté la diferencia absoluta entre dos resultados individuales de ensayo, obtenidos en condiciones de repetibilidad, generalmente con una probabilidad del 95%.

4.28 Resultado:

Resultado de una medición.

NOTA: El resultado se calcula generalmente en concentración másica (ρ) y se expresa en miligramos por litro.

4.29 Sensibilidad, S:

Relación entre la variación de la magnitud de la señal (dI) y la variación correspondiente en la concentración del analito (dC), expresada por la ecuación:

$$S = \frac{dI}{dC}$$

4.30 Solución madre:

Solución con concentración(es) de analito(s) exactamente conocida(s), preparada a partir de "productos químicos puros".

NOTA: Las soluciones madre son materiales de referencia en el sentido de la Guía ISO 30.

4.31 Muestra de ensayo:

Muestra preparada a partir de la muestra de laboratorio, por ejemplo por molido u homogenización.

4.32 Solución de muestra de ensayo:

Solución preparada con la fracción (porción de ensayo) de la muestra de ensayo, siguiendo las especificaciones apropiadas, de modo que pueda ser utilizada para la medición prevista.

4.33 Veracidad, sesgo:

Grado de acuerdo entre el valor medio obtenido a partir de una serie grande de resultados de ensayos y un valor de referencia aceptado.

NOTA: La medida de la veracidad se expresa generalmente en términos de sesgo, que es igual a la suma de los componentes del error sistemático.

4.34 Incertidumbre de la medida:

Parámetro que, asociado a los resultados de una medición, caracteriza la dispersión de los valores que podría ser razonablemente atribuido a la concentración del analito.

5 EQUIPO

5.1 GENERALIDADES

En la figura 1 se describen, de forma esquemática, los componentes principales del equipo ICP espectrómetro de masas

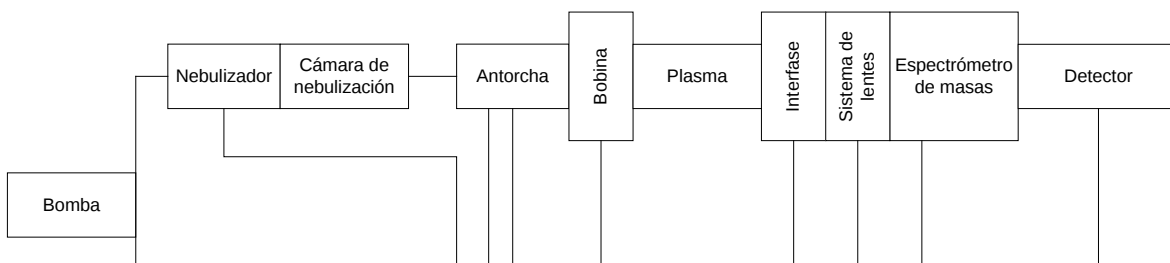


Figura 1 – Esquemas de un equipo de ICP espectrómetro de masas

5.2 INTRODUCCIÓN DE LA MUESTRA

5.2.1 Generalidades

Para la introducción de las soluciones a medir en el plasma, se emplean generalmente una bomba peristáltica, un nebulizador y una cámara de nebulización. La bomba peristáltica regula el caudal de solución inyectado en el nebulizador. En éste, la solución se transforma en un aerosol por medio de un flujo de gas (argón), excepto cuando se utiliza un nebulizador ultrasónico; véase el apartado 5.2.3. Las gotas más grandes son eliminadas del aerosol en la cámara de nebulización por colisión con las paredes u otras partes de la cámara y son purgadas en forma líquida. A continuación, el aerosol resultante es transferido al plasma a través del tubo inyector de la antorcha (véase el apartado 5.3) con ayuda del gas de nebulización (gas de introducción de la muestra).

El sistema de introducción de muestra se diseña de modo que:

- a) la masa media por gota de aerosol sea lo más baja posible;
- b) la masa de aerosol transportada hacia el plasma en cada periodo de tiempo sea lo más constante posible;
- c) la distribución de tamaño de las gotas y la masa añadida de aerosol en cada periodo de tiempo sean, en la medida de lo posible, independientes de la solución a medir (efecto de matriz, véase el apartado 6.3);
- d) el tiempo que tarda en estabilizarse el aerosol tras la introducción de una solución sea lo más corto posible;
- e) los componentes del sistema en contacto con la muestra o el aerosol no sufran corrosión, degradación o contaminación por parte de la solución;
- f) la contaminación cruzada de una muestra sobre las siguientes sea mínima.

Los componentes del sistema de introducción de muestra deben ser resistentes a las sustancias corrosivas susceptibles de estar presentes en las soluciones, tales como los ácidos fuertes. El material empleado en el tubo de la bomba

debe ser resistente a la disolución y al ataque químico de la solución a nebulizar. Los componentes que entran en contacto de la solución generalmente están fabricados en plásticos especiales. Debe evitarse el uso de vidrio o de cuarzo si se va a nebulizar ácido fluorhídrico. En esos casos, el nebulizador, la cámara de nebulización y el tubo del inyector de la antorcha deben estar fabricados en materiales inertes apropiados.

Los distintos componentes del sistema de introducción de muestras se examinan a continuación, en lo que respecta a los requerimientos mencionados y se comparan también algunos ejemplos.

5.2.2 Bomba de muestra

El empleo de una bomba peristáltica para la introducción de solución en el nebulizador no es necesario para algunos nebulizadores (véase el apartado 5.2.3) pero resulta deseable en la mayoría de los casos, a fin de hacer la alimentación de solución menos dependiente de la composición de la misma. Todos los instrumentos modernos incorporan una bomba de muestreo.

Resulta aconsejable usar una bomba peristáltica que tenga el mayor número de rodillos posible y una velocidad también lo mayor posible para evitar los pulsos o sobrepresiones más importantes en el suministro de la solución. Por regla general, la cantidad de solución bombeada oscila generalmente entre 0,1 ml y 1,5 ml por minuto.

5.2.3 Nebulizador

Los nebulizadores más comunes son el nebulizador concéntrico [por ejemplo Meinhard¹], el nebulizador de flujo cruzado, el nebulizador de ranura en V ("V-groove") y el nebulizador ultrasónico (USN). El primero es auto aspirante y el segundo puede serlo; estos nebulizadores pueden emplearse sin bomba (pero con frecuencia también la usan). Los nebulizadores (excepto USN) pueden ser de vidrio o de plástico duro e inerte.

¹ El nebulizador de Meinhard es un ejemplo de un producto adecuado disponible comercialmente. Esta información se indica para conveniencia de los usuarios de esta parte de Norma ISO 17294 y en modo alguno significa que ISO apruebe o recomiende el empleo exclusivo de este producto.

El nebulizador concéntrico consta de dos tubos concéntricos, de los cuales el más externo tiene un estrechamiento en su extremo. La solución fluye a través del tubo central y el gas de nebulización (véase el apartado 5.4) pasa entre los dos tubos creando una zona de baja presión alrededor del extremo del tubo central y descompone la solución en pequeñas gotitas (el aerosol). Este nebulizador funciona mejor con soluciones con un bajo contenido en sales disueltas, aunque ciertos modelos son menos sensibles a cantidades importantes de sales disueltas en la solución a nebulizar.

El nebulizador de flujo cruzado consta de dos tubos capilares montados en ángulo recto, uno de los cuales se emplea para la alimentación de solución y el otro para el gas de nebulización. Dependiendo de la distancia entre las aperturas de los tubos capilares y de su diámetro, estos nebulizadores pueden ser auto-aspirantes. Las posibilidades de atascamiento disminuyen lógicamente para diámetros grandes, pero es preciso emplear una bomba para la alimentación de solución.

En el nebulizador V-groove, la solución fluye a través de una ranura vertical en V hasta la apertura de salida del gas de nebulización. La solución es nebulizada por la elevada velocidad lineal de este gas en la apertura de salida de diámetro muy pequeño. Estos nebulizadores se han desarrollado para soluciones con una elevada concentración de materia disuelta y/o con partículas en suspensión, aunque también se emplean con éxito para soluciones homogéneas y/o diluidas. Nebulizadores similares son el de Burgener²) y el nebulizador de cono ("cone-spray"), con formas externas similares a la de los nebulizadores concéntricos. Con estos nebulizadores la solución fluye hasta una zona de forma cónica en la punta del nebulizador en lugar de una ranura en V y pasa sobre la apertura de salida del gas de nebulización.

En los nebulizadores ultrasónicos, la solución se bombea a través de un tubo que se termina cerca de la placa del transductor que vibra a una frecuencia ultrasónica. La cantidad de aerosol producido (la eficiencia) es típicamente del 10% al 20% de la cantidad de solución bombeada. Es tan grande que el aerosol ha de ser desecado (desolvatado) antes de poder ser introducido en el plasma que, de otro modo, se apagaría. El aerosol es transportado al plasma por medio del gas de nebulización. Entre los inconvenientes de los nebulizadores ultrasónicos destaca su gran susceptibilidad a los efectos de

² El nebulizador de Burgener es un ejemplo de un producto adecuado disponible comercialmente. Esta información se indica para conveniencia de los usuarios de esta parte de Norma ISO 17294 y en modo alguno significa que ISO apruebe o recomiende el empleo exclusivo de este producto

matriz, su baja tolerancia a elevados contenidos de sólidos disueltos y la necesidad de emplear un tiempo de limpieza prolongado.

Para los otros nebulizadores descritos anteriormente, la eficiencia no representa generalmente más que un pequeño porcentaje. Aumenta inversamente al disminuir el caudal de solución introducido. Los micronebulizadores concéntricos, de diseño especial, fabricados en un plástico duro especial, permiten caudales de solución del 10 $\mu\text{l}/\text{min}$ a 100 $\mu\text{l}/\text{min}$ y eficiencias próximas al 100%. Estos micronebulizadores concéntricos, dan una precisión generalmente muy buena (poca desviación típica relativa de la señal) y pueden también combinarse con un sistema de desolvatación de membrana [véase el punto a) del apartado 6.2.1].

Pueden emplearse varios otros tipos de nebulizadores para aplicaciones específicas.

5.2.4 Cámara de nebulización

En la cámara de nebulización [por ejemplo de tipo Scott (tubos concéntricos dobles), ciclónica o de bola de impacto], las gotas más grandes de aerosol son purgadas en forma líquida. Para crear y mantener una sobre presión en la cámara, el líquido debe eliminarse a través de un tubo de drenaje sellado, utilizando presión hidrostática o mediante bombeo. El líquido debe eliminarse de manera regular a fin de evitar variaciones de presión dentro de la cámara susceptibles de provocar variaciones en la señal.

Al enfriar la cámara de nebulización hasta una temperatura de 2° C a 5° C, el vapor de agua formado en el curso del proceso de nebulización se condensa, reduciéndose así el contenido en agua del plasma. De este modo, disminuye la formación de iones poliatómicos (óxidos) interferentes; véase en el apartado 6.2.2.

5.2.5 Otros sistemas

Hay otros tipos de sistemas de introducción para aplicaciones determinadas. Éstos incluyen la ablación por láser o por chispa de una muestra sólida, la evaporación de la solución por medio de una cámara de grafito o un filamento metálico, la introducción de un gas o del analito en forma gaseosa (como en la técnica de generación de hidruros), sistemas para la introducción directa de materia sólida en el plasma (por ejemplo, en forma de una suspensión o un

polvo finamente dispersado en un disolvente) y la introducción en el plasma directamente con una varilla de grafito.

En el nebulizador de inyección directa (DIN), un micronebulizador neumático concéntrico está colocado dentro de la antorcha en lugar del tubo interno (inyector; véase el apartado 5.3). Tiene una eficiencia de introducción de muestra de casi el 100% con una velocidad de incorporación de muestra típicamente de 10 $\mu\text{l}/\text{min}$. Un sistema DIN puede utilizarse para las técnicas que dan lugar a señales transitorias (por ejemplo, el acoplamiento con sistemas de inyección de flujo o cromatógrafo) y para minimizar los efectos de memoria, por ejemplo, del boro, molibdeno y mercurio.

Este tipo de sistemas no se abordan en este documento.

5.3 ANTORCHA Y PLASMA

La antorcha está constituida por tres tubos concéntricos y puede estar diseñado como una única unidad o formada por varios componentes independientes. El material que se emplea generalmente es el cuarzo. Algunas veces el tubo más interno (el de introducción de muestra o tubo inyector) está fabricado en material inerte, por ejemplo, óxido de aluminio. Usualmente termina de 4 mm a 5 mm antes de la primera espiral de la bobina. El aerosol producido en el sistema de introducción de muestra fluye hacia el tubo de introducción de muestra transportado por un flujo de gas argón (gas de nebulización) a un caudal de 0,5 l/min a 1,5 l/min aproximadamente.

El gas auxiliar fluye entre el tubo de introducción de muestra y el tubo del medio, a un flujo de 1 l/min a 3 l/min. El hecho de emplear o no un gas auxiliar depende del tipo de dispositivo, del disolvente empleado, de la concentración salina, etc. La función del gas auxiliar es aumentar la separación del plasma y la antorcha reduciéndose así la temperatura en el extremo del inyector (y del tubo intermedio). Esto evitará el depósito de sales disueltas o la acumulación de carbono (en caso de nebulización de disolventes orgánicos) en el tubo del inyector.

El gas de plasma circula entre el tubo intermedio y el tubo exterior con un caudal de 12 l/min a 20 l/min. Su función es mantener el plasma y enfriar el tubo exterior de la antorcha.

Alrededor del extremo de la antorcha está situada una bobina refrigerada con agua o con argón, con un total de dos a cinco espiras. Una corriente de alta

frecuencia atraviesa la bobina y provoca la excitación del plasma (véase el apartado 5.5).

La antorcha generalmente va colocada en un compartimento metálico independiente. Dicho compartimento debe estar conectado a un sistema de extracción como consecuencia de la generación de calor y de gases nocivos (incluido el ozono). El metal del compartimento protege a los usuarios y al propio instrumento (electrónica) frente a la radiación de alta frecuencia que se libera en la bobina, así como de la radiación ultravioleta emitida por el plasma. Una ventana especial cubierta con un cristal ahumado para proteger los ojos del observador de la intensa emisión de radiación del plasma permite la observación visual de éste.

Puede colocarse una pantalla metálica con conexión a tierra (antorcha aterrizada) entre la bobina y la antorcha para reducir los niveles de iones poliatómicos ligados al argón (véase el apartado 6.2) que interfieren en particular en la determinación de K, Ca y Fe. Pueden emplearse también condiciones de plasma frío (potencia de plasma relativamente baja y un caudal elevado de gas de nebulización) para optimizar esta reducción.

5.4 GASES Y CONTROL DE GASES

Prácticamente todos los instrumentos emplean argón como gas de nebulización (gas de introducción de muestra), gas auxiliar y gas de plasma. Resulta preferible el argón con una pureza superior al 99,995%. Pueden añadirse cantidades exactas de oxígeno al gas de nebulización para evitar depósitos de carbón en el cono de muestreo cuando se analizan soluciones preparadas con disolventes orgánicos. La adición de cantidades excesivas de oxígeno lleva a la destrucción del cono de muestreo (véase también el apartado 5.6). Las mezclas de argón e hidrógeno o nitrógeno pueden mejorar la sensibilidad para ciertos elementos y/o reducir la formación de iones poliatómicos interferentes (véase el apartado 6.2).

El caudal de los distintos gases debe ser estable. Esto es de aplicación en particular al gas de nebulización. Se obtienen mejores resultados con un controlador de flujo másico que garantizan la estabilidad del caudal de un gas casi independientemente de la temperatura y de la presión inicial.

5.5 GENERADOR

El generador suministra una corriente alterna con una frecuencia entre 27 MHz y 40 MHz y una potencia entre 0,6 kW y 2 kW que mantiene el plasma. Por regla general, se emplean generadores de estado sólido. Hay dos tipos de generadores disponibles: regidos por cuarzo y los de oscilación libre.

Los generadores regidos por cuarzo están diseñados para controlar tanto la potencia como la frecuencia del campo magnético. Tanto la potencia suministrada como la potencia no absorbida por el plasma (potencia reflejada) deben ser muy constantes y variar lo menos posible con la composición de la solución. La potencia reflejada debería ser baja (preferiblemente < 10 W).

Los generadores de oscilación libre, también denominados no comandados, son de diseño más simple y controlan básicamente la potencia suministrada a la antorcha (potencia "directa"). Pueden producirse pequeñas variaciones en la frecuencia en estos tipos de generadores.

5.6 TRANSFERENCIA DE IONES AL ESPECTRÓMETRO DE MASAS

Los iones son transferidos desde el plasma al espectrómetro de masas (véase el apartado 5.7) a través de la interfase. La interfase consta de dos conos refrigerados con agua, un cono de muestreo y un cono de restricción, separados por un sistema mantenido a vacío por bombeo, la cámara de expansión. Durante la medida, la presión se mantiene en la cámara de expansión en un valor entre 102 Pa y 103 Pa. En el centro de los conos se encuentra un orificio con un diámetro de (0,3 a 1) mm, siendo el orificio del cono de restricción generalmente más pequeño que el del cono de muestreo. Por regla general, los conos están fabricados en níquel. El centro de los conos puede tener distintas formas.

El gas que contiene los iones es muestreado desde la parte central o canal del plasma, a través del orificio del cono de muestreo hacia la cámara de expansión, en donde se forma un chorro supersónico. La parte central de este chorro pasa a través del orificio del cono de restricción aspirado por el vacío (de aproximadamente 10^{-2} Pa) del sistema de lentes.

Únicamente el 1 % aproximadamente del gas muestreado del plasma se transmite al sistema de lentes. Debido al breve tiempo de residencia en la cámara de expansión (unos pocos microsegundos), la composición del gas apenas se modifica.

Para la determinación de níquel a bajas concentraciones, existen conos que están fabricados (parcialmente) de platino. La aplicación de conos de platino resulta también preferible cuando se añade oxígeno al gas de nebulización, al aspirar disolventes orgánicos. En esta atmósfera reactiva, los conos de platino son más resistentes que los de níquel (véanse también los apartados 5.4 y 8.3).

Alrededor de los orificios de los conos se va formando un depósito compuesto por distintos constituyentes de las soluciones de medida y que puede interferir en el análisis; véanse el apartado 6.2 y el capítulo 7.

5.7 ESPECTRÓMETRO DE MASA

5.7.1 Generalidades

El espectrómetro de masas está compuesto de un sistema de lentes electrónicas, un analizador y un detector. En el sistema de lentes, los iones viajan desde la interfase y son dirigidos y enfocados hacia la entrada del analizador. En el analizador, los iones son separados en función de su relación masa a carga, m/z .

5.7.2 Sistemas de lentes

El espectrómetro de masas se compone de una lente iónica, por ejemplo, un cilindro o una placa metálica con un orificio, o de varias lentes iónicas montadas consecutivamente. Las lentes son sometidas a potenciales eléctricos, lo que resulta en la formación de un haz de iones dirigido hacia el analizador; véase también el apartado 7.2.5.6. Las partículas neutras no deseadas se eliminan por medio de bombas de vacío.

Los fotones, emitidos por el plasma además de los iones y las partículas neutras, entran en el sistema de lentes. Con el fin de minimizar el número de fotones que inciden sobre el detector, que produce un incremento en la señal de fondo y del ruido, se colocan una o más placas metálicas (interceptoras de fotones) sobre el eje central. Sin embargo, debido a la colisión de iones con los interceptores de fotones, se pierde una parte de los iones y los interceptores pueden contaminarse. En algunos sistemas, se aplica un potencial en el interceptor de fotones, de modo que los iones son repelidos y muy pocos quedan retenidos.

Ciertos espectrómetros de masa están contruidos de tal modo que no requieren interruptores de fotones. En dichos equipos, la trayectoria de los iones se desvía del camino de la de la luz, por ejemplo como consecuencia de una curvatura del ión en el sistema de lentes o en el analizador. Este último es el caso de los espectrómetros de masas de doble enfoque (véase el apartado 5.7.5).

5.7.3 Analizador

En la mayoría de los espectrómetros de masa con plasma acoplado inductivamente, la separación de los iones se consigue por medio de un analizador de cuadrupolo ubicado en un compartimento que se mantiene a un vacío constante ($< 2 \times 10^{-3}$ Pa).

Un analizador de masas de cuadrupolo consta de cuatro barras metálicas paralelas, de forma redonda o de hipérbola, de aproximadamente 20 cm de longitud sobre las cuales se aplica una corriente continua (DC) y potenciales de radiofrecuencia (RF). Los iones se introducen en la dirección del eje central al principio de las barras metálicas. Para una combinación determinada de potencial de corriente continua y amplitud de radiofrecuencia, únicamente iones con valores de m/z comprendidos en una determinada banda pueden recorrer toda la trayectoria de la longitud de las barras. Los iones cuya relación m/z sea inferior o superior son desviados, impactan con las barras y son neutralizados. El cuadrupolo actúa así como un filtro de masas.

Un espectrómetro de masas de cuadrupolo para la técnica ICP-MS resuelve solo una unidad de masa o un poco más. Generalmente, la resolución viene caracterizada por la anchura de pico al 5% de su altura Usualmente está ajustada a 0,7 uma (unidades de masa atómicas); véase también el apartado 7.2.4.

NOTA: En la Norma ISO 17294-2, la resolución se define como la anchura de pico al 10% de su altura. Ambas definiciones resultan correctas.

Una de las características de calidad más importantes de los analizadores de cuadrupolo es la sensibilidad de abundancia.

Si no existe más que un pico al valor $m/z = M$, y no hay ningún pico a $M-1$ ó $M+1$, la sensibilidad de abundancia se define entonces como la relación entre la señal que se observa en M y la señal observada en $M-1$ ó en $M+1$. La

sensibilidad de abundancia, por lo tanto, indica la capacidad de medir un pico pequeño que se encuentra próximo a otro mayor. Pueden conseguirse valores de sensibilidad de abundancia de 10^6 para las masas más bajas y de 10^8 para las masas más altas, aunque valores de 10^4 y 10^6 , respectivamente, son más comunes de encontrar en análisis de rutina. Algunas veces lo que se presenta es el valor inverso.

5.7.4 Detector

El sistema de detección usualmente consta de un electrodo (el dinodo de conversión), un multiplicador de electrones con dinodos discretos y de un preamplificador.

Bajo la influencia de un voltaje negativo, los iones que salen del analizador impactarán el dinodo de conversión, lo que resulta en una liberación de electrones. Estos electrones chocan con el primer dinodo del multiplicador de electrones y como consecuencia de ellos se libera una cantidad doble de electrones.

A continuación, estos electrones chocan con el segundo dinodo. Finalmente un ión produce un pulso de aproximadamente 10^8 electrones. Los dinodos sucesivos van teniendo progresivamente tensiones menos negativas. El pulso es procesado por medio de un preamplificador rápido.

La tasa de recuento máxima de este sistema es de 2×10^6 a 4×10^6 cps (cuentas, o pulsos por segundo) y viene determinado por dos factores. En primer lugar, el detector puede únicamente mantener una determinada corriente máxima. El siguiente factor limitante es el tiempo de respuesta o "tiempo muerto" del detector y de la electrónica, es decir, el tiempo durante el cual tras el registro de una señal el detector no es capaz de registrar un nuevo pulso. Si el intervalo de tiempo entre las llegadas al detector de dos iones es menor que el tiempo muerto, el segundo ión no será detectado. Ambos factores producen una relativa disminución en la tasa de recuento a velocidades de impacto más elevadas. Para la instrumentación moderna, el tiempo de respuesta está comprendido usualmente entre 10 ns y 20 ns, aproximadamente. Es necesario aplicar una corrección matemática para corregir la no linealidad causada por el tiempo muerto. El software suministrado con el ICP-MS lleva incorporada generalmente esta corrección basada en la ecuación (1):

$$N' = N / (1 - ND) \quad (1)$$

Donde

N' es la tasa de recuento verdadera o estimada;

N es la tasa de recuento observada;

D es el tiempo muerto

El ruido de este tipo de detectores es muy bajo, usualmente de 1 cps o menos y su importancia es mínima para las medidas efectuadas en ICP-MS. Sin embargo, la señal de fondo que se observa en la práctica es de 3 cps a 30 cps. Este valor, considerablemente más elevado, posiblemente esté causado por fotones que impactan el detector, a pesar de todas las precauciones tomadas (véase el apartado 5.7.2).

Se emplean varios métodos para expandir el límite superior del rango dinámico de la medida, por ejemplo, reducir el número de iones que alcanzan el detector, desenfocando, por ejemplo el eje de iones. Otros métodos están basados en bajar el factor de multiplicación disminuyendo el potencial del detector o recogiendo solo una parte de los electrones generados. Cuando se aplica uno de los dos últimos métodos la corriente se mide de modo analógico. Esto se denomina el modo analógico, por oposición al modo de recuento de pulsos. Los equipos modernos cambian automáticamente al modo analógico cuando detectan una señal que es demasiado fuerte, para prevenir así daños en el detector.

El tiempo de vida de un dinodo discreto y de los detectores similares normalmente está limitado a 1 ó 2 años. En el curso de este periodo, la sensibilidad del detector va disminuyendo suavemente y debe aumentarse el alto voltaje periódicamente para recuperar la sensibilidad original.

A veces se utilizan otros detectores como los multiplicadores de electrones provistos de un dinodo continuo (detector de tipo Channeltron³⁾ los detectores Daly³⁾ y Coniphot³⁾). Para algunas aplicaciones, la señal es suficientemente alta que puede utilizarse un colector de Faraday (electrodo metálico sin amplificación).

³ Los detectores Channeltron, Daly y Coniphot son ejemplos de productos adecuados disponibles comercialmente. Esta información se indica para conveniencia de los usuarios de esta parte de Norma ISO 17294 y en modo alguno significa que ISO apruebe o recomiende el empleo exclusivo de estos productos.

5.7.5 Espectrómetros de masas alternativos / tipos de instrumentos

Uno de los inconvenientes del analizador de cuadrupolo reside en su insuficiente resolución para separar iones que posean el mismo valor nominal de relación m/z . En particular, para valores de m/z inferiores a 80, puede ser un problema debido a la presencia de muchas interferencias originadas por iones poliatómicos e iones de doble carga (véase el apartado 6.2). Muchos de los equipos más modernos han sido desarrollados para evitar estas interferencias.

La mayor parte de estas interferencias puede evitarse aplicando un espectrómetro de masas de alta resolución equipado con un analizador magnético y un analizador electrostático (ESA). Primero, los iones son acelerados por medio de un voltaje de aceleración de 5 kV a 8 KV y a continuación separados por los campos magnético y eléctrico. Dependiendo del tipo de instrumento, el ESA puede ir alojado delante o detrás del analizador magnético (geometría de Nier-Johnson reversa). Los iones procedentes de la interfase son enfocados, por medio de la óptica iónica, hacia una rendija situada en frente del espectrómetro y, posteriormente a una rendija en frente del detector por acción del analizador magnético y el ESA. Los iones son enfocados a la vez en dirección del movimiento y de la energía sobre la rendija de entrada (doble enfoque). La resolución puede modificarse cambiando las anchuras de rendija.

Dependiendo del tipo de instrumento, esta operación se realiza mediante rendijas de ajuste continuo o mediante rendijas de anchuras fijas. La máxima resolución que puede conseguirse se encuentra entre 10 000 y 20 000, dependiendo del tipo de instrumento.

La resolución se define aquí como el cociente entre la masa media y la diferencia de masas de dos picos adyacentes de igual altura que se encuentren separados por un valle entre ellos ubicado al 10% de las alturas de pico, es decir $m/\Delta m$, donde m es la masa media y Δm es la diferencia de las dos masas. El parámetro Δm es equivalente a la anchura de un pico al 5% de su altura. Por eso, para la misma separación efectiva de picos, la resolución aumenta con la masa.

El ruido de fondo no espectral de este tipo de espectrómetro de masa es inferior a 0,1 cps y la sensibilidad para medidas de baja resolución en una configuración estándar varía, dependiendo de la masa isotópica, desde > 104

cps por $\mu\text{g/l}$ para el Li a $> 10^6$ cps por $\mu\text{g/l}$ para U. La mayor sensibilidad relativa de los instrumentos de cuadrupolo es consecuencia del empleo de un voltaje de aceleración y de que el vacío en el espectrómetro es mejor.

Los límites de detección instrumental son, con frecuencia inferiores a $0,1 \mu\text{g/l}$ para elementos no sujetos a interferencia en medidas de baja resolución. Para los elementos que presentan interferencias, los límites de detección están en el orden de $1 \mu\text{g/l}$ o más cuando se mide a una resolución de 10 000.

El barrido de masas es más lento con un analizador magnético que con un cuadrupolo, mientras que el barrido electrostático a lo largo de un rango limitado de masas es rápido.

Un sistema relativamente innovador, capaz de eliminar una parte importante de las interferencias, emplea una celda de colisión o de reacción con un cuadrupolo, hexapolo u octapolo. La celda es barrida por un gas de reacción o un gas tampón y, en principio, los iones (poliatómicos) de argón son neutralizados y/o eliminados (véase el apartado 6.2). En la celda de colisión del hexapolo con una presión de gas relativamente baja, solo tienen lugar unas pocas colisiones antes de que los iones abandonen la celda. En la celda de reacción del cuadrupolo con una presión de gas algo más elevada, tienen lugar más colisiones y se alcanza un equilibrio térmico que resulta en niveles menores de interferencias. Este tipo de celda, debido a sus capacidades de barrido, es igualmente capaz, de separar en cierto grado los iones del analito de posibles iones interferentes formados en el interior de la celda. Los gases de reacción comunmente empleados son los siguientes (dependiendo del sistema): H_2 , He, Xe, N_2 , O_2 , NH_3 y CH_4 . Dependiendo del tipo de gas empleado, quedan reducidas las interferencias de otros iones poliatómicos. Al mismo tiempo se reduce el rango de energías de los iones, esto permite que mejore el enfoque de los iones y, consecuentemente su transmisión.

Los límites de detección instrumental que se obtienen con estos tipos de instrumentos son similares a los conseguidos con los sistemas ICP-MS de cuadrupolo tradicionales, cuando no hay interferencias significativas.

5.8 Procesado de la señal y control instrumental

En los sistemas de cuadrupolo de ICP-MS, las medidas se efectúan en puntos discretos del rango de masa. El rango completo se divide en aproximadamente 5 000 puntos o canales (20 puntos por masa) y habitualmente se barre un gran número de veces. Un barrido a lo largo de todo el rango de masas se

denomina un barrido completo y el tiempo que dura la parada en un punto se denomina tiempo de residencia. Durante el barrido, partes concretas del rango de masas pueden saltarse, o bien el espectrómetro de masas puede pasar de una masa determinada a la siguiente masa seleccionada y medir solo en los puntos próximos a donde se encuentra el máximo del pico esperado. El último modo se denomina como "a salto de picos"; el otro el modo de barrido. Igualmente pueden efectuarse las medidas a una sola masa, por ejemplo, cuando se quiere medir señales transitorias (caso del acoplamiento de un cromatógrafo iónico con un ICP-MS). Esto se conoce con la terminología SIM ("selected ion monitoring" determinación de iones seleccionados). El número de puntos medidos por masa en el modo de salto de picos está normalmente comprendido entre uno y tres; este modo es el que presenta la relación señal ruido más elevada. El modo de barrido puede emplearse para conseguir información sobre los perfiles isotópicos de elementos o de iones poliatómicos con fines de identificación. El tiempo necesario para el barrido de todo el rango de masas es generalmente menor de 0,1 s. El número de barridos completos puede fijarse en 100, por ejemplo, o ser seleccionado por el operador. Esta elevada frecuencia de muestreo de la señal reduce los efectos del ruido de fondo de baja frecuencia generado por el nebulizador y proporciona una precisión mejor, es decir, una menor desviación típica relativa de la relación de intensidades (véase el apartado 6.3.5.3) ya que las medidas de la señal del analito y las de la señal del elemento de referencia son más simultáneas. El número de barridos completos multiplicado por el tiempo de residencia y por el número de puntos medidos por masa, da la medida o el tiempo de integración por masa. El tiempo de integración o tiempo de residencia por masa es seleccionado por el operador. En el modo de salto de picos, el cuadrupolo requiere cierto tiempo de espera sobre la nueva posición de masa antes de poder efectuar una nueva lectura (tiempo de establecimiento del cuadrupolo), lo que aumenta el tiempo de medida que es superior a la suma de los tiempos de medida en las distintas masas individuales. Véase también el apartado 8.4.

Todos los instrumentos modernos tienen uno o más ordenadores integrados que controlan y monitorizan el equipo y el procesado de datos. Además de la determinación del valor medido neto, el procesado de datos incluye el calibrado, el cálculo de la concentración, junto con el registro y representación gráfica de los espectros. El programa puede adicionalmente contener tablas de isótopos y de iones poliatómicos, así como el procedimiento para la optimización automática del ajuste de un conjunto de parámetros.

6 INTERFERENCIAS

6.1 GENERALIDADES

La presencia de elementos concomitantes en la muestra puede producir interferencias, por ejemplo errores sistemáticos en la medida de la señal.

Las interferencias se clasifican en interferencias espectrales y no espectrales. Las interferencias espectrales tienen una influencia aditiva sobre la señal analítica (causando una desviación paralela de la función analítica) cuando no están separadas del pico de masa del analito. Están originadas por iones mono o poliatómicos que tienen la misma relación m/z que los iones del analito. Las interferencias espectrales causadas por iones mono o poliatómicos se denominan también interferencias isobáricas. Las interferencias no espectrales, generalmente denominadas efectos de matriz, tienen una influencia multiplicativa (cambian la pendiente de la función analítica) y resultan en cambios en la sensibilidad debidos a variaciones en la composición de las soluciones a medir.

6.2 INTERFERENCIAS ESPECTRALES

6.2.1 Generalidades

Los componentes que pueden causar interferencias espectrales son los siguientes:

- a) un isótopo de otro elemento que tenga la misma masa que el isótopo del analito, por ejemplo ^{58}Fe (interferente) y ^{58}Ni (analito).
- b) iones poliatómicos, también llamados iones moleculares. En muchos casos, estos iones contienen argón (gas de plasma) y/o oxígeno procedente del agua de la solución aspirada. También el cloro juega un importante papel en lo que respecta a la formación de iones poliatómicos interferentes. Ejemplos típicos son $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ (interferencia con $^{75}\text{As}^+$) y $^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ (interferencia con $^{60}\text{Ni}^+$).
- c) Iones de doble carga, por ejemplo Ba^{2+} (interferencia con ^{65}Cu , ^{66}Zn , ^{67}Zn y ^{68}Zn).

Los iones poliatómicos pueden ser generados a partir de los constituyentes del plasma o por disociación incompleta de las moléculas en la zona de la interfase, especialmente en los límites de los conos de muestreo y de

restricción, que están más fríos. Así que el estado de los conos puede tener importancia en el grado de formación de iones poliatómicos (véase el apartado 5.6).

Las interferencias debidas a iones poliatómicos se cuantifican generalmente a partir de la relación CeO^+/Ce^+ que se obtiene por aspiración de una solución de cerio. Es conveniente que esta relación sea lo más baja posible y, preferiblemente, inferior al 0,5%. Para algunos tipos de instrumentos se han observado niveles de hasta un 2% o un 3%. Las relaciones BaO^+/Ba^+ , especificadas por algunos fabricantes, son generalmente 20 veces inferiores a las relaciones CeO^+/Ce^+ por lo que no deben emplearse. El nivel de iones de doble carga usualmente se caracteriza a partir de los ratios $\text{Ce}^{2+}/\text{Ce}^+$ y $\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}^+$. Los niveles típicos van del 1% al 3%. La relación de iones de doble para el Ba es típicamente 1,5 a 2 veces la relación para el Ce, debido al menor potencial de ionización secundario (IP2) del Ba (10,0 eV comparado con 10,85 eV para el Ce). Véase también el apartado 7.3.

6.2.2 Estrategias posibles de eliminación de las interferencias debidas a iones poliatómicos

Las estrategias siguientes permiten eliminar las interferencias debidas a los iones poliatómicos.

- a) Reducción del contenido de agua en el plasma, lo que resulta en una disminución del nivel de todos los tipos de interferencias debidas a los óxidos. Esto puede conseguirse de varias maneras:
 - enfriamiento de la cámara de nebulización a una temperatura entre 2 °C y 5 °C,
 - desolvatación del aerosol empleando un condensador y/o una membrana (semi-permeable). No obstante, el uso de un desolvatador de membrana puede igualmente dar lugar a problemas, tales como pérdidas de analito como consecuencia de la permeabilidad de la membrana a las especies volátiles. También efectos de memoria específicos del elemento han sido asociados al empleo de membranas.
- b) Minimización de la concentración de cloruros en las soluciones aspiradas, omitiendo la utilización de HCl. Es conveniente utilizar HNO_3 para la acidificación de las soluciones o para las digestiones

de las muestras. El empleo de un desolvatador de membrana puede reducir considerablemente el nivel de interferencias relacionadas con el Cl, ya que la membrana es permeable a HCl. Las soluciones han de ser acidificadas con HNO_3 .

- c) Optimización de las condiciones de medida con objeto de maximizar la relación entre la señal de analito y la señal de la interferencia. Los parámetros a optimizar son la potencia de plasma, el flujo de gas portador de muestra, la velocidad de introducción de la muestra, la profundidad de muestreo (distancia entre la antorcha y la punta del cono de muestreo), etc. (véase el apartado 8.3). Este sistema puede resultar también beneficioso para la reducción de las interferencias debidas a los iones de doble carga.
- d) La adición de gases en forma molecular, como H_2 , N_2 , CH_4 , etc., al gas de nebulización, gas auxiliar, gas de plasma o a todos los gases, consigue mejoras en determinados casos específicos.
- e) Adición de etanol u otros alcoholes similares a la muestra para la reducción de la interferencia ArCl^+ .
- f) Técnicas de ajuste espectral: modelización del espectro, integrando como parámetros de entradas los perfiles isotópicos de los analitos y de todas las especies interferentes relevantes. Sin embargo, en la región de masas comprendida entre 50 y 90, están presentes demasiados compuestos y también algunos elementos monoisotópicos, lo que dificulta la obtención de un espectro ajustado desprovisto de ambigüedades [demasiadas incógnitas en comparación con el número de puntos e información (masas)]. Para otras regiones de masas, esta técnica puede proporcionar resultados bastante satisfactorio.
- g) Utilización de una antorcha protegida con una pantalla y/o condiciones de plasma frío (véase el apartado 5.3) para situaciones específicas (véase igualmente el apartado 8.8).
- h) Empleo de ecuaciones elementales. Este sistema es examinado posteriormente con más detalle.
- i) Utilización de una celda de colisión o de reacción (véase al apartado 5.7.5).

- j) Uso de un ICP-MS de alta resolución (véase el apartado 5.7.5).

6.2.3 Ecuaciones elementales

La utilización de ecuaciones elementales se apoya en el postulado según el cual el número de iones moleculares (y de iones de doble carga) formados representa una fracción fija del número de iones precursores o iones padre presentes en el plasma, independientemente de las variaciones en la composición de la muestra y de las pequeñas variaciones en las condiciones del plasma. A título de ejemplo, el número de iones ClO^+ (interferencia con $^{51}\text{V}^+$ y $^{53}\text{Cr}^+$) formados corresponde a una fracción fija del número de iones Cl^+ (iones padre). Con algunas limitaciones, este es el caso que se da en la práctica. Midiendo la señal del ClO^+ (en la masa 51) y de Cl^+ (en la masa 35) de una solución patrón de Cl y dividiendo los dos valores, puede calcularse el factor de interferencia, f . Para una muestra desconocida, la interferencia del ClO^+ puede calcularse midiendo la señal del $^{35}\text{Cl}^+$ y multiplicando este valor por f . Para obtener la señal corregida para ^{51}V , se resta la interferencia del ClO^+ de la señal bruta obtenida a la masa 51, conforme a la ecuación (2):

$$I(^{51}\text{V}) = I_{(51)} - f \times I(^{35}\text{Cl}) \quad (2)$$

donde I es la señal para la masa o el isótopo mencionado.

En todo caso, conviene resaltar que se debería emplear la señal de interferencia neta para el cálculo de f . Cuando hay ruido de fondo, como es el caso del Cr a la masa 52 (causada por la interferencia de $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ y de $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$) este fondo ha de ser sustraído de la señal de la solución de comprobación de interferencia (solución IC, ICS) a la masa 52, para permitir el cálculo del factor f correspondiente.

EJEMPLO: $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ interferencia $^{52}\text{Cr}^+$.

En la práctica, en la mayoría de los casos, la señal del blanco (de fondo) debe ser sustraída de la señal ICS para obtener la señal de interferencia neta para el cálculo de f . En la práctica, este factor f puede también determinarse por tanteo (ajustando f en la ecuación del elemento y recalculando los datos). Entonces, la concentración final para una solución que contenga el elemento interferente debería ser cero, comparada con el blanco.

En el anexo A se presenta una panorámica general de las posibles interferencias espectrales.

Los factores de corrección de interferencia f se determinan tal y como se ha descrito anteriormente. Este método exige que la solución IC no contenga ningún analito. Muy a menudo no es este el caso debido a las relativamente elevadas concentraciones de sales, etc. que se emplean para preparar las soluciones IC. Incluso los productos químicos de alta pureza contienen frecuentemente una cierta cantidad de analito. En tales casos, la corrección exacta puede determinarse por comparación del resultado (en unidades de concentración) obtenido para el isótopo de analito "interferido" con el del isótopo del analito no sujeto a interferencia (en el caso de los elementos multiisotópicos). El ajuste de f y el recalculado de los datos permiten obtener un resultado idéntico con y sin interferencias. En el caso presente, "sin interferencia" significa que no hay ninguna interferencia debida a un ión poliatómico formado a partir del elemento interferente considerado. Sin embargo, otros iones poliatómicos pueden a su vez causar interferencia con el segundo isótopo del analito, haciendo dicho isótopo inadecuado para el análisis cuantitativo.

La situación más complicada se produce cuando algún analito esta presente en la solución IC y todos los isótopos utilizables (isótopos con una abundancia suficientemente elevada) están sujetos a interferencia causada por iones poliatómicos del mismo elemento interferente. Esta situación puede presentarse para el analito Ni y el elemento interferente Ca. Los isótopos ^{58}Ni , ^{60}Ni , ^{61}Ni y ^{64}Ni están sujetos a interferencia por $^{42}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$, $^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$, $^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ y $^{48}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$, respectivamente, mientras que el isótopo ^{62}Ni tiene una abundancia demasiado baja como para permitir una cuantificación suficientemente fiable del Ni en bajas concentraciones. También se presenta algo de interferencia por parte del Ca. La selección de los factores de interferencia debe entonces tener en cuenta, por una parte, el hecho de que los resultados obtenidos para ^{58}Ni y ^{60}Ni (en unidades de concentración) son idénticos (los resultados de ^{61}Ni y ^{64}Ni son inaplicables como consecuencia de su abundancia que es demasiado baja) y, por otra parte, que la relación de los factores de interferencia del Ca para el ^{58}Ni y ^{60}Ni es aproximadamente 0,31. Este valor corresponde a la relación de la abundancia de ^{42}Ca sobre la del ^{44}Ca , que repercute en la relación de las interferencias de $^{42}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ y $^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$.

Para las interferencias isobáricas (por ejemplo, la interferencia del ^{114}Sn con el ^{114}Cd), el factor de corrección podría, en principio, calcularse a partir de las abundancias de los isótopos involucrados. Sin embargo, debido a efectos de discriminación de masas (una respuesta diferente para el mismo número de

iones de distintas masas), es conveniente seguir los procedimientos indicados para determinar f .

Para determinar sin ambigüedades qué elemento interferente (padre) es responsable de la interferencia y poder ajustar los factores de interferencia, puede prepararse una solución IC que contenga sólo esos elementos interferentes que no actúan sobre (los mismos o diferentes isótopos de) un analito determinado. Por ejemplo, el Na (que interfiere con ^{63}Cu : $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}$) no puede mezclarse con Ca (que interfiere con ^{65}Cu : $^{48}\text{Ca}^{16}\text{O}^1\text{H}$). Se precisa un total de 7 soluciones IC para responder a esta exigencia. La tabla 1 muestra un ejemplo de un conjunto de soluciones IC. Es conveniente relacionar la composición exacta de las soluciones (elementos y concentraciones) con el tipo de muestra analizada. Pueden añadirse otros componentes interferentes, por ejemplo elementos de tierras raras, siempre que su presencia no contravenga la exigencia mencionada anteriormente. El elemento Na presente en la solución ICS4 puede ser añadido u omitido (mediante la adición de HCl en lugar de NaCl), dependiendo del tipo de muestra, ya que la presencia de Na tiene influencia sobre el grado de formación de iones poliatómicos con base Cl y, en consecuencia, en la magnitud del factor de corrección f . Pueden añadirse otros componentes a la solución ICS4 (véase la tabla 1) tales como Mg y Ca (véase el ajuste de la matriz en el apartado 6.3.5.2).

6.3 INTERFERENCIAS NO ESPECTRALES

6.3.1 Generalidades

Las interferencias no espectrales, usualmente denominadas efectos de matriz, pueden tener origen en tres procesos o lugares diferentes: en el proceso de nebulización, en el plasma y en el área de la interfase y de la lente. Estos tipos de interferencias incluyen igualmente la obturación del nebulizador, del tubo inyector de la antorcha y el cono de muestreo causados por concentraciones elevadas de sales disueltas o por la nebulización de disolventes orgánicos (en este último caso, se trata principalmente de una obturación del cono de muestreo con carbono, véase en el apartado 5.4).

6.3.2 Interferencias en el proceso de nebulización

Las diferencias en la viscosidad, la tensión superficial y la densidad entre la solución de muestra de ensayo y las soluciones de calibrado, causadas por las diferencias en la cantidad y tipo de materia disuelta, el tipo de ácido o su concentración, pueden producir cambios en la velocidad de aporte de solución,

en la eficiencia del nebulizador y en la distribución de tamaños de gotas del aerosol. Esto puede resultar en una diferencia en las intensidades, para la misma concentración, entre la solución de muestra de ensayo y la solución de calibrado. La diferencia de temperaturas entre las distintas soluciones puede producir los mismos efectos. El empleo de una bomba peristáltica puede reducir los efectos causados por una diferencia en la velocidad de aporte de la solución.

Otras causas de variación son la diferente volatilidad de las diversas formas químicas en las que un elemento puede encontrarse en las soluciones a medir, por ejemplo, sulfuro (H_2S)/sulfato, yodo/ioduro, mercurio metálico/iónico, y la presencia de gases disueltos como CO_2 o vapores nitrosos en las soluciones de muestra de ensayo o en los digeridos.

6.3.3 Interferencias en el plasma

En el plasma, la matriz puede causar cambios en el grado de ionización de los elementos del analito. Este es el caso especialmente de elementos como el Cd, Zn, As, Se, Hg, etc. con un (primer) potencial de ionización elevado que se encuentran ionizados de forma incompleta en el plasma. Los elementos con un primer potencial de ionización menor de 8 eV, aproximadamente, se encuentran casi totalmente ionizados (en más de un 90%) y se verán menos afectados por efectos de matriz en el plasma. En la mayoría de los casos se observa una reducción en la señal del analito. Se observa un efecto de matriz positivo (incremento de sensibilidad) para elementos como As, Se por la presencia de compuestos carbonados.

Solución	Interferencia ^a	Concentración	Interferencia con	Isótopo de corrección de analito ^b
ICSI	Mg	50 mg/l	⁵⁷ Fe	(⁵⁴ Fe)
			⁶⁴ Zn, ⁶⁶ Zn	⁶⁸ Zn
			⁶⁵ Cu	⁶³ Cu
ICS2	Ca	200 mg/l	⁵⁷ Fe	(⁵⁴ Fe)
			⁵⁸ Ni, ⁶⁰ Ni, ⁶¹ Ni	–
			⁶⁴ Zn	⁶⁶ Zn
			⁶⁵ Cu	⁶³ Cu
			⁸² Se	(⁷⁷ Se)
	Mo	50 µg/l	¹¹¹ a ¹¹⁴ Cd	–
			⁴⁸ a ⁵⁰ Ti	⁴⁷ Ti

ICS3	S	200 mg/l	⁶⁴ Zn, ⁶⁶ Zn	⁶⁸ Zn
			⁶⁵ Cu	⁶³ Cu
			⁸² Se	(⁷⁷ Se)
ICS4	C1 (como NaCl)	500 mg/l	⁵¹ V	–
			⁵² Cr, ⁵³ Cr	–
			⁷⁵ As	–
	Si	20 mg/l	⁷⁷ Se	(⁸² Se)
			³¹ P	–
			⁴⁵ Sc	–
ICS5	Fe	10 mg/l	⁶⁸ Zn	⁶⁶ Zn
			–	–
			⁵⁸ Ni	⁶⁰ Ni
			⁸² Se	(⁷⁷ Se)
			⁶⁵ Cu	⁶³ Cu
ICS6	Ra	1 mg/l	⁶⁶ a ⁶⁸ Zn	⁶⁴ Zn
			⁴³ Ca, ⁴⁴ Ca	–
			⁴⁵ Sc	–
			⁵² Cr	⁵³ Cr
ICS7	Na	20 mg/l	⁶³ Cu	⁶⁵ Cu
			¹¹² Cd, ¹¹⁴ Cd	(¹¹¹ Cd)
			⁶³ Cu, ⁶⁵ Cu	–
ICS8	Ti	1 mg/l	⁶⁴ Zn, ⁶⁶ Zn	⁶⁸ Zn

a Véase el anexo A.

b Los isótopos entre paréntesis son posiblemente menos adecuados para la corrección de analito en el cálculo del factor de interferencia f debido a su baja sensibilidad, elevado ruido de fondo, etc.

c Para la corrección de matriz.

Tabla 1 - Ejemplo de la composición de un conjunto de soluciones de comprobación de interferencias dirigidas a la medida de algunas interferencias comunes

6.3.4 Interferencias en la zona de la interfase o la lente

En el área de la lente tiene lugar la separación de partículas cargadas positiva y negativamente (iones positivos y electrones negativos). Los iones positivos son atraídos hacia la zona de la lente, pero se repelen entre sí y algunos se desviarán del camino óptimo en la lente y no consiguen alcanzar el detector

(efecto debido a la carga de espacio). Los iones de elementos ligeros puestos en presencia de un gran número de iones de un elemento pesado son más fuertemente repelidos que en la situación inversa y, en consecuencia, se ven más marcadamente influenciados por los efectos de matriz.

6.3.5 Estrategias posibles de eliminación de las interferencias no espectrales (efectos de matriz)

6.3.5.1 Generalidades

Se discuten cinco métodos diferentes para la reducción de los efectos de matriz.

6.3.5.2 Reducción de los efectos de matriz por ajuste de la matriz

El sistema fundamental para conseguir la reducción de los efectos de matriz en ICP-MS consiste en recurrir a la corrección de la matriz, es decir, tratar de hacer que la composición de las soluciones de calibrado sea similar a la de las soluciones de las muestras de ensayo (concentraciones de los componentes principales). Sin embargo, por razones prácticas (por ejemplo, si es una matriz que sufre variaciones considerables), esto sólo es factible para los compuestos químicos empleados en las etapas de preparación, tales como ácidos, etc. Es conveniente que, tanto el tipo de ácidos como su concentración, sea igual para las soluciones de calibrado y de la muestra de ensayo. Para evitar una posible deriva, este principio se aplica igualmente a la solución de aclarado que es aspirada entre las distintas medidas. Incluso cuando la composición de la matriz es más o menos fija, y es factible un ajuste de matriz, este método todavía conlleva riesgos por dos razones; los compuestos químicos (sales, etc.) añadidos a la solución de calibrado de elementos traza pueden estar contaminados con el(los) analito(s) o pueden dar lugar a interferencias espectrales por sí mismos. Por estas razones, en la mayoría de los casos, es aconsejable añadir solo pequeñas cantidades de componentes de la matriz a esta solución. Para el caso de As y Se, puede añadirse galactosa (véase el apartado 6.3.3).

Otros procedimientos de corrección de matriz son:

- equilibrado de las soluciones de muestra de ensayo a la temperatura ambiente si han estado conservadas a una temperatura inferior a la ambiente;
- cuando las soluciones de muestra de ensayo contienen gases disueltos: la eliminación de estos gases por burbujeo con un gas inerte, como nitrógeno o argón, o por medio de ebullición o calentamiento en un baño de agua, o por vibración ultrasónica;
- dilución de la solución de la muestra de ensayo.

6.3.5.3 Reducción de los efectos de matriz mediante el uso de elementos de referencia (patrones internos)

El segundo procedimiento para reducir efectos de matriz es el empleo de la técnica del elemento de referencia (véase el apartado 8.5). Una concentración fija de un elemento de referencia se añade a todas las soluciones a medir y la señal del analito se divide por la señal del elemento de referencia. Todos los cálculos posteriores se efectúan empleando esta relación. La técnica del elemento de referencia se emplea en casi todos los trabajos de ICP-MS. En la práctica, la señal (cps), es corregida por el software, en la mayoría de los casos, en lo que respecta a interferencias espectrales, empleando ecuaciones para los elementos (si procede) antes del cálculo de la relación de intensidades.

El término “elemento de referencia” es un sinónimo del término frecuentemente empleado “patrón interno”.

Este método se asienta en el principio de que la señal del elemento de referencia está influenciada por la matriz en la misma medida que la señal del analito, resultando en una relación estable; sin embargo, no siempre es el caso. Los efectos de matriz relacionados con el transporte de la solución (líquido) al nebulizador, la formación del aerosol y/o el transporte del aerosol hasta el plasma influirán sobre el analito y el elemento de referencia en una proporción equivalente y podrán ser corregidos de forma efectiva. Para los efectos de matriz en el plasma, la eficacia en su corrección es, en algunos casos, menos efectiva. En la práctica, los efectos de matriz más intensos (reducciones) se observan para Zn y Cd, elementos con primer potencial de ionización (IP1) de 9,4 eV y 9,0 eV, respectivamente. Por contra, en presencia de carbonó, se observan intensos efectos de matriz, de carácter positivo, para As y Se, elementos que tienen también un elevado primer potencial de

ionización (véase el apartado 6.3.3). La corrección óptima se obtiene en presencia de un elemento de referencia que tenga un potencial IPI similar. El elemento más apropiado es el Te, que tiene un potencial IPI de 9,01 eV. De todos modos, en el caso del Zn, por ejemplo, este elemento no cumple realmente un segundo requisito que deben tener los elementos de referencia, es decir, el tener una masa similar al del analito para minimizar las diferencias en los efectos de matriz ligados a la masa y la deriva dependiente de la masa

En general, la muestra y el elemento de referencia son bombeados a través de dos canales que se juntan antes del nebulizador por medio de un tubo en Y (véase el apartado 8.5).

Entonces, la eficacia de la corrección debe comprobarse en la práctica (véase el apartado 8.5). Los elementos de referencia que se emplean comúnmente, en la región media de masas, son ^{103}Rh e ^{115}In , que presentan valores de IPI de 7,5 eV y 5,8 eV, respectivamente. El primer elemento resulta preferible al segundo para la corrección del Cd. A masas más elevadas pueden utilizarse ^{185}Re , ^{205}Tl o ^{209}Bi (inestables por encima de pH 0,15) y, para la zona baja de masas, ^{72}Ge , ^{59}Co o ^9Be . El último de estos elementos presenta como desventaja su elevada toxicidad.

También se emplea ^{45}Sc , pero algunas veces este elemento no funciona muy bien, como consecuencia de problemas de precipitación o de sorción en el sistema de introducción de muestras. El escandio está también sujeto a interferencias de iones poliatómicos de carbono y de silicio (véase el anexo A). Además, es posible la interferencia de una señal adyacente elevada de ^{44}Ca , para soluciones con concentraciones de calcio altas. En esta situación es conveniente optimizar la resolución y el calibrado de masas cuidadosamente. Para la selección de un elemento de referencia para un problema analítico determinado, véase el apartado 8.5.

Los otros requerimientos aplicables a los elementos de referencia son:

- concentración despreciable en las soluciones de las muestras de ensayo;
- interferencia despreciable del elemento de referencia sobre los elementos contenidos en el analito;
- interferencia despreciable debida a los componentes de la muestra (véanse los comentarios anteriores relativos al escandio).

6.3.5.4 Reducción de los efectos de matriz por modificación de las condiciones de plasma

La modificación de las condiciones de plasma (tales como el flujo de gas del nebulizador y la potencia de plasma), profundidad de muestreo y velocidad de aspiración de muestra pueden resultar en la reducción de los efectos de matriz. Los flujos de gas de nebulización y las velocidades de aspiración de muestra ligeramente inferiores a aquellos que permiten obtener una sensibilidad máxima pueden reducir los efectos de matriz en detrimento de los límites de detección. Véase el apartado 8.3 para más información.

6.3.5.5 Reducción de los efectos de matriz por adición de analito (técnica de adición estándar)

Se añaden cantidades fijas de analito a todas o a parte de las soluciones de muestra, en uno o en dos niveles. Las muestras son medidas a continuación, normalmente a través de una curva de calibrado, o bien se calculan las concentraciones empleando los resultados obtenidos para las series de adiciones en cada muestra, sin curva de calibrado. Para ver el modo operativo de este método puede consultarse un manual de análisis.

Es posible utilizar tasas de recuperación medias de analito para un número limitado de adiciones ($n > 4$) que se desvíen del 100% para corregir los resultados de un número más elevado de muestras de composición fija (por ejemplo, muestras de sangre).

6.3.5.6 Reducción de los efectos de matriz por dilución isotópica

Una cantidad fija y conocida de un isótopo del analito enriquecido es añadida a la solución de la muestra de ensayo y se determina la relación entre los dos isótopos (incluyendo el añadido), antes y después de la adición, a partir de lo cual puede calcularse la concentración de analito. Las relaciones isotópicas no se ven afectadas por efectos de matriz, de este modo resulta factible una determinación muy exacta de la concentración. El procedimiento puede emplearse únicamente cuando están disponibles al menos dos isótopos no interferentes. Esto limita la aplicación de la dilución isotópica en los ICP-MS de cuadrupolo a casos específicos. Tiene una aplicación más amplia en

instrumentos de alta resolución. Los procedimientos pueden consultarse en los libros de texto sobre análisis.

7 AJUSTE DEL EQUIPO

7.1 GENERALIDADES

En este capítulo se examinan distintas opciones para el ajuste de los siguientes parámetros instrumentales: alineado del plasma, calibrado de masas y resolución del espectrómetro y los parámetros del detector, lente(s) y el flujo de gas de plasma. La optimización de los restantes parámetros, potencia de plasma, profundidad de muestreo (distancia entre la antorcha y la punta del cono de muestreo), flujos de gases de nebulización y auxiliar, así como la velocidad de introducción de la muestra, se consideran como parte del proceso de desarrollo del método y serán discutidos en el capítulo 8.

Antes del inicio del plasma es aconsejable revisar visualmente ciertos componentes del equipo: limpieza de la antorcha, particularmente el tubo de introducción, la ausencia de depósitos notorios en los conos y de aplastamientos en el tubo de la bomba peristáltica. Es conveniente proceder a la limpieza de los conos, cuando se considere que presentan excesivos depósitos, cuando la sensibilidad sea demasiado baja o bien cuando las concentraciones de iones poliatómicos y/o de iones de doble carga sea demasiado elevada. Habitualmente la limpieza de los conos se realiza utilizando un trozo de algodón impregnado en agua desmineralizada o ácido nítrico diluido, seguido de aclarado con agua y secado. Debe evitarse realizar la limpieza con productos abrasivos.

Deben seguirse las recomendaciones del fabricante para el encendido del equipo, tales como las referidas a las condiciones ambientales del laboratorio, potencia eléctrica, requisitos de agua y extracción de gases, tiempo de calentamiento, etc.

7.2 PUESTA A PUNTO DE LOS EQUIPOS

7.2.1 Generalidades

La primera de las etapas para la puesta a punto del instrumental (optimización para conseguir un mejor rendimiento) consiste en utilizar los valores predefinidos o recomendados para la potencia del plasma, la profundidad de la antorcha, el caudal de los gases (el caudal de gas de plasma es fijo y no es

objeto de optimización alguna), así como la velocidad de la muestra. Es conveniente realizar un ajuste grueso de las lentes para conseguir una sensibilidad razonable. El ajuste fino se realiza en una etapa posterior una vez fijados otros parámetros. Se ajustan los parámetros mencionados en la introducción de este capítulo, de forma automática o manual (uno por uno) siguiendo las recomendaciones del fabricante, normalmente mientras se aspira una solución elemental determinada. El software incorporado a algunos de los equipos modernos permite realizar un ajuste automático, la optimización simultánea de un gran número de parámetros instrumentales especificados, fijando los valores objetivo a conseguir, tales como una sensibilidad mínima, niveles de interferencia por óxidos inferiores a un valor máximo definido o rangos de variación de los parámetros autorizados.

A continuación se discuten en detalle los diferentes parámetros.

7.2.2 Alineado del plasma

Tras la limpieza o sustitución de los conos, de la antorcha o el nebulizador, el canal central del plasma ha de ser alineado con respecto a la apertura del cono de muestreo para conseguir una sensibilidad óptima.

7.2.3 Calibrado de masas

La escala de masas del equipo se calibra aspirando una solución que contiene de 3 a 5 elementos que cubren el rango completo de masas. También puede emplearse He (presente en el aire) para la zona de masas baja. Para los espectrómetros de masas de cuadrupolo la diferencia entre las masas exacta y medida debería ser inferior a 0,05 uma. Para los elementos medidos en el modo de alta resolución con un equipo de este tipo deberían efectuarse calibraciones de masas independientes. Es conveniente revisar frecuentemente el calibrado y emplearse las rutinas de software disponibles para compensar la deriva durante un recorrido analítico. En las restantes situaciones es conveniente revisar el calibrado de masas con frecuencia y proceder a su ajuste, en caso necesario.

7.2.4 Resolución

Para las medidas normales en equipos de cuadrupolo, la resolución, usualmente caracterizada por la anchura de pico al 5% de su altura (véase el apartado 5.7.3) debería fijarse a 0,7 uma. Para situaciones especiales tales



como en caso de interferencia con iones de doble carga, es posible bajar la resolución a 0,2 uma, por ejemplo. Es conveniente revisar regularmente la resolución y proceder a su ajuste, en caso necesario.

NOTA: En la Norma ISO 17294-2, la resolución se define como la anchura del pico al 10% de su altura. Las dos definiciones son adecuadas.

Cuando se trabaja en el modo de alta resolución con un equipo de alta resolución (véase el apartado 5.7.5), es conveniente comprobar la resolución con más frecuencia, al menos con periodicidad diaria.

7.2.5 Detector

7.2.5.1 Generalidades

El ajuste del detector conlleva varias etapas que se describen a continuación.

7.2.5.2 Voltaje de discriminador

El voltaje del discriminador es un valor umbral que elimina el ruido de fondo de la señal del analito. Solamente se cuentan entonces los pulsos reales. Los valores típicos se encuentran entre 10 mV y 70 mV.

7.2.5.3 Alto voltaje del detector

El alto voltaje (negativo) del detector en el modo de cuenta de pulsos (véase el apartado 5.7.4) se fija normalmente en un nivel en el que la relación entre el aumento de la velocidad de recuento de pulsos y el voltaje comience a disminuir. Trabajar con un voltaje demasiado elevado resulta en una reducción significativa del tiempo de vida del detector. Para algunos instrumentos el alto voltaje para el modo analógico (véase el apartado 5.7.4) ha de ser ajustado independientemente. Para otros, este voltaje se fija durante el calibrado a doble detector (véase el apartado 7.2.5.5).

7.2.5.4 Corrección de tiempo muerto

El tiempo muerto (véase el apartado 5.7.4) puede venir fijado de fábrica o ser ajustable por el operador.

7.2.5.5 Calibrado con doble detector

El calibrado con doble detector consiste en armonizar las medidas en el modo de recuento de pulsos, para el rango bajo de concentraciones, con las obtenidas en el modo analógico para concentraciones más elevadas. Esto significa que las lecturas del modo analógico son convertidas en cuentas por segundo empleando factores de conversión apropiados que varían a lo largo del rango de masas. Esto resulta en una curva de calibrado lineal única a lo largo del rango dinámico completo (8 a 9 órdenes de magnitud). Es conveniente realizar un calibrado con doble detector para todos los elementos que pudieran ser medidos en el modo analógico (también para los componentes interferentes usados en las ecuaciones elementales) y repetirlo cuando se modifique el alto voltaje del detector de recuento de pulsos (véase el apartado 5.7.4). Es conveniente revisar el calibrado cada vez que se utilice el equipo.

7.2.6 Lentes

En el caso de los sistemas que llevan una sola lente, cuya tensión puede ser ajustada para obtener una sensibilidad máxima cuando se barre el rango de masas, la optimización se efectúa normalmente con una solución que contiene tres elementos del rango bajo a medido de masas. Se obtiene así una curva de la tensión indicando los valores apropiados para cada masa.

Para los sistemas con varias lentes, frecuentemente se dispone de una función de autoajuste (véase el apartado 7.2) para optimizar el ajuste de las lentes. Estos sistemas ofrecen una mayor flexibilidad de adaptación de la respuesta a lo largo de todo el rango de masas a necesidades específicas, por ejemplo una intensidad relativamente baja para el rango de masas bajo, para tener la capacidad de medir elementos como el Na en un rango de concentración más alto. Una vez fijada la sensibilidad óptima, es conveniente optimizar estos sistemas de lentes en lo que respecta a la precisión de las señales analíticas a lo largo del rango de masas.

El ajuste de las lentes debería comprobarse de modo regular, especialmente en el caso de los sistemas con una lente única. Debido a los bajos voltajes aplicados en estos sistemas, son en cierto modo más sensibles a la formación de depósitos cuando se aspiran soluciones que contienen elevadas

concentraciones de sólidos disueltos y requieren revisión y posible limpieza más frecuentes.

7.3 VERIFICACIÓN DE LOS CRITERIOS DE FUNCIONAMIENTO INSTRUMENTAL

Una vez seleccionados los parámetros (véase el capítulo 8), tales como el tipo de medida (condiciones de plasma frío con el uso de la opción de antorcha con pantalla), la potencia de plasma, los flujos de gas de nebulización y auxiliar, la velocidad de introducción de muestra y la profundidad de la antorcha, queda verificado el funcionamiento del equipo en términos de sensibilidad, precisión y ruido de fondo en todo el rango de masas y el nivel de óxidos e iones de doble carga (véase el apartado 6.2). La comprobación del funcionamiento instrumental se efectúa cotidianamente, antes del análisis de las muestras. Para esta operación deben cumplirse las especificaciones del fabricante. En esta etapa están permitidos pequeños ajustes en el flujo de gas de nebulización para minimizar los niveles de óxidos e iones de doble carga.

8 ETAPAS PREPARATORIAS

8.1 GENERALIDADES

En los instrumentos comprendidos entre los apartados 8.1 y 8.7 se describe el desarrollo de un método para equipos con un espectrómetro de masas de cuadrupolo convencional sin emplear la opción de plasma frío. Esta última opción se trata en el apartado 8.8.

El desarrollo del método consta de las siguientes etapas:

- selección de isótopos de los elementos a determinar
- selección de los parámetros siguientes:
 - 1) potencia de plasma,
 - 2) profundidad de antorcha,
 - 3) flujo de gas de nebulización,
 - 4) velocidad de toma de muestra,
 - 5) programa de bomba relativo a tiempos de limpieza, etc.;

- selección del tiempo de integración de los diferentes isótopo;
- selección de elementos de referencia;
- selección de la composición de las soluciones de calibración, es decir qué elementos combinar y cuáles son sus concentraciones;
- determinación de las concentraciones máximas permitidas de elementos en la matriz en lo que respecta a sus interferencias (espectrales y no espectrales).

Cuando se ha completado el desarrollo del método, se documenta el método completo en lo que se refiere a los siguientes aspectos: límites de detección de método e instrumental, precisión de las medidas a niveles de concentración más elevados y rango de trabajo para analitos y componentes de matriz.

8.2 SELECCIÓN DE ISÓTOPOS

En general, es aconsejable medir elementos de analito a dos masas isotópicas diferentes (para elementos con más de un isótopo): una masa para la cuantificación y la otra masa con fines de control, en caso de duda. Sin embargo, con mucha frecuencia la masa para control está sujeta a más interferencias que la masa de cuantificación. De modo, que es preciso ser cuidadoso en la interpretación de los resultados para este isótopo. A continuación, es aconsejable medir también elementos de matriz con vistas a detectar posibles interferencias espectrales, especialmente en el caso de muestras cuya composición de matriz no se conoce o es variable.

En el anexo A se proporciona una visión general de los isótopos que pueden emplearse para análisis cuantitativos, incluyendo recomendaciones para circunstancias específicas. La selección de isótopos se efectúa basándose en los límites de detección requeridos y en las interferencias espectrales esperadas. Para comprobar estas interferencias, es conveniente analizar una solución que contenga el(los) elemento(s) interferentes a una concentración que sea de 1,5 a 2 veces la concentración más elevada esperada en las muestras. Los resultados obtenidos se comparan con el blanco. Véanse en la tabla 1 (6.2.3) ejemplos de composición de estas soluciones de control de interferencias, así como el método de evaluación de los resultados.

Se puede decidir emplear ecuaciones elementales para corregir las interferencias espectrales (véase el apartado 6.2.3). Algunas veces se considera que las interferencias son demasiado variables y la decisión es no utilizar ecuaciones. Tanto si se emplean ecuaciones como si no, es preciso fijar límites para la máxima concentración permisible en las muestras de elementos interferentes, en relación con los límites de detección requeridos por el método (véase el apartado 8.9.3). Las interferencias, corregidas o no, deben ser inferiores a los límites de detección del método en presencia de la concentración máxima admisible. Es conveniente controlar el nivel real de las interferencias relevantes al menos dos veces por recorrido analítico (véase el apartado 9.4).

8.3 SELECCIÓN DE LOS PARÁMETROS INSTRUMENTALES

Los parámetros instrumentales se seleccionan de modo que se obtenga un máximo rendimiento instrumental. De todos modos, esta optimización comprende diferentes aspectos:

- relación señal/ruido o señal/ruido de fondo máxima en los límites de detección mínimos del equipo;
- desviación estándar mínima (medida con concentraciones más elevadas);
- mínimas interferencias espectrales;
- mínimos efectos de matriz;
- máxima estabilidad (a largo plazo);
- mínimo tiempo de medida.

Con frecuencia todos estos objetivos entran en conflicto entre sí. La optimización de un aspecto produce una degradación en otro de ellos. La selección de las necesidades de optimización depende en el propósito del análisis y en los requisitos que deben cumplir los resultados. Las condiciones óptimas de medidas difieren para los distintos elementos y sus isótopos y dependen también de la matriz de la solución de la muestra de ensayo. Por lo tanto podría ser necesario determinar las condiciones óptimas de medida para cada isótopo de la matriz de interés.

Para análisis multielemento, sin embargo, generalmente es necesario buscar un buen desempeño.

En muchos casos, las condiciones estándar indicadas por el fabricante pueden emplearse.

Algunas precisiones generales pueden realizarse sobre los efectos de la modificación de los parámetros instrumentales mencionados en el apartado 8.1.

El aumento de la potencia de plasma provoca la elevación de su temperatura y, dependiendo del potencial de ionización del elemento en cuestión, se formarán más o menos iones con su correspondiente efecto sobre la señal. Para los iones con potencial de ionización bajo, se formarán menos iones; ocurrirá lo contrario en el caso de los iones con elevado potencial de ionización. El ruido de fondo causado por iones poliatómicos como $\text{ArH}^+(\text{K})$, $\text{ArN}^+(\text{Mn})$, $\text{ArO}^+(\text{Cr}, \text{Fe})$, etc. cambiará también. Además, el ruido de fondo del Ni, asociado a los conos, aumenta en paralelo a la temperatura del plasma. Cuando se analizan muestras con una matriz pesada, sobre los conos se formará un depósito que reduce el fondo debido al Ni. Un plasma más caliente resultará en un tiempo más corto para la combustión del depósito, lo que genera un ruido de fondo de Ni más variable. Por otra parte, un plasma más caliente se considera más robusto, y por tanto menos susceptible de producir efectos de matriz.

Un incremento en el flujo de gas del nebulizador incrementa la densidad del aerosol y la cantidad de analito en el plasma y produce igualmente un enfriamiento del plasma. Esto aumenta la sensibilidad para elementos con bajo potencial de ionización. El caudal de gas auxiliar se ajusta normalmente al valor recomendado por el fabricante o es fijo.

La profundidad de muestreo es fija o se ajusta a un valor de compromiso.

Es conveniente que la velocidad de muestreo sea lo más baja posible para reducir el contenido de agua en el plasma (véase el apartado 6.2.2) y para disminuir los efectos de matriz (6.3.5.4).

El tiempo de limpieza entre dos soluciones debe ser seleccionado de tal modo que no haya "efectos de memoria", por ejemplo, un aumento en los resultados de la medida causado por contaminación cruzada del analito debida a la anterior solución. Además, antes de iniciar la medida, debe ser aspirada una nueva solución durante un tiempo suficiente para conseguir alcanzar un valor

máximo (constante). Los efectos de memoria se minimizan disminuyendo al máximo la longitud de tubo y mediante el uso de un programa de bomba optimizado. Dicho programa puede tener una etapa rápida de limpieza (hasta 5 veces la velocidad normal de la bomba), seguida de un periodo de estabilización a la velocidad normal de la bomba. Algunos instrumentos presentan problemas de estabilidad cuando se utiliza una limpieza rápida, en cuyo caso esta etapa debería omitirse. El tiempo de estabilización antes de la medida se optimiza mediante la evaluación de la desviación estándar relativa (S_{rel}) de las medidas obtenidas para una solución de calibrado (tres replicados). Es conveniente que S_{rel} sea lo más cercana posible al valor mínimo que pueda conseguirse, siempre minimizando el tiempo de toma de muestra antes de la medida.

Los efectos de memoria tras la medida de una muestra o de una solución de calibrado se cuantifican mediante la medida de un blanco después de medir la solución de calibrado de concentración más elevada. El resultado obtenido para el blanco debería encontrarse por debajo del límite de detección del método (véase el apartado 8.9.3). Para la reducción de efectos de memoria para Hg, puede añadirse Au, como $AuCl_3$, a todas las soluciones (incluida la solución de aclarado) a una concentración de 0,2 mg/L a 5 mg/L. Para el B, puede emplearse manitol o bien amoníaco.

Debido a los efectos de memoria significativos, en la práctica el rango de concentraciones efectivo (relación entre la concentración más elevada que puede medirse y la más baja o bien el límite de detección del método) es generalmente de 2 000 como máximo.

8.4 SELECCIÓN DE TIEMPOS DE INTEGRACIÓN

La prórroga del tiempo de integración (ver 5.8) en general mejora la precisión, reduce el límite de detección y reduce la influencia de las fluctuaciones a corto plazo (el ámbito de aplicación de estas mejoras depende del tipo de nebulizador utilizado). Sin embargo, el tiempo de medición es más largo y la influencia de las fluctuaciones en el largo plazo se ve reforzada. El tiempo de integración debe ser un compromiso basado en los requisitos que los resultados de los análisis deben tener en cuenta.

Los tiempos de integración característicos son de alrededor de 0,3 s y 1,0 s, mientras que para elementos tales como As, Se, Cd o Hg (que requieren una sensibilidad o un bajo límite de detección) se aplica un poco más de tiempo. El tiempo de integración de más de 5 s en general, no mejoran.

De preferencia debe realizarse cada medición por triplicado (tres repeticiones). Esta precaución permite la obtención de indicación inmediata de la fidelidad. Conviene que sea de 1% al 2% de la desviación típica relativa (s_{rel}) de la concentración de salida de los niveles de concentración elevados.

8.5 SELECCIÓN DE ELEMENTOS DE REFERENCIA (PATRONES INTERNOS)

En ICP-MS se emplean, en casi todos los casos, elementos de referencia para compensar los efectos de matriz y la deriva (véase el apartado 6.3.5.3). Otro efecto beneficioso que se consigue con ello es la mejora de la precisión. Véanse en el apartado 6.3.5.3 los requerimientos que deben cumplir los elementos de referencia junto con algunas sugerencias relativas a la selección de elementos a emplear como elementos de referencia.

La selección del elemento de referencia adecuado se puede realizar de tres maneras:

- monitorización de la relación de la señal del analito y la señal de un elemento de referencia determinado, primero sin matriz y posteriormente en presencia de la matriz;
- determinación de la tasa de recuperación de un analito añadido a las muestras con elevadas concentraciones de matriz (véase el apartado 9.3);
- análisis de materiales de referencia (certificados) o muestras con una composición conocida.

El elemento de referencia que muestra la mínima reducción en la relación y/o que proporciona una mejor tasa de recuperación (próxima al 100%) en presencia de una matriz lo más elevada posible es, en principio el mejor elemento de referencia para el analito en cuestión [la tasa de recuperación calculada como (muestra fortificada - muestra) / adición o valor certificado /

valor medido]. Sin embargo, hay otro requisito para un elemento de referencia y es que su masa debe estar próxima a la del elemento analito (6.3.5.3). Usualmente este aspecto es importante a la hora de evaluar la presencia o ausencia de deriva en una secuencia de medida. La mayoría de los programas de software permiten la selección de otros elementos de referencia para un conjunto determinado de datos analíticos y el reprocesado de dichos datos con el nuevo elemento. Además, el elemento de referencia (estándar interno) no debe estar presente en ninguna de las muestras en concentración significativa.

Los elementos de referencia pueden añadirse a las soluciones antes de las medidas o "en línea" por medio de una bomba de introducción de muestras de dos canales. La adición previa necesita un tiempo más largo en comparación con la adición en línea. En el último método, la solución a medir y la solución que contienen el(los) elemento(s) de referencia se mezclan por medio de una pieza en T, con o sin bobina de mezclado y la mezcla es transportada posteriormente hasta el nebulizador. Las relaciones de mezclado pueden variar entre 5 + 1 y 1 + 5 (solución muestra/elemento de referencia). La última relación conduce a la dilución en línea de las muestras. En general, se observan solamente efectos menores de dilución reducida (en línea) sobre los límites de detección del método, debido a que estos efectos se determinan fundamentalmente mediante la relación de la señal de un analito y la señal de uno o más iones poliatómicos (la mayoría de los analitos presentan interferencias) (8.9.3), y esta relación es invariable con la dilución. De todos modos, los efectos de matriz se reducirán debido a esta dilución en línea.

El empleo de una bobina de mezclado mejora la homogeneización y por lo tanto contribuye a reducir los efectos de matriz, aunque exige un tiempo de lavado superior. En caso de efectuar dilución en línea, es conveniente usar una sonda de muestreo con diámetro pequeño, por ejemplo, de 0,3 mm de diámetro interno.

8.6 LINEALIDAD Y RANGO DE TRABAJO

La linealidad no es generalmente un problema importante en ICP-MS. La técnica en sí misma presenta curvas de calibrado lineal a lo largo de hasta nueve órdenes de magnitud de la señal, gracias a la corrección de tiempo muerto en el modo de recuento de pulsos (véase el apartado 5.7.4) y al calibrado con doble detector, simultáneamente en modo analógico y en modo de recuento de pulsos. Las soluciones de calibrado preparadas a partir de una solución madre multielemento pueden producir efectos de matriz dependientes de la dilución que se traducen en una no linealidad aparente. Estos efectos de

matriz se compensan con el uso de uno o varios elementos de referencia. La linealidad debe verificarse para cada serie de medidas.

La selección del nivel más alto de concentración en las soluciones de calibrado depende fundamentalmente de los límites de detección que se requieran (véase el apartado 8.9.3 y la observación sobre el rango de concentración efectiva al final del apartado 8.3). En lo que respecta a los elementos interferentes, es conveniente que los niveles de concentración máximos se fijen en relación con los límites de detección del método requeridos.

La concentración máxima total de sólidos disueltos en las soluciones de la muestra de ensayo es típicamente de 1 g/L a 2 g/L. Concentraciones más elevadas pueden producir obstrucciones en los conos de muestra y otros problemas técnicos.

8.7 COMPOSICIÓN DE LAS SOLUCIONES DE CALIBRADO

Debido a las frecuentes interferencias originadas por iones poliatómicos formados a partir de elementos de la matriz (véase el anexo A), las soluciones de calibrado de elementos traza se preparan preferiblemente sin elementos en la matriz o con cantidades muy bajas de estos (6.3.5.2). La corrección de matriz se aplica en el caso de ácidos, etc. (6.3.5.2). La contaminación tiene también su importancia en la selección de las combinaciones de elementos adecuadas para la preparación de las soluciones de calibrado (por ejemplo, Sr y Ba se encuentran con frecuencia presentes en las soluciones madre de Ca, etc.). Finalmente, por razones de estabilidad algunas soluciones madre de elementos contienen HCl y, incluso cuando están diluidas, estos elementos son estables más que en presencia de dicho ácido, lo que produce interferencias debidas a los iones poliatómicos que forma el Cl.

Todas estas consideraciones han de ser tenidas en cuenta a la hora de seleccionar las combinaciones de elementos para las soluciones de calibrado multielemento. Todas las soluciones han de tener una fecha de caducidad. En la práctica, esto resulta en una solución de calibrado con varios elementos traza que tienen una concentración baja y de dos a cuatro soluciones macroelementos (véase en el apartado 9.2 el número de calibrados a lo largo del rango de medida). Puede añadirse Zn, tanto a la solución de elementos traza como a la solución macro elemento con la matriz más compleja, preferiblemente en la misma concentración. Como el Zn es un elemento que sufre generalmente efectos de matriz más pronunciados (véase el apartado 6.3.3), la observación de la gráfica de calibrado del Zn proporcionará

información directa sobre el nivel real de efectos de matriz del sistema. Es conveniente que los dos puntos superiores del calibrado están muy cerca entre sí. Dependiendo de la composición real de la matriz (concentraciones) de las soluciones de la muestra de ensayo (alta o baja), puede tomarse la decisión de ignorar uno de los puntos de calibrado del Zn o utilizar ambos.

Una vez concluida la preparación, es conveniente comprobar regularmente las soluciones de calibrado en lo que respecta a la posible aparición de precipitados y para verificar su estabilidad.

8.8 DESARROLLO DE MÉTODOS PARA CONDICIONES DE PLASMA FRÍO

Hasta fechas recientes, la determinación de elementos de los grupos I y II al estado de trazas y ultratrazas, mediante la técnica ICP-MS con cuadrupolo, era sensible a la acción de interferencias debidas tanto al plasma como a la matriz por formación de iones poliatómicos, lo que comprometía los límites de detección alcanzables para estos elementos. Estas restricciones han dado lugar al desarrollo de los productos PlasmaScreen™ Torch o Shield Torch™² y a las aplicación de condiciones de plasma frío, con el fin de permitir el análisis de los elementos que presentan interferencias moleculares debidas a la combinación del gas de plasma (Ar) con analitos de la matriz. Por ejemplo, la determinación de ⁵⁶Fe, ³⁹K y ⁴⁰Ca ha estado limitada por la interferencia del ⁴⁰Ar¹⁶O sobre el ⁵⁶Fe; ⁴⁰Ar sobre ⁴⁰Ca y ³⁸Ar¹H sobre ³⁹K. El plasma frío reduce o incluso elimina muchas de estas interferencias poliatómicas generalmente problemáticas, que limitan las capacidades de la técnica ICP-MS en el análisis de elementos de masa bajas (< 80 uma).

En las opciones PlasmaScreen™ Torch o Shield Torch™, una pantalla metálica conectada a tierra se inserta entre la bobina de carga y la antorcha de plasma. Esto elimina el riesgo de descarga secundaria entre el orificio del cono de muestreo y el plasma. Las condiciones de plasma frío se consiguen disminuyendo la potencia de RF a 620 W resultando en una temperatura de plasma de 2 500 K a 3 000 K. Esto reduce la ionización dentro del canal central de plasma, lo que se traduce en una disminución significativa de la producción de especies moleculares Ar-X y una menor sensibilidad para la mayoría de los

² PlasmaScreen Torch y Shield Torch son ejemplos de productos adecuados disponibles comercialmente. Esta información se indica para conveniencia de los usuarios de esta parte de Norma ISO 17294 y en modo alguno significa que ISO apruebe o recomiende el empleo exclusivo de estos productos

elementos. Sin embargo, este decrecimiento en la sensibilidad de los iones analito está más que compensado por una reducción considerable en el espectro del fondo (típicamente < 1 cps por mg/L), y por ello se consigue una mejora en relación señal/ruido para la mayoría de los elementos.

Esta configuración de plasma se utiliza principalmente para la determinación de algunos elementos (Li, Na, K, Ca y Fe) al de nivel de ultratrazas en la industria de los semiconductores, pero nunca en análisis de muestras ambientales.

8.9 DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS DE FUNCIONAMIENTO DE MÉTODO

8.9.1 GENERALIDADES

Para la determinación del funcionamiento del método se evalúan los siguientes parámetros: límites de detección de método e instrumental y la precisión. Las siguientes secciones se refieren principalmente a instrumentos ICP-MS de cuadrupolo, pero pueden ser extrapoladas al caso de equipos con celda de reacción o de colisión.

8.9.2 LÍMITE DE DETECCIÓN INSTRUMENTAL

El límite de detección instrumental, L_{DI} , indica la concentración de un elemento dado empleando el equipo con un ajuste óptimo y puede detectarse con una determinada incertidumbre sobre una solución que cause interferencias espectrales mínimas (por ejemplo ácido nítrico diluido de alta pureza). En este caso, la configuración óptima del equipo significa igualmente que el instrumento debe estar lo más limpio posible (sistema de introducción de muestra y antorcha, conos y lentes).

El límite de detección instrumental puede determinarse de la siguiente manera (tras la limpieza del equipo):

Utilizando una función de calibrado, se mide un blanco [ácido nítrico, $c(\text{HNO}_3) = 0,1 \text{ mol/l}$] con el tiempo de integración elegido (véase el apartado 8.4), con 10 replicados. Se calcula la desviación típica de los resultados, s . El límite de detección instrumental es normalmente tres veces s .

El valor de L_{DI} se determina principalmente por el ruido de fondo (relacionado con un isótopo determinado), la abundancia y el grado de ionización (véase en el apartado 6.3.3): El Fe tiene, por ejemplo, un L_{DI} elevado ($^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}$ para ^{54}Fe , $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ para ^{56}Fe y $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}$ para ^{57}Fe) (véase igualmente en el apartado 8.8). Por otra parte, cuanto menores sean la abundancia y el grado de ionización (y, por tanto, mayor el potencial de ionización), mayor es el L_{DI} . El L_{DI} puede ser muy bajo para algunos elementos ($\leq 1 \text{ ng/L}$).

8.9.3 LÍMITE DE DETECCIÓN DEL MÉTODO

El límite de detección del método, L_{DM} , en muchos casos, viene determinado principalmente por las interferencias espectrales, corregidas o no. La concentración máxima de los elementos de la matriz (que son el origen de las interferencias) determina el L_{DM} que puede conseguirse, mientras que el L_{DM} requerido determina las concentraciones máximas de elementos permitidos en la matriz. Cuando no se aplica corrección de interferencias espectrales a las ecuaciones de los elementos. El L_{DM} es igual a la interferencia máxima observada.

Cuando se emplean ecuaciones para los elementos, puede estimarse el límite de detección del método tal y como se indica a continuación. El límite de detección del método es tres veces la desviación estándar de las medidas de las soluciones de comprobación de interferencias (ICS, tabla 1) o de una solución de mezcla IC (representativa de la matriz más concentrada que pudiera esperarse en las muestras) en 10 días diferentes.

El L_{DM} ha de incluir también posibles efectos de memoria y los derivados de una variable contaminación de los recipientes (tubos de ensayo) desde los que se aspiran las soluciones de la muestra. Cuando estos efectos tienen su influencia, es preciso adoptar que el L_{DM} es superior al L_{DI} .

8.9.4 PRECISIÓN DEL MÉTODO

La precisión del método se determina a uno de los niveles de concentración del analito, que sea lo suficientemente elevado para que la desviación estándar relativa medida sea independiente del aumento de la concentración ($p \geq 50 \cdot L_{DM}$). Se mide una solución de muestra de ensayo representativa con concentraciones de elementos de matriz elevadas en 10 días distintos. La precisión del método es la desviación estándar relativa del resultado medio ($S_{rel}, p \geq 50 \cdot L_{DM}$)

La ecuación (3) define la s_{rel} a las concentraciones más bajas:

$$s_{rel, \rho \leq 50 L_{DM}} = \sqrt{[(L_{DM} / 3) / \rho]^2 + (s_{rel, \rho \geq 50 L_{DM}})^2} \quad (3)$$

donde

$L_{DM} / 3$ es la desviación típica del límite de detección, tal y como se determinó en el apartado 8.9.3;

ρ es la concentración másica, expresada en miligramos por litro del analito respectivo.

9 PROCEDIMIENTO

9.1 GENERALIDADES

En este capítulo se describe el procedimiento normal de calibrado y la medida real de las soluciones de las muestras. Cuando se observen efectos de matriz inaceptables o imposibles de corregir, puede aplicarse el método de adición estándar (6.3.5.5). De todos modos dicho método no corrige las interferencias espectrales.

9.2 CALIBRADO

Se obtienen buenos resultados con un calibrado a dos puntos: una solución de calibrado de blanco y una solución de calibrado para el nivel más alto del rango de medida. El calibrado a varios puntos y ajuste por mínimos cuadrados puede conducir a resultados erróneos como consecuencia de la falta de homogeneidad de las varianzas de las medidas de las soluciones de calibrado a lo largo del rango de concentraciones: Este procedimiento conduce a errores en el extremo más bajo de la curva de calibrado (múltiplos del L_{DM}), salvo que se emplee regresión lineal ponderada en vez de ajuste por mínimos cuadrados. La regresión lineal ponderada se basa en el principio de que el factor de ponderación es inversamente proporcional a la desviación estándar de la medida de la solución de calibrado.

En la práctica, es difícil de aplicar la regresión lineal ponderada, porque la desviación estándar debe ser conocida a cada nivel de concentración empleado. La ecuación (3) ilustra únicamente un modelo de desviación estándar (relativa) y no un valor real correspondiente a cada situación (por ejemplo, presencia o ausencia de matriz).

Uno de los requisitos previos para obtener buenos resultados con un calibrado a dos puntos es una preparación exacta de las soluciones necesarias. La solución de calibrado de blanco se compara con agua (sin ácido) que cumpla con los criterios de calidad de grado 1, conforme a lo especificado en la Norma ISO 3696:1987, mientras que el punto de calibrado de elevada concentración se verifica con una solución de calibrado de comprobación independiente (3.5) o mediante el análisis de soluciones de referencia.

Algunas veces es preferible el calibrado multinivel, en caso de que no se desee confiar en la preparación de dos soluciones únicamente y cuando no se realiza ninguna medida en el rango de concentraciones bajas. En estos casos, se recomienda emplear algún tipo de ponderación.

Para minimizar el riesgo de contaminación, las soluciones de calibrado se preparan preferentemente por vertido de recipientes con tapón de rosca o mediante pipeteado y pesada. Este sistema es preferible al uso de matraces aforados porque es difícil impedir depósitos de analito sobre el borde de estos recipientes.

9.3 SOLUCIONES NECESARIAS

Se preparan las siguientes soluciones:

CB	solución de calibrado de blanco, que contiene por regla general únicamente el ácido y los elementos de referencia añadidos a la solución de la muestra de ensayo.
CST	solución de calibrado de elementos traza (véase el apartado 8.7).
CSM1-n	solución de calibrado de macroelementos (véase el apartado 8.7), enumerados de 1 a n.
ICS1-m	soluciones de comprobación de interferencias (véase el apartado 6.3.2, tabla 1), enumeradas del 1 al m.

ICB	solución de calibrado de blanco inicial: blanco de calibrado medido como una muestra directamente después del primer calibrado.
CCB	solución de calibrado de blanco continuo: blanco de calibrado medido como una muestra dentro de una serie de medidas.
CCV	solución de comprobación de calibrado continuo. Contienen todos los analitos (si es posible, evitando el riesgo de precipitación) en la misma concentración que en las soluciones de calibrado. Se emplea para comprobar el calibrado una vez medido un cierto número de soluciones de las muestras de ensayo. Las concentraciones reales han debido ser introducidas en el software de control del ordenador del equipo, lo que significa, para el caso de elementos traza, la cantidad añadida más la posible contaminación procedente de las soluciones madre de macroelementos.
LVS	solución de comprobación de linealidad, que contiene los analitos en concentraciones que son la mitad de las de las soluciones de calibrado. Algunas veces esta solución se emplea como la de CCV. Véanse también las observaciones anteriores.
MQ	agua de calidad 1 (Norma ISO 3696:1987), medida para comprobar la pureza de la solución CB.
LCS	solución de control de laboratorio, que puede ser una solución de muestra de ensayo representativa, con concentraciones conocidas o bien, un material de referencia (certificado) cuya naturaleza y composición se corresponda en la mayor medida posible con la de las muestras de ensayo.
CSMnDx	La solución LCS puede utilizarse como solución de control (3.5.9.2). solución de calibrado de macroelementos, número n, diluida x veces, con el resultado de que todas las medidas efectuadas en modo de recuento de pulsos. Sirve para controlar el calibrado con doble detector. Los resultados multiplicados por x deberían corresponder a las concentraciones nominales de CSM.
A0	solución de adición de analito para el blanco. Adición de una parte de CB a nueve partes de solución de muestra de ensayo.

- AA solución de adición de analito para el analito. Adición de una parte de solución que contiene todos los analitos a un nivel 2,5 veces superior al de la solución CCV, a nueve partes de solución de muestra de ensayo. También pueden adicionarse volúmenes más pequeños de soluciones de adición más concentradas (así como un volumen más pequeño de CB en A0). Normalmente se preparan dos pares de adiciones para cada serie de medidas. La adición de analito se efectúa en cada serie de medidas únicamente con el fin de controlar los efectos de matriz. Tasa de recuperación = (muestra con adición - muestra)/adición.
- TS1-*k* soluciones de muestra de ensayo, enumeradas de la 1 a la *k*.
- BTS1-*p* soluciones de ensayo en blanco, enumeradas de 1 a *p*; soluciones de blanco de reactivos y soluciones de ensayo en blanco.

9.4 MEDICIÓN

Los análisis se efectúan en el orden siguiente:

- Acondicionado del sistema (conos) con ayuda de una solución de matriz apropiada, durante un periodo de 10 min a 15 min;
- Bloque ICS: soluciones IC (todas, o solamente las soluciones pertinentes) o mezcla IC. Actualización de las ecuaciones elementales cuando proceda;
- Bloque de calibrado 1: CB CST CSM1 (conteniendo los macroelementos con las concentraciones más elevadas);
- ICB (para controlar los efectos de memoria) MQ;
- Bloque de calibrado 2: CSM2-*n*;
- LVS CSM*n*DxBTS1-*p*;
- Bloque de muestra: TS1-*k*;
- CCV;



- Bloque ICS: soluciones ICS (todas o solo las pertinentes) o mezcla ICS; ninguna actualización.

En el bloque de muestras, cada 10 a 20 muestras, se mide el bloque CCV: CCB CB CCV (CST CSM1-*n*). El calibrado puede actualizarse (medida de CST, CSM1-*n*) cada vez (preferible) o únicamente tras la obtención de valores inadecuados para CCV. Las soluciones LCS y los pares de soluciones con adición se miden distribuidas a lo largo de todo el bloque de muestreo.

10 VIGENCIA

La presente norma mexicana entrará en vigor 60 días naturales después de la publicación de su declaratoria de vigencia en el **Diario Oficial de la Federación**.

11 BIBLIOGRAFÍA

- 11.1 DE BIEVRE, P. and BARNES, I.L. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 65 (1985), pp. 211-230.
- 11.2 ADAMS, F., GIJBELS, R. and GRIEKEN, VAN R. *Chemical Analysis*, 95 (1988). *A Series of Monographs on Analytical Chemistry and its Applications, Inorganic Mass Spectrometry*. John Wiley and Sons, New York.
- 11.3 GRAY, A.L. *Application of Plasma Source Mass Spectrometry 11* edited by GRENVILLE-HOLLAND. G, and EATON. AN., The Royal Society of Chemistry (RSC) (1993) ISBN 0-85186-465-1.
- 11.4 DATE, A.R. and GRAY, AL. (Editors) *Applications of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. Blackie & Son Ltd., London (1989).
- 11.5 JARVIS, K.E., GRAY, A.L. and HOUK, R.S. *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Blackie, Glasgow and London, (1992) ISBN 0-216-92912-1.
- 11.6 MONTASER A. (Editor) *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Wiley VCH New York (1998).

- 11.7 THOMPSON, M. and WALSH, J.N. *Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry*, 2nd edition. Blackie & Son Ltd., London (1989).
- 11.8 BROEKAERT, J.A.C. *Analytiker-Taschenbuch* Vol. 9 (1990), GÜNZLER, H. and others (Editors), Springer Verlag, Heidelberg.
- 11.9 HOLLAND, G. and TANNER, S.D.: *Plasma Source Mass Spectrometry. New Developments and Applications*. The Royal Society of Chemistry (RSC) (1999) ISBN 0-85404-749-2.
- 11.10 WELZ, B. and SPERLING, M. *Atomic Absorption Spectroscopy*, Wiley VCH, Federal Republic of Germany, (1999) ISBN 3-527-28571-7.
- 11.11 ISO 17294-1: 2004. Water quality — Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) — Part 1: General guidelines.
- 11.12 ISO 17294-2: 2003. Water quality. Application (of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Part 2: Determination of 62 elements.

12 CONCORDANCIA CON NORMAS INTERNACIONALES

Esta norma mexicana coincide totalmente con la norma internacional ISO 17294-1: 2004. Water quality — Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) — Part 1: General guidelines.

México D.F., a

DR. FRANCISCO RAMOS GÓMEZ
DIRECTOR GENERAL DE NORMAS

APÉNDICE INFORMATIVO

ANEXO A.

INTERFERENCIAS ESPECTRALES, SELECCIÓN DE ISÓTOPOS Y LÍMITES DE DETECCIÓN DE MÉTODO PARA INSTRUMENTOS ICP-MS DE CUADRUPOLO.

Elemento	Isótopo	Abundancia %	Límite de detección del método ^a µg/l	Interferencias teóricas		Interferencias con relevancia práctica	Mejores isótopos utilizables	
				Inter-elemento	Iones poliatómicos		Preferencia	Razón
Ag	107	51,8	1	—	ZrO, YO	⁹¹ Zr ¹⁶ O	x	mínima interferencia
	109	48,2	1	—	ZrO, ZrOH, NbO	—	—	—
Al	27	100	5	—	BeO, BO, CN, HCN	—	x	—
As	75	100	1	Sm ²⁺ , Eu ²⁺ , Nd ²⁺	ArCl, CoO, Ar ₂ H, ArK, CaO ₂ , NaCAr, CPO ₂ ¹⁶ CaCl	⁴⁰ Ar ³⁵ Cl	x	—
Au	197	100	0,5	—	HfD, TaO	—	x	—
B	10	19,9	10	—	—	—	x	sin interferencias fondo bajo
	11	80,1	10	—	BH	—	—	—
Ba	135	6,6	3	—	—	—	—	—
	137	11,2	3	—	—	—	x	Máxima abundancia, mínima interferencia
	138	71,7	0,5	La,Ce	—	La,Ce	—	—
Be	9	100	0,5	—	—	—	x	—
Bi	209	100	0,5	—	—	—	x	—
Ca	43	0,14	100	Sr ²⁺	MgO, B ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , CaH, CNO, CO ₂	Sr ²⁺	x	bajo fondo, interferencia mínima
	44	2,1	50	Sr ²⁺	CaH, MgO, Al ₂ O ₃ , B ₂ O ₃ , CNO, SiO, CO ₂ , N ₂ O	Sr ²⁺ , ¹² C ¹⁶ O ₂	x	mínimo límite de detección
Cd	111	12,8	0,5	—	MoO, MoOH, ZrOH, K ₂ O ₂ H	⁹⁴ Zr ¹⁶ O ¹ H, ⁹⁵ Mo ¹⁶ O	—	—
	113	12,2	0,5	In	MoO, ZrOH, Ca ₂ O ₂ H, Ar ₂ O ₂ H, RuO	In, ⁹⁷ Mo ¹⁶ O	x	para Sn elevado
	114	28,7	0,3	Sn	MoO, MoOH, RuO	Sn, ⁹⁸ Mo ¹⁶ O	x	límite de detección mínimo,



SECRETARÍA DE
ECONOMÍA

PROY-NMX-AA-131/1-SCFI-2008
59/63

								interferencia mínima
Ce	140	88,5	0,1	—	—	—	x	—
Elemento	Isótopo	Abundancia %	Límite de detección del método ^a µg/l	Interferencias teóricas		Interferencias con relevancia práctica	Mejores isótopos utilizables	
				Inter-elemento	Iones poliatómicos		Preferencia	Razón
Co	59	100	0,2	Sn ²⁺	CaO, CaOH, MgCl, ArNa, ArOH, ArF	⁴³ Ca ¹⁶ O	x	—
Cr	52	83,8	1	—	SO, ArO, ArC, ArN, ClO, HClO, ClN, ArNH	⁴⁰ Ar ¹² C	x	para bajo C y elevado Cl
	53	9,5	5	—	HSO, ArC, HClO, ClO, ArOH, ArN, ArNH, SO	³⁷ C ¹⁶ O	x	para elevado C y bajo Cl
Cs	133	100	0,1	—	RuO ₂	—	x	—
Cu	63	69,2	1	—	TiO, PO ₂ , ArNa, MgCl, NaCa, CaOH, ArCNH, NCCL, ClO	⁴⁷ Ti ¹⁶ O, ⁴⁰ Ar ²³ Na	x	para bajos Na y Ti, límite de detección mínimo
	65	30,8	2	Ba ²⁺	TiO, PO ₂ , SO ₂ , SO ₂ H, ArMg, CaOH, ArN ₂ H, S ₂ , COCl	⁴⁹ Ti ¹⁶ O, 32S ¹⁶ O ₂ , ¹ H, ⁴⁰ Ar ²⁵ Mg	x	para Mg, S y Ti medios y elevado Na
Dy	163	24,9	0,1	—	NdO, SmO	—	x	—
Er	166	33,6	0,1	—	SmO, NdO	—	x	—
Eu	151	47,8	0,1	—	BaO	—	—	—
	153	52,2	0,1	—	BaO	—	x	—
Fe	54	5,8	20	Cr	HClO, ArO, ArN, ArNH, ArOH, SO, ClO	ArNCr	x	la abundancia y el fondo determinan la selección
	57	2,2	50	—	CaO, ArO, ArOH, CaC, CaN, CaOH, MgO ₂ , ArF	⁴⁰ Ar ¹⁶ O ¹ H, ⁴⁰ Ca ¹⁶ O ¹ H	x	
Ga	69	60,1	0,3	Ce ²⁺ , Ba ²⁺ , La ²⁺	ClO ₂ , ArP, VO, ArS, SO ₂ , S ₂	Ba ²⁺	—	—
	71	39,9	0,3	Nd ²⁺ , Ce ²⁺	ArP, ClO ₂ , ArCl, SO ₂ , ArS, CrO	—	x	interferencia mínima
Gd	157	15,7	0,1	—	CeO, PrO, LaO, BF	—	x	interferencia mínima
	158	24,8	0,1	Dy	CeO, PrO, NdO	Dy	—	—
Ge	74	35,9	0,3	Se, Sm ²⁺ , Nd ²⁺	ArS, Cl ₂ , Ar ₂	Se	x	—
Hf	178	27,3	0,1	—	GdO, DyO, ErO	—	x	—
Hg	200	23,1	5	—	WO	¹⁸⁴ W ¹⁶ O	—	—
	201	13,2	10	—	WO	¹⁸⁶ W ¹⁶ O	x	interferencia mínima de WO



SECRETARÍA DE
ECONOMÍA

PROY-NMX-AA-131/1-SCFI-2008
60/63

	202	29,9	5	—	WO	¹⁸⁶ W ¹⁶ O	—	—
Ho	165	100	0,1	—	SmO	—	x	—
Elemento	Isótopo	Abundancia %	Límite de detección del método ^a µg/l	Interferencias teóricas		Interferencias con relevancia práctica	Mejores isótopos utilizables	
				Inter-elemento	Iones poliatómicos		Preferencia	Razón
In	115	95,7	0,1	Sn	RuO	Sn	x	—
Ir	193	62,7	0,1	—	HfO, LuO	—	x	—
K	39	93,3	50	—	ArH	—	x	—
La	139	99,9	0,1	—	—	—	x	—
Li	6	7,5	10	—	—	—	—	—
	7	92,5	1	—	—	—	x	mínimo límite de detección
Lu	175	97,4	0,1	Hf	GdO,TbO	Hf	x	—
Mg	24	79,0	1	Ti ²⁺ , Ca ²⁺	LiO,NaH,C ₂	—	x	mínima límite de detección interferencia mínima
	25	10,0	10	Ti ²⁺	LiO, BeO, C ₂ , C ₂ H	—	—	—
	26	11,0	10	—	BeO,BO,CN, C ₂ H ₂ ,C ₂ H	—	x	para concentración elevada de Mg
Mn	55	100	3	—	HClO, ArN, ClO, NaS, ArOH, ArNH, KO, ArN, ArO, ArF	ArNH	x	—
Mo	95	15,9	0,5	—	ArKO,BrO	—	—	—
	98	24,1	0,3	Ru	BrO,K ₂ O	Ru	x	mínima límite de detección
Na	23	100	10	Ti ²⁺ , Ca ²⁺	LiO	—	x	—
Nd	146	17,2	0,1	—	BaO,RuO ₃	—	x	—
Ni	58	68,1	1	Fe	CaO, ArO, CaN, NaCl, MgS, CaOH, Si ₂ ,ArOH	Fe	x	para Fe bajo
	60	26,2	3	—	CaO,CaOH, MgCl,NaCl	⁴⁴ Ca ¹⁶ O	x	mínima interferencia
	61	1,1	5	—	CaOH, ScO	⁴⁴ Ca ¹⁶ O ¹ H, ⁴⁵ Sc ¹⁶ O	—	—
P	31	100	2	—	SiH, NO, NOH, N ₂ H,CO,COH	NO	x	—
Pb	206 ^b	24,1	0,2	—	PtO	—	x	suma de 206, 207 y 208
	207 ^b	22,1	0,2	—	IrO	—	x	suma de 206, 207 y 208
	208 ^b	52,4	0,1	—	PtO	—	x	Suma de 206,



SECRETARÍA DE
ECONOMÍA

PROY-NMX-AA-131/1-SCFI-2008
61/63

Cd	105	22,3	0,5	—	YO,ArCu	—	—	—
	108	26,5	0,5	Cd	MoO,ZrO	Cd	x	—
Elemento	Isótopo	Abundancia %	Límite detección del método ^a µg/l	Interferencias teóricas		Interferencias con relevancia práctica	Mejores isótopos utilizables	
				Inter- elemento	iones poliatómicos		Preferencia	Razón
Pr	141	100	0,1	—	—	—	x	—
Pt	195	33,8	0,5	—	HfO	—	x	—
Rb	85	72,2	0,1	Yb ²⁺ , Er ²⁺	—	—	x	—
Re	185	37,4	0,1	—	TmO,ErO	—	x	mínima interferencia
	187	62,6	0,1	Os	TmO, YbO	Os	x	máxima abundancia
Rh	103	100	0,1	Pb ²⁺	SrO, ArCu, RbO	—	x	—
Ru	101	17,0	0,2	—	ArNi, NiCl	—	—	—
	102	31,6	0,1	Pd	SrO	Pd	x	mínimo límite de detección, mínima interferencia
S	34	4,2	1000	—	O ₂ SH, NOH, O ₂ H	O ₂	x	—
Sh	121	57,4	0,2	—	PdO	—	x	mínima interferencia
	123	47,6	0,2	Te	ZrO	Te	—	—
Sc	45	100	5	Zr ²⁺	CO ₂ SiO, BO ₂ , AlO, CaH, CHO ₂ SiOH,N ₂ OH	¹³ C ¹⁶ O ² , ²⁹ Si ¹⁶ O	x	—
Se	77	7,6	10	Sm ²⁺ , Gd ²⁺	ArCl, Ar ₂ ,H, CaCl,CFNO ₂	⁴⁰ Ar ³⁷ Cl	x	contenido de Cl bajo
	78	23,8	10	Kr, Gd ²⁺ , Dy ²⁺	Ar ₂ CaCl, ArCa	³⁸ Ar ⁴⁰ Ar	x	contenidos de Cl y Br elevados
	82	8,7	10	Kr, Ho ²⁺ , Er ²⁺ , Dy ²⁺	Ar ₂ H, BrH, CCl ₂ SO ₃ Ar ₂ H ₂ ArCa	Kr, ⁸¹ Br ¹ H	x	contenidos de Br bajos
Si	29	4,7	10	—	CO, N ₂ ,BO, SiH, AlH, COH, N ₂ H	—	x	—
Sm	147	15,0	0,1	—	RuO ₃	—	x	—
Sn	118	24,2	1	U ²⁺	MoO, RuO, PdO	—	x	minima interferencia
	120	32,6	1	Te	RuO,PdO	Te	—	—
Sr	86	9,9	0,5	KrYb ²⁺	RbH	—	—	—
	88	82,6	0,3	Yb ²⁺ Lu ²⁺	—	—	x	mínimo límite de detección, interferencia mínima
Tb	159	100	0,1	—	NdO,PrO	—	x	—



SECRETARÍA DE
ECONOMÍA

Te	125	7,1	5	—	—	—	x	mínima interferencia
Elemento	Isótopo	Abundancia %	Límite de detección del método ^a µg/l	Interferencias teóricas		Interferencias con relevancia práctica	Mejores isótopos utilizables	
				Inter-elemento	Iones poliatómicos		Preferencia	Razón
Te	126	19,0	2	Xe	PdO	Xe	x	límite de detección mínimo
Th	232	100	0,1	—	—	—	x	—
Ti	47	7,3	10	Zr ²⁺	NO ₂ PO, SiO, CCl, SNH, SiOH, SN, N ₂ NO ₂ H	³¹ P ¹⁶ O	x	mínima interferencia
	48	73,8	1	CaZr ²⁺	ArC, CCl, SO, NO ₂ PO, SN, NN ₂ C ₄	Ca, ³² S ¹⁶ O	—	—
	49	5,5	—	—	SOH	³² S ¹⁶ O ¹ H	—	—
Tl	203	29,5	0,2	—	WO, ReO, WHO	—	—	—
	205	70,5	0,1	—	—	—	x	mínimo límite de detección, interferencia mínima
Tm	169	100	0,1	—	EuO	—	x	—
U	238	99,3	0,1	—	—	—	x	—
V	51	99,8	1	—	HSO, ClO, CIN, ArNH, ArC, ArN, SN, SO	³⁵ Cl ¹⁶ O	x	—
W	182	26,3	0,3	—	HoO, DyO, ErO	—	x	interferencia mínima
	184	30,7	0,3	Os	ErO, YbO	Os	—	—
Y	89	100	0,1	—	—	—	x	—
Yb	172	21,9	0,2	—	DyO, SmO, GdO	—	x	interferencia mínima
	174	31,8	0,2	Hf	DyO, GdO	Hf	—	—
Zn	64	48,6	1	Ni	TiO, CaO, PO ₂ SO ₂ AlCl, S ₂ , PO ₂ H, ArN ₂ ArMg	Ni, ⁴⁸ Ti ¹⁶ O, ³² S ¹⁶ O ₂ , ⁴⁰ Ar ²⁴ Mg	—	—
	66	27,9	2	Ba ²⁺	TiO, VO, SO ₂ PC1, FeC, S ₂ SO ₂ H	⁵⁰ Ti ¹⁶ O, ³⁴ S ¹⁶ O ₂	x	contenidos medios de Ti y S
	68	18,8	3	Ni	VO, ClO ₂ SO ₂ TiO, ArS, FeN, PC1, FeC, S ₂ ArN ₂ ArSi	Ba ²⁺ , ⁴⁰ Ar ²⁸ Si	x	contenidos bajos de Ba y Si
Zr	90	51,5	0,2	—	—	—	x	—

^a Los límites de detección del método son indicativos debido a las interferencias espectrales dependientes del equipo y está relacionadas con la concentración de los elementos de la matriz a los niveles de concentración más elevados que pueden encontrarse en

(percentil 85). Véase el apartado 8.9.3.

^b Las señales de los tres isótopos se suman debido a la variación de las abundancias individuales.

Tabla A.1 - Interferencias espectrales, selección de isótopos y límites de detección de método para instrumentos ICP-MS de cuadrupolo