



PROYECTO DE NORMA MEXICANA

PROY-NMX-AA-131/2-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 2.

**APLICACIÓN DE LA ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON
PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE (ICP-MS).
DETERMINACIÓN DE 62 ELEMENTOS**

**APPLICATION OF INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS
SPECTROMETRY (ICP-MS). DETERMINATION OF 62 ELEMENTS**



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.



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

- 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	REFERENCIAS _____	4
3	DEFINICIONES _____	5
4	FUNDAMENTO _____	5
5	INTERFERENCIAS _____	6
6	REACTIVOS _____	10
7	APARATOS _____	17
8	MUESTREO _____	19
9	PRETRATAMIENTO DE LA MUESTRA _____	19
10	PROCEDIMIENTO _____	20
11	CÁLCULO _____	23
12	PRECISIÓN _____	24
13	INFORME DE ENSAYO _____	24
14	VIGENCIA _____	28
15	BIBLIOGRAFÍA _____	28
16	CONCORDANCIA CON NORMAS INTERNACIONALES _____	29
17	APÉNDICE INFORMATIVO _____	30
ANEXO A	30	



PROYECTO DE NORMA MEXICANA

PROY-NMX-AA-131/2-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 2.

**APLICACIÓN DE LA ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON
PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE (ICP-MS).
DETERMINACIÓN DE 62 ELEMENTOS**

**APPLICATION OF INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS
SPECTROMETRY (ICP-MS). DETERMINATION OF 62 ELEMENTS**

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.

En la aplicación de esta norma mexicana, es necesario determinar, en cada caso y dependiendo del rango de ensayo, si es conveniente especificar condiciones adicionales y en qué grado.

ADVERTENCIA - Los usuarios de esta norma mexicana deberían estar familiarizados con el trabajo habitual de laboratorio. En esta norma mexicana no se pretenden abordar los aspectos relacionados con la seguridad, si se plantea alguno de ellos en su aplicación. Es responsabilidad del usuario establecer las normas de seguridad y salud laborales apropiadas y asegurar el cumplimiento de las regulaciones nacionales en la materia.

IMPORTANTE - Es absolutamente esencial que los ensayos efectuados de acuerdo a esta norma mexicana se lleven a cabo por personal convenientemente cualificado.

1 OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACIÓN

Esta norma mexicana especifica un método para la determinación de los elementos: aluminio, antimonio, arsénico, bario, berilio, bismuto, boro, cadmio, calcio, cerio, cesio, cobalto, cobre, cromo, disprosio, erbio, escandio, estaño, estroncio, europio, fósforo, gadolinio, galio, germanio, hafnio, holmio, indio, iridio, lantana, litio, lutecio, magnesio, manganeso, molibdeno, neodimio, níquel, oro, paladio, plata, platino, plomo, potasio, praseodimio, rubidio, renio, rodio, rutenio, samario, selenio, sodio, talio, telurio, terbio, torio, tulio, uranio, vanadio, wolframio, yterbio, ytrio, zinc y zirconio en agua [por ejemplo en aguas potables, superficiales, subterráneas, residuales y eluatos (9.2)].

Teniendo en cuenta las interferencias específicas y otras adicionales que puedan presentarse, estos elementos pueden determinarse también en digeridos de agua, lodos y sedimentos (por ejemplo, digeridos de agua obtenidos de acuerdo con lo especificado en las Normas ISO 15587-1 e ISO 15587-2).

El rango de trabajo depende de la matriz y de las interferencias encontradas. En aguas potables y en aguas poco contaminadas el límite de aplicación está comprendido entre 0,1 µg/L y 1,0 µg/L para la mayoría de los elementos (véase la tabla 1).

Los límites de detección de la mayoría de los elementos se encuentran afectados por contaminación del blanco que depende, en gran medida, de las instalaciones de tratamiento del aire de que disponga el laboratorio.

El límite inferior de aplicación es superior en los casos en los que la determinación sea proclive a presentar interferencias (véase el capítulo 5) o en caso de efectos de memoria (véase el apartado 8.2 ISO 17294-1).

Elemento	Isótopo utilizado normalmente	Límite de aplicación ^a µg/l
Ag	¹⁰⁷ Ag	1
	¹⁰⁹ Ag	1
Al	²⁷ Al	5
As	⁷⁵ As	1
Au	¹⁹⁷ Au	0.5
B	¹⁰ B	10
	¹¹ B	10
Ba	¹³⁷ Ba	3
	¹³⁸ Ba	0.5
Be	⁹ Be	0.5
Bi	²⁰⁹ Bi	0.5
Ca	⁴³ Ca	100
	⁴⁴ Ca	50
	⁴⁰ Ca	10
Cd	¹¹¹ Cd	0.1
	¹¹⁴ Cd	0.5
Ce	¹⁴⁰ Ce	0.1
Co	⁵⁹ Co	0.2
Cr	⁵² Cr	1

Elemento	Isótopo utilizado normalmente	Límite de aplicación ^a µg/l
Ho	¹⁶⁵ Ho	0.1
In	¹¹⁵ In	0.1
Ir	¹⁹³ Ir	0.1
K	³⁹ K	50
La	¹³⁹ La	0.1
Li	⁶ Li	10
	⁷ Li	1
Lu	¹⁷⁵ Lu	0.1
Mg	²⁴ Mg	1
	²⁵ Mg	10
Mn	⁵⁵ Mn	3
Mo	⁹⁵ Mo	0.5
	⁹⁸ Mo	0.3
Na	²³ Na	10
Nd	¹⁴⁶ Nd	0.1
Ni	⁵⁸ Ni	1
	⁶⁰ Ni	3
P	⁶⁰ P	5.0
Pb	²⁰⁶ Pb ^b	0.2

Elemento	Isótopo utilizado normalmente	Límite de aplicación ^a µg/l
Se	⁷⁷ Se	10
	⁷⁸ Se	10
	⁸⁰ Se	10
Sm	¹⁴⁷ Sm	0.1
Sn	¹¹⁸ Sn	1
	¹²⁰ Sn	1
Sr	⁸⁶ Sr	0.5
	⁸⁸ Sr	0.3
Tb	¹⁵⁹ Tb	0.1
Te	¹²⁶ Te	2
Th	²³² Th	0.1
Tl	²⁰³ Tl	0.2
	²⁰⁵ Tl	0.1
Tm	¹⁶⁹ Tm	0.1
U	²³⁸ U	0.1
V	⁵¹ V	1
W	¹⁸² W	0.3
	¹⁸⁴ W	0.3
Y	⁸⁹ Y	0.1

	⁵³ Cr	5		²⁰⁷ Pb ^b	0.2		¹⁷² Yb	0.2
Cs	¹³³ Cs	0.1		²⁰⁸ Pb ^b	0.1		¹⁷⁴ Yb	0.2
Cu	⁶³ Cu	1	Pd	¹⁰⁸ Pd	0.5	Zn	⁶⁴ Zn	1
	⁶⁵ Cu	2	Pr	¹⁴¹ Pr	0.1		⁶⁶ Zn	2
Dy	¹⁶³ Dy	0.1	Pt	¹⁹⁵ Pt	0.5		⁶⁸ Zn	3
Er	¹⁶⁶ Er	0.1	Rb	⁸⁵ Rb	0.1	Zr	⁹⁰ Zr	0.2
Eu	¹⁵¹ Eu	0.1	Re	¹⁸⁵ Re	0.1	^a Dependiendo de la instrumentación pueden conseguirse límites significativamente inferiores. ^b Para evitar errores debidos a las diferentes relaciones isotópicas en el medio ambiente las intensidades de las señales del ²⁰⁶ Pb, ²⁰⁷ Pb y ²⁰⁸ Pb deben sumarse		
	¹⁵³ Eu	0.1		¹⁸⁷ Re	0.1			
Ga	⁶⁹ Ga	0.3	Rh	¹⁰³ Rh	0.1			
	⁷¹ Ga	0.3	Ru	¹⁰¹ Ru	0.2			
Gd	¹⁵⁷ Gd	0.1		¹⁰² Ru	0.1			
	¹⁵⁸ Gd	0.1	Sb	¹²¹ Sb	0.2			
Ge	⁷⁴ Ge	0.3		¹²³ Sb	0.2			
Hf	¹⁷⁸ Hf	0.1	Sc	⁴⁵ Sc	5			

Tabla 1.- Límites de aplicación para aguas no contaminadas

2 REFERENCIAS

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

ISO 3696:1987 - Calidad del agua. Agua para utilizar en los laboratorios de análisis. Especificación y métodos de ensayo, o la NMX que la adopte.

ISO 5667-1 – Calidad del agua. Muestreo. Parte 1: Guía para el diseño de los programas de muestreo, o la NMX que la adopte.

ISO 5667-2 – Calidad del agua. Muestreo. Parte 2: Guía para las técnicas de muestreo, o la NMX que la adopte.

ISO 5667-3 - Calidad del agua. Muestreo. Parte 3: Guía para la conservación y manipulación de las muestras de agua, o la NMX que la adopte.

ISO 8466-1 - Calidad del agua. Calibración y evaluación de métodos analíticos y estimación de las características de funcionamiento. Parte 1: Evaluación estadística de la función lineal de calibración, o la NMX que la adopte.

ISO 15587-1 - *Calidad del agua. Procedimiento de digestión para la determinación de ciertos elementos en agua. Parte 1: Digestión en agua regia*, o la NMX que la adopte.

ISO 15587-2 - *Calidad del agua. Procedimiento de digestión para la determinación de ciertos elementos en agua. Parte 2: Digestión en Ácido nítrico*

ISO 17294-1-¹ - *Calidad del agua. Aplicación de la técnica combinada de plasma acoplado inductivamente y espectrometría de masas (ICP-MS). Parte 1: Directrices generales y principios Básicos*, o la NMX que la adopte.

3 DEFINICIONES

Para efectos de esta norma, se establece la siguiente definición:

3.1 Límite de aplicación

Concentración mínima de un analito que puede determinarse con un determinado nivel de exactitud y precisión.

4 FUNDAMENTO

La determinación multielemento de 62 elementos mediante la técnica combinada de plasma acoplado inductivamente-espectrometría de masas (ICP-MS) consta de las siguientes etapas:

- introducción de una solución de medida en un plasma de radiofrecuencia (por ejemplo, por nebulización neumática) en donde los procesos de transferencia de energía desde el plasma provocan la disolución, atomización e ionización de los elementos;
- extracción de los iones del plasma a través de una interfase a vacío con bombeo diferencial, con óptica iónica integrada y separación en función de su relación masa - carga en un espectrómetro de masas (por ejemplo, un espectrómetro de masas de cuádruplo);

¹ Pendiente de publicación

- transmisión de los iones a través de una unidad separadora de masas (por ejemplo, un cuádruplo) y detección, normalmente por un fotomultiplicador electrónico de dinodos continuo y procesamiento de la información de los iones por medio de un sistema de tratamiento de datos;
- Determinación cuantitativa tras calibración con soluciones apropiadas.

La relación entre la intensidad de la señal y la concentración másica tiene normalmente carácter lineal desde uno hasta más de cinco órdenes de magnitud, como mínimo.

5 INTERFERENCIAS

5.1 GENERALIDADES

En algunos casos pueden presentarse interferencias isobáricas y no isobáricas. Las interferencias más importantes de este tipo son las masas coincidentes y las interferencias físicas producidas por la matriz de la muestra. Para información más detallada, véase ISO 17294-1.

En la tabla 2 se indican las interferencias isobáricas comunes (para más información, véase ISO 17294-1). Con objeto de detectar estas interferencias, se recomienda determinar varios isótopos diferentes de un mismo elemento. Todos los resultados deberían ser similares. Si no es este el caso o si, para un elemento determinado, no es posible medir ninguno de sus isótopos sin interferencias, es preciso realizar una corrección matemática.

Es conveniente corregir pequeñas derivas o variaciones en las intensidades mediante la aplicación de la técnica del elemento de referencia. En general, para evitar interferencias físicas o espectrales, la concentración másica de materias disueltas (contenido salino) no debe sobrepasar los 2 g/L.

NOTA - En condiciones de plasma frío algunas interferencias no se producen. Pero la inevitable menor estabilidad del plasma frío ha de ser tenida en cuenta. También pueden superarse algunas interferencias utilizando instrumentos de célula de reacción (por ejemplo DRC ICP-MS).

5.2 INTERFERENCIAS ESPECTRALES

5.2.1 Generalidades

Para información más detallada sobre interferencias espectrales, véase el apartado 6.1 ISO 17294-1.

5.2.2 Interferencias poliatómicas y elementales isobáricas

Las interferencias elementales isobáricas están originadas por isótopos de diferentes elementos con la misma relación masa-carga nominal y que no pueden ser separados debido a una insuficiente resolución del espectrómetro de masas empleado (por ejemplo, ^{114}Cd y ^{114}Sn).

Estas interferencias elementales isobáricas pueden corregirse teniendo en cuenta la influencia del elemento interferente (véase la tabla 3). En este caso, los isótopos utilizados para la corrección deben ser determinables sin ningún tipo de interferencia y con precisión suficiente. En el software del equipo se incluyen, con frecuencia, propuestas posibles para realizar la corrección.

Elemento	Isótopo	Interferencias inter-elemento causadas por iones isóbaricos e iones de doble carga	Interferencias causadas por iones poliatómicos
Ag	^{107}Ag	--	ZrO NbO, ZrOH
	^{109}Ag		
As	^{75}As	--	ArCl, CaCl
Au	^{197}Au	--	TaO
B	^{11}B	--	BH
Ba	^{138}Ba	La^+ , Ce^+	--
Ca	^{43}Ca	--	CNO
	^{44}Ca	--	COO
Cd	^{111}Cd	--	MoO, MoOH, ZrOH
	^{114}Cd	Sn	MoO, MoOH
Co	^{59}Co	--	CaO, CaOH, MgCl
Cr	^{52}Cr	--	ArO, ArC, ClOH
	^{52}Cr	Fe^+	ClO, ArOH
Cu	^{63}Cu	--	ArNa, POO, MgCl
	^{65}Cu	--	SOOH
Eu	^{151}Eu	--	BaO



SECRETARÍA DE
ECONOMÍA

NMX-AA-131/2-SCFI-2008
8/31

	¹⁵³ Eu	--	BaO
Ga	⁶⁹ Ga	Ba++	CrO, ArP, ClOO
Ge	⁷⁴ Ge	Se+	ArS, ClCl
In	¹¹⁵ In	Sn+	--
Ir	¹⁹³ Ir	--	HfO
Mg	²⁴ Mg	--	CC
	²⁵ Mg	--	CC
Mn	⁵⁵ Mn	--	NaS, ArOH, ArNH
Mo	⁹⁸ Mo	Ru+	--
Ni	⁵⁸ Ni	Fe+	CaO, CaN, NaCl, MgS
	⁶⁰ Ni	--	CaO, CaOH, MgCl, NaCl
Pd	¹⁰⁸ Pd	Cd+	MoO, ZrO
Pt	¹⁹⁵ Pt	--	HfO
Re	¹⁸⁷ Re	Os+	--
Ru	¹⁰² Ru	Pd+	--
Sb	¹²³ Sb	Te+	--
Sc	⁴⁵ Sc	--	COO, COOH
Se	⁷⁷ Se	--	CaCl, ArCl, ArArH
	⁷⁸ Se	Kr+	ArAr, CaCl
	⁸² Se	Kr+	--
Sn	¹²⁰ Sn	Te+	--
V	⁵¹ V	--	ClO, SOH, ClN, ArNH
W	¹⁸⁴ W	Os+	--
Zn	⁶⁴ Zn	Ni+	AlCl, SS, SOO, CaO
	⁶⁶ Zn	Ba++	PCl, SS, FeC, SOO
	⁶⁸ Zn	Ba++, Ce++	FeN, PCl, ArS, FeC, SS, ArNN, SOO

En presencia de elementos en altas concentraciones máscas, pueden presentarse interferencias debidas a la formación de poliátomos o iones con doble carga que no están listados en esta tabla.

Tabla 2.- Interferencias isóbaricas importantes

Elemento	Isótopo recomendado y corrección interelemento
As	⁷⁵ As -3.127(⁷⁷ Se - 0.815 ⁸² Se) o
	⁷⁵ As -3.127(⁷⁷ Se + 0.322 0 ⁷⁸ Se)
Ba	¹³⁸ Ba -0.00 900 8 ¹³⁹ La – 0.002 825 ¹⁴⁰ Ce
Cd	¹¹⁴ Cd -0.026 84 ¹¹⁸ Sn
Ge	⁷⁴ Ge -0.138 5 ⁸² Se
In	¹¹⁵ In -0.014 86 ¹¹⁸ Sn

Mo	^{98}Mo	- 0.110 6 ^{101}Ru
Ni	^{58}Ni	- 0.048 25 ^{54}Fe
Pb	^{208}Pb	+ ^{207}Pb + ^{206}Pb
Se	^{82}Se	- 1.009 ^{83}Kr
Sn	^{120}Sn	- 0.013 44 ^{125}Te
V	^{51}V	- 3.127 (^{53}Cr - 0.113 4 ^{52}Cr)
W	^{184}W	- 0.001 242 ^{189}Os

Tabla 3.- Ejemplos de isótopos adecuados por sus masas atómicas relativas y ecuaciones de corrección

5.2.3 Interferencias isobáricas de iones poliatómicos

Los iones poliatómicos se forman por concurrencia de los componentes del gas de plasma, los reactivos y la matriz de la muestra (por ejemplo la interferencia a la masa relativa ^{75}As por $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ y $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}$). En la tabla 3 se dan ejemplos de ecuaciones de corrección; la información relativa a la magnitud de las interferencias se indica en la tabla 4. Esta interferencia tiene particular relevancia para algunos elementos (por ejemplo, As, Cr, Se, V).

Se recomienda al analista comprobar regularmente la magnitud de esta interferencia para el instrumento utilizado

En caso de correcciones matemáticas, debe tenerse presente que la magnitud de la interferencia depende tanto del ajuste del plasma (por ejemplo grado de formación de óxidos) como de la concentración másica del elemento interferente que, usual mente es un componente variable de la solución de la muestra.

5.3 Interferencias no espectrales

Para información detallada sobre interferencias no espectrales, véase el apartado 6.2 de ISO 17294-1.

Elemento	Isótopo	Concentración másica simulada ^a	Tipo de interferencia
As	^{75}As	1.0	ArCl
Co	^{59}Co	0.2 a 0.8	CaOH

Cr	⁵² Cr	1.0	CIOH
	⁵³ Cr	1.0	ArC
Cu	⁶³ Cu	5.0	CIO
		1.0 a 3.0	ArNa
	⁶⁵ Cu	1.0 a 1.6	POO
		2.0	ArMg
		2.0	POO
Ga	⁶⁹ Ga	2.0	SOOH
		1.0 a 25	Ba + +
		0.3	ArP
	⁷¹ Ga	1.0	CIOO
Ge	⁷⁴ Ge	0.2 a 0.6	ArP
		0.3	CICI
Mn	⁵⁵ Mn	0.3	ArS
		3.0	KO
		3.0	NaS
Ni	⁵⁸ Ni	3.0	NaS
	⁶⁰ Ni	2.5	CaO, CaN
Se	⁷⁷ Se	3 a 12	CaO, CaOH
V	⁵¹ V	10	ArCl
		1 a 5	CIO, CIN
Zn	⁶⁴ Zn	1.0	SOH
		7	ArMg
		3	CaO
		8	SS, SOO
	⁶⁶ Zn	1	POOH
		2.0	Armaba + +
		5	SS, SOO
		4	PCI
		2	Ba + +
	⁶⁸ Zn	50	ArS, SS, SOO
		4	Ba + +

^a Hasta las concentraciones indicadas no se observaron interferencias, no obstante, el usuario debe comprobarlo.

Tabla 4.- Interferencias importantes de las soluciones de Na, K, Ca, Mg, Cl, S, P (ρ = 100 mg/L) y Ba (ρ = 1000 µg/L)

Para la determinación de elementos a nivel de trazas o ultratrazas, los reactivos deben tener la pureza adecuada. La concentración del analitos o de sustancias interferentes en los reactivos y en el agua debe ser despreciable en comparación con la mínima concentración a determinar.

Para la conservación y digestión de las muestras, es conveniente utilizar ácido nítrico para minimizar las interferencias debidas a poliátomos.

6.1 Agua, Calidad 1 según lo indicado en la Norma ISO 3696.1987, para la preparación de la muestra y las diluciones.

6.2 Ácido nítrico, $\rho(\text{HNO}_3) = 1,4 \text{ g/mL}$

NOTA - El ácido nítrico está disponible tanto como $\rho(\text{HNO}_3) = 1,40 \text{ g/mL}$ [$w(\text{HNO}_3) = 650 \text{ g/kg}$] y como $\rho(\text{HNO}_3) = 1,42 \text{ g/mL}$ [$w(\text{HNO}_3) = 690 \text{ g/kg}$]. Ambos son adecuados para su empleo en este método siempre que el contenido de los analitos de interés sea mínimo.

6.3 Ácido clorhídrico, $\rho(\text{HCl}) = 1,16 \text{ g/mL}$.

6.4 Ácido clorhídrico, $c(\text{HCl}) = 0,2 \text{ mol/L}$.

6.5 Ácido sulfúrico, $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,84 \text{ g/mL}$.

6.6 Peróxido de hidrógeno, $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 30 \%$.

NOTA Tomar en cuenta que el peróxido de hidrógeno se estabiliza frecuentemente con ácido fosfórico.

6.7 Soluciones estándar madre de los elementos, Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ge, Hf, Ho, In, Ir, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nd, Ni, P, Pb, Pd, Pr, Pt, Rb, Re, Rh, Ru, Sb, Sc, Se, Sm, Sn, Sr, Tb, Te, Th, n, Tm, D, V, W, Y, Yb, Zn y Zr, cada una de una concentración, $\rho = 1\,000 \text{ mg/L}$.

Se encuentran comercialmente disponibles soluciones estándar de referencia de cada elemento independiente o soluciones estándar multielemento, con las apropiadas especificaciones, que indican el ácido utilizado y la técnica de preparación. También son admisibles soluciones madre con diferentes concentraciones de los analitos (por ejemplo, 1 000 mg/L).

Estas soluciones se consideran estables durante un periodo superior a un año pero, en lo que respecta a la estabilidad garantizada, es conveniente considerar las recomendaciones del fabricante.

6.8 Soluciones estándar aniónicas, $\rho = 1\ 000\text{ mg/L}$ de Cl^{-1} , de PO_4^{3-} y de SO_4^{2-}

Preparar estas soluciones a partir de los ácidos respectivos. También están disponibles comercialmente. Son también admisibles soluciones madre con diferentes concentraciones de los analitos (por ejemplo, 100 mg/L).

Estas soluciones se consideran estables durante un periodo superior a un año pero, en lo que respecta a la estabilidad garantizada, es conveniente considerar las recomendaciones del fabricante.

6.9 Soluciones estándar multielemento

Dependiendo del objeto y campo de aplicación, pueden ser necesarias diferentes soluciones estándar multielemento. En general, cuando se combinan soluciones estándar multielemento, se debe tener en cuenta la compatibilidad química así como la posible hidrólisis de los componentes. Deben tomarse precauciones para prevenir posibles reacciones químicas (por ejemplo, de precipitación).

Los ejemplos indicados mas adelante consideran también las diferentes sensibilidades de varios espectrómetros de masas.

Las soluciones estándar multielemento se consideran estables durante varios meses, si se conservan en la oscuridad.

Esto no es aplicable a soluciones estándar multielemento que tienen tendencias a sufrir reacciones de hidrólisis, en particular a las soluciones de Bi, Mb, Mo, Sn, Sb, Te, W, Hf y Zr.

En lo que respecta a la estabilidad garantizada de todas las soluciones, véanse las recomendaciones del fabricante.

6.9.1 Solución estándar multielemento A, cuya composición es la siguiente:

- ρ (As, Se)=mg/L
- ρ (Ag, Al, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, La, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Rb, Sr, Th, Tl, U, V, Zn)=10 mg/L

Se toman con una pipeta 20 mL de cada solución madre elemental (As, Se) (6.7) y 10 mL de cada solución estándar madre de los elementos (Ag, Al, B, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, La, Li, Mn, Ni, Pb, Rb, Sr, Th, Tl, U, V, Zn) (6.7) y se introducen en un matraz aforado de 1 000 mL.

Pueden utilizarse soluciones estándar multielemento con más elementos, siempre que se verifique que estas soluciones son estables y que no se producen reacciones químicas. Esto debe comprobarse de nuevo unos cuantos días después de ser utilizadas por primera vez (algunas veces puede producirse precipitación después de la preparación).

6.9.2 Solución estándar multielemento B, cuya composición es la siguiente:

- ρ (Au, Mo, Sb, Sn, W, Zr)=5 mg/L

Se toman con una pipeta 2,5 mL de cada solución madre elemental (Au, Mo, Sb, Sn, W, Zr) (6.7) en un matraz aforado de 500 mL.

Se añaden 40 mL de ácido clorhídrico (6.3)

Se afora con agua (véase 6.1) y se transfiere a un recipiente adecuado para su conservación.

6.9.3 Solución del elemento de referencia (solución de estándar interno)

La selección de elementos para la solución del elemento de referencia depende del problema analítico. Las soluciones de estos elementos deberían cubrir el



rango de masas de interés. Las concentraciones de estos elementos en la muestra deberían ser despreciables. Los elementos In, Lu, Re, Rh e Y han sido considerados apropiados para este fin.

A título de ejemplo pueden utilizarse las siguientes soluciones de elemento de referencia:

- ρ (Y, Re) = 5 mg/L

Se toman con una pipeta 5 mL de cada solución estándar madre de los elementos (Y, Re) (6.7) y se introducen en un matraz aforado de 1 000 mL.

Se añaden 10 mL de ácido nítrico (6.2).

Se afora con agua (véase 6.1) y se transfiere a un recipiente adecuado para su conservación.

6.10 Soluciones de calibración multielemento

Se seleccionan las concentraciones másicas de las soluciones de calibración que permitan obtener una precisión y reproducibilidad suficientes, asegurándose de que queda cubierto el rango de trabajo.

Es conveniente comprobar regularmente la estabilidad de las soluciones de calibración. Debido a sus relativamente bajas concentraciones másicas respectivas, es conveniente reemplazarlas por soluciones de nueva preparación al menos una vez al mes o, más frecuentemente, para los elementos que tienen tendencia a la hidrólisis. En casos especiales es necesaria realizar la preparación diariamente. El usuario debe determinar el periodo máximo de estabilidad de las soluciones de calibración.

Se transfieren la(s) solución(es) A (6.9.1) y B (6.9.2) a recipientes adecuados para su conservación.

Si la determinación se lleva a cabo tras un proceso previa de digestión (9.2), la matriz de la(s) solución(es) de calibración multielemento A (6.9.1) y B (6.9.2) debe ajustarse a la de los digeridos.

El rango de trabajo, en general, puede cubrir el intervalo comprendido entre 0.1 µg/L y 50 µg/L o una parte de él.

6.10.1 Solución(es) de calibración multielemento A. Se prepara la(s) solución(es) A que cubran el rango de trabajo requerido por dilución de la solución estándar multielemento A (véase el apartado 6.9.1). Se añaden 10 mL de ácido nítrico (6.2) por litro y se afora con agua (6.1). Si es necesario, se añade antes de aforar la solución del elemento de referencia (6.9.3) hasta obtener una concentración de los elementos de referencia, por ejemplo, de 50 µg/L.

6.10.2 Solución(es) de calibración multielemento B. Se prepara la(s) solución(es) B que cubran el rango de trabajo requerido por dilución de la solución estándar multielemento B (véase el apartado 6.9.2). Se añaden 5 mL de ácido clorhídrico (6.3) por litro y se afora con agua (6.1). Si es necesario, se añade antes de aforar la solución del elemento de referencia (6.9.3) hasta obtener una concentración de los elementos de referencia, por ejemplo, de 50 µg/L.

6.11 Solución de blanco de calibración

En lo que respecta a la pureza deben fijarse exigencias severas. El usuario debería asegurarse de que los niveles de fondo en cuanto a las concentraciones de los analitos no son significativas para los resultados de los análisis.

6.11.1 Solución de blanco de calibración A. Se toman con una pipeta 0,5 mL de ácido nítrico (6.2) y se introducen en un matraz aforado de 100 mL fabricado en perfluoroalcoxi (PFA) o en hexafluoroeteno propeno (FEP) y se afora con agua (6.1). Si es necesario, se añade antes de aforar la solución del elemento de referencia (6.9.3) hasta obtener una concentración de los elementos de referencia, por ejemplo, de 50 µg/L.

Si la determinación se lleva a cabo tras una digestión previa (9.2), la matriz de la solución de blanco de calibración A debe ajustarse a la de los digeridos.

6.11.2 Solución de blanco de calibración B. Se toma con una pipeta 1,0 mL de ácido clorhídrico (6.3) y se introduce en un matraz aforado de 100 mL fabricado en perfluoroalcoxi (PFA) o en hexafluoroeteno propeno (FEP) y se afora con agua (6.1). Si es necesario, se añade antes de aforar la solución del elemento de referencia (6.9.3) hasta obtener una concentración de los elementos de referencia, por ejemplo, de 50 µg/L.

Si la determinación se lleva a cabo tras una digestión previa (9.2), la matriz de

la solución de blanco de calibración B debe ajustarse a la de los digeridos.

6.12 Solución de optimización

La solución de optimización sirve para la calibración de masas y para la optimización de las condiciones instrumentales tales como, por ejemplo, el ajuste de máxima sensibilidad con respecto a la mínima tasa de formación de óxidos y de iones de doble carga.

Es conveniente que contenga elementos que cubran el rango completo de masas, así como elementos con tendencia a elevada tasa de formación de óxidos o de iones de doble carga. Por ejemplo, resulta adecuada una solución de optimización que contenga Mg, Cu, Rh, In, Ba, La, Ce, U y Pb. Los elementos Li, Be y Bi resultan menos apropiados porque tienden a causar efectos de memoria.

Las concentraciones másicas de los elementos empleados para la optimización deberían seleccionarse para obtener señales de mas de 10 000 cuentas/s.

Para más información, véase las consideraciones generales indicadas en la ISO 17294-1.

6.13 Solución de matriz

Las soluciones de matriz sirven para determinar los factores de corrección a aplicar en las ecuaciones correspondientes. Se debe ser muy exigente en cuanto a la pureza de los reactivos básicos debido a las elevadas concentraciones másicas. Es conveniente que el usuario se asegure de que los niveles de fondo de los analitos en la solución de matriz no son significativos para los resultados del análisis. La composición puede ser la siguiente:

- ρ (Ca) = 200 mg/L;
- ρ (Cl) = 300 mg/L
- ρ (PO_4^{3-}) = 25 mg/L
- ρ (SO_4^{2-}) = 100 mg/L

Se toman con una pipeta 200 mL de la solución madre elemental de Ca (6.7), 300 mL de la solución madre aniónica de Cl^- (6.8), 25 mL de la solución madre aniónica de PO_4^{3-} (6.8) y 100 mL de la solución madre aniónica de SO_4^{2-} (6.8)

y se introducen en un matraz volumétrico de 1000 mL.

Se añaden 10 mL de ácido nítrico (6.2).

Se afora con agua (6.1) y se transfiere a un recipiente adecuado para su conservación.

7 APARATOS

La estabilidad de las muestras y de las soluciones de calibración y de medida depende fuertemente del material de recipiente. Dicho material someterse a los controles adecuados según las necesidades específicas. Para la determinación de elementos en un rango de concentración muy bajo no es conveniente utilizar vidrio ni cloruro de polivinilo (PVC). En su lugar, se recomienda emplear recipientes de perfluoroalcoxi (PFA), hexafluoroeteno propeno (FEP) o de cuarzo, previamente limpiados con ácido nítrico concentrado y caliente en un sistema cerrado. Para la determinación de elementos en un rango de concentraciones más elevado es permisible también el uso de recipientes de polietileno de alta densidad (HDPE) o de politetrafluoroeteno (PTFE) para la recolección de las muestras.

Inmediatamente antes de su uso, es conveniente lavar cuidadosamente todo el material de vidrio con ácido nítrico diluido [por ejemplo, $w(\text{HNO}_3) = 10\%$] y posteriormente enjuagar varias veces con agua (6.1).

Está permitido utilizar micropipetas puesto que hace posible también la preparación de volúmenes muy bajos de soluciones de calibración. También está admitido el empleo de dilutores. Hay que controlar las impurezas de cada lote de puntas de pipeta y recipientes de plástico desechables.

Para información más detallada sobre la instrumentación, véase el ISO 17294-1.

7.1 Espectrómetro de masas

Se requiere un espectrómetro de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP) adecuado para análisis isotópico y multielemento. El espectrómetro debería ser capaz de realizar barrido en el rango de masas comprendido desde 5 m/z (UMA) hasta 240 m/z (UMA), con una resolución mínima de 1 m_r/z al 5% de la altura del pico (m_r = masa relativa de una especie atómica; z =

numero de cargas). El instrumento puede estar dotado de un sistema de detección de rango dinámico convencional o extendido.

7.2 Regulador del flujo de masas

Se requiere un controlador de flujo másico en la alimentación de gases del nebulizador. También resultan útiles controladores de flujo másico para el gas de plasma y el auxiliar. Una cámara de nebulización refrigerada con agua puede resultar beneficiosa para la reducción de algunos tipos de interferencias (por ejemplo, las causadas por especies de óxidos poliatómicos).

NOTA – El plasma es muy sensible a las variaciones en el flujo de gases.

7.3 Nebulizador con bomba peristáltica de velocidad variable; a este respecto, en ISO 17294-1, 5.1.2, se proporciona información sobre diferentes tipos de nebulizadores.

7.4 Alimentación de gas argón, de alta pureza, por ejemplo > 99,99 %.

7.5 Material de vidrio, consistente en:

- matraces volumétricos, por ejemplo de 50 mL, 100 mL, 500 mL y 1 000 mL;
- matraces Erlenmeyer, por ejemplo de 100 mL;
- pipetas, por ejemplo de 1 mL, 2mL, 5 mL, 10 mL, 20 mL y 25 mL.

7.6 Recipientes de conservación, para las soluciones madre, estándar, de calibración y de las muestras.

Para la determinación de elementos en un rango normal de concentraciones, resultan suficientes para almacenamiento y conservación de las muestras recipientes de polietileno de alta densidad (HDPE) o de politetrafluoroetileno (PIFE). Para determinación de elementos a niveles de ultratrazas resulta preferible emplear otros materiales para los recipientes como el perfluoroalcoxi (PFA) o el hexafluoroeteno propeno (FEP). En cualquier caso, el usuario ha de comprobar la idoneidad de los recipientes seleccionados.

8 MUESTREO

Se realiza el muestreo de acuerdo con lo indicado en las Normas ISO 5667-1, ISO 5667-2 e ISO 5667-3. Debido a los extremadamente elevados requerimientos de pureza en el análisis de trazas y ultratrazas, es preciso evitar cualquier impureza.

Las concentraciones de los elementos pueden cambiar con relativa rapidez tras el muestreo, como consecuencia de efectos de adsorción o de desorción. Esto resulta de especial importancia, por ejemplo, en el caso de Ag, As, B, Se y Sn. La selección del material constitutivo del recipiente depende de la concentración másica de los elementos a determinar.

Para la determinación de la fracción disuelta de los elementos, se filtra la muestra a través de un filtro de membrana de 0,45 μm de tamaño de poro. Se deben controlar las impurezas de cada lote de filtros de membrana. Se utilizan varias porciones de la muestra para enjuagar el sistema de filtración, descartando y finalmente recolectar el volumen de filtrado requerido.

Se añaden 0,5 mL de ácido nítrico (6.2) por cada 100 mL de muestra. Debe asegurarse que el pH es inferior a 2; si no es así, se añade la cantidad requerida de ácido nítrico.

En caso de determinación de elementos que forman compuestos que tienen tendencia a hidrolizarse, por ejemplo, Sb, Sn, W o Zr, se añade a una muestra adicional 1,0 mL de ácido clorhídrico (6.3) por cada 100 mL de agua. Debe asegurarse que el pH es inferior a 1; en caso contrario, se añade más ácido clorhídrico según se requiera.

9 PRETRATAMIENTO DE LA MUESTRA

9.1 Determinación de la concentración másica de elementos disueltos sin digestión

Se continúa de acuerdo con lo indicado en el capítulo 10, empleando el filtrado acidificado especificado en el capítulo 8. Si la experiencia ha demostrado que no se presentan cantidades significativas de partículas, puede omitirse el

proceso de filtración. Las muestras deben ser incoloras y tener una turbidez < 1,5 UNF (unidades nefelométricas de formacina), (véase la Norma ISO 7027).

9.2 Determinación de la concentración másica total tras digestión

La concentración másica determinada tal y como se indica en este capítulo no representa en todos los casos la concentración másica total, sino que se analizara únicamente la porción que es determinable, según el procedimiento de digestión utilizado, para una composición elemental determinada.

Se recomienda una digestión con ácido nítrico que debe llevarse a cabo conforme a lo indicado en la Norma ISO 15587-2. Si se elige agua regia, el procedimiento debe efectuarse conforme a la Norma ISO 15587-1, en cuyo caso, hay que tener presentes las posibles interferencias causadas por la elevada concentración de cloruros.

Algunos elementos y sus compuestos respectivos (por ejemplo, silicatos y óxido de aluminio) se disolverán de forma incompleta empleando este procedimiento.

- a) Se añaden 0,5 mL de ácido sulfúrico (6.5) y 0,5 mL de peróxido de hidrógeno (6.6) a 50 mL de la muestra de agua homogenizada.
- b) Se evapora la mezcla hasta formación de vapores de SO_3 .
- c) En caso de digestión incompleta, se añade una pequeña proporción de agua (6.1) tras refrigeración, se añade peróxido de hidrógeno (6.6) una vez más y se repite el tratamiento.
- d) Se disuelve el residuo en ácido clorhídrico diluido (6.4) y se ajusta el volumen a 50 mL con agua.
- e) Se trata el blanco de la misma manera.

Puede ser necesario emplear métodos de digestión especiales se van a determinar Sb, W o Zr.

Si la experiencia ha demostrado que se van a recuperar cuantitativamente los elementos sin descomposición, puede omitirse la digestión.

10 PROCEDIMIENTO

10.1 GENERALIDADES

En los métodos ICP-MS, la relación entre los números de cuentas medidos y las concentraciones másicas de un elemento es lineal a lo largo de varios órdenes de magnitud. Por lo tanto, pueden emplearse curvas lineales de calibración para la cuantificación. Para las medidas de rutina se comprueba la linealidad de las curvas de calibración a intervalos regulares. Este ensayo puede realizarse de acuerdo con la Norma ISO 8466-1.

Se ajustan los parámetros instrumentales del sistema ICP-MS siguiendo las instrucciones del fabricante.

Aproximadamente 30 min antes de la medida, se ajusta el equipo a las condiciones de trabajo.

Antes de cada serie de medidas, es conveniente verificar la sensibilidad y estabilidad del sistema por medio de la solución de optimización (6.12). Se comprueba la resolución y la calibración de masas con la frecuencia requerida por el fabricante.

Se ajusta el instrumento con ayuda de la solución de optimización (6.12) para minimizar los efectos interferentes (por ejemplo, formación de óxidos, formación de iones de doble carga) manteniendo una sensibilidad suficiente.

Se definen, conforme a la tabla 3, las masas atómicas relativas y las correcciones correspondientes.

Se definen los tiempos de lavado dependiendo de la longitud del circuito; en caso de grandes variaciones en las concentraciones másicas de las soluciones de medida, se han de prever tiempos de lavado más largos.

Se recomienda emplear una solución de elemento de referencia. Se añade la solución de elemento de referencia (6.9.3) a la solución de matriz (véase 6.13), a todas las soluciones de calibración multielemento (6.10), a las soluciones de calibración de blanco (6.11) y a todas las soluciones de medida. La concentración másica de los elementos de referencia debe ser la misma en todas las soluciones. Con frecuencia resulta apropiada una concentración másica de

$$\rho(Y, Re) = 50 \mu\text{g/L}$$

NOTA - La técnica ICP-MS tiene una excelente capacidad multielemento. La sensibilidad de la determinación depende de una serie de parámetros

(flujo del nebulizador, potencia de radiofrecuencia, voltaje de la lente, modo de voltaje de la lente, etc.). No es posible conseguir un ajuste óptimo instrumental para todos los elementos simultáneamente.

10.2 CALIBRACIÓN DEL SISTEMA ICP-MS

Cuando se evalúa inicialmente un sistema analítico y, con carácter periódico después, se establece una curva de calibración para cada elemento a determinar utilizando como mínimo cinco puntos de medida (por ejemplo, la solución de calibración de blanco y cuatro soluciones de calibración).

Para el trabajo diario, una solución de blanco y una o dos soluciones de calibración son suficientes para comprobar la validez de la curva de calibración con una muestra de referencia certificada, una muestra estándar o una muestra de control interna adecuada (considérense también los comentarios indicados en ISO 17294-1, en 9.1).

En general, se procede de la siguiente manera:

Se preparan y miden las soluciones de blanco de calibración (6.11) y las soluciones de calibración multielemento (6.10). Siguiendo las instrucciones del fabricante, se establece una curva de calibración. Cada punto de referencia debería ser la media de dos replicas como mínimo.

Se toman en cuenta las posibles discrepancias en la composición isotópica entre las soluciones de calibración y las soluciones de medida (como es el caso, por ejemplo, de Li, Pb, U).

10.3 MEDICIÓN DE LA SOLUCIÓN DE MATRIZ PARA LA EVALUACIÓN DE LOS FACTORES DE CORRECCIÓN

Para evaluar y actualizar los factores de corrección, se miden las soluciones de matriz (6.13) a intervalos regulares dentro del ciclo de medida.

10.4 MEDICIÓN DE LAS MUESTRAS

Tras el establecimiento de las curvas de calibración, se miden los blancos y las muestras.

A intervalos suficientemente pequeños (por ejemplo, cada diez muestras) se comprueba la exactitud de al menos una muestra de referencia o bien una muestra estándar o una muestra de control interno. Se recalibra, si es necesario.

Algunos elementos (por ejemplo Ag, B, Be, Li, Th) se purgan muy lentamente del sistema de introducción de muestras. Tras la obtención de elevados valores de cuentas, se deben comprobar estos efectos de memoria mediante la medida de una solución de calibración de blanco (6.11).

11 CÁLCULO

Las concentraciones másicas de cada elemento se determinan con ayuda del software instrumental. Se realizan los siguientes pasos para cada uno de los elementos.

- a) Se corrigen las cuentas por aplicación de las ecuaciones respectivas (véase la tabla 3)
- b) Se toman en consideración las cuentas obtenidas para las soluciones de calibración de blanco, de calibración y de medida y se relacionan con los valores de cuenta de los elementos de referencia. Se determina la pendiente de la curva y la ordenada al origen.
- c) Se determinan las concentraciones másicas de las muestras por medio de los valores de cuentas obtenidos y las graficas de calibración.
- d) Se corrigen los resultados teniendo en cuenta las concentraciones másicas de las soluciones de blanco de calibración e incorporando el cálculo según corresponda todas las etapas de dilución efectuadas. Si la muestra se digiere (véase apartado 9.2) y si es apropiado, debe utilizarse un procedimiento de blanco (solución de blanco de digestión).

Los requisitos fijados por el control de calidad analítico imponen que la determinación de las concentraciones másicas a través del software del equipo instrumental ha de ser verificable y estar perfectamente documentada. En todos los casos debe quedar claro que correcciones se han efectuado empleando el software.

Se informan los resultados con el número de cifras significativas aceptables en

función de la precisión de los valores medidos

EJEMPLOS	Cobre (Cu)	0,142 mg/L
	Cadmio (Cd)	0.50 µg/L

12 PRECISIÓN

Un ensayo interlaboratorios efectuado en Alemania en 1997 mostró los resultados reflejados en las tablas 5 a 7. Para descripción de las matrices de las muestras, véase el anexo A.

13 INFORME DE ENSAYO

- a) el informe de ensayo debe contener la siguiente información;
- b) una referencia a esta norma mexicana.
- c) la expresión de resultados tal y como se indica en el capítulo 12;
- d) el pretratamiento de la muestra, si procede;
- e) cualquier desviación de este método y toda circunstancia o detalle que pueda haber tenido influencia sobre el resultado.

Elemento	l	n	o	$\bar{x}$	σ_R	Reproducibilidad	σ_r	Repetibilidad
			%	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	CV %	$\mu\text{g/l}$	CV %
As	37	145	3.3	6.90	0.954	13.8	0.432	6.3
Ba	38	149	5.7	41.1	2.53	6.1	1.04	2.5
Cd	37	147	5.2	5.75	0.491	8.5	0.234	4.1
Co	38	151	2.6	2.33	0.269	11.6	0.140	6.0
Cr	38	151	0.0	3.39	0.634	18.7	0.294	8.7
Cu	38	151	2.6	26.7	2.02	7.6	0.93	3.5
Mn	39	155	2.5	205.0	13.2	6.4	5.9	2.9
Mo	38	150	2.6	4.45	0.402	9.0	0.187	4.2
Ni	35	137	11.0	5.44	0.786	14.5	0.397	7.3
Pb	39	155	2.5	13.6	1.13	8.3	0.64	4.7
Sn	34	132	3.6	1.19	0.241	20.3	0.157	13.2
Sr	40	158	0.0	117.0	8.1	6.9	3.4	3.0
Tl	31	124	8.1	0.272	0.0460	16.9	0.0290	10.7
V	33	129	8.5	1.15	0.311	27.0	0.121	10.5
Zn	36	143	7.7	27.6	2.56	9.3	1.43	5.2
l Es el número de laboratorios; n Es el número de valores; o Es el porcentaje de valores rechazados; x Es la media global; σ_R Es la desviación estándar de reproducibilidad; CV Es el coeficiente de variación; σ_r Es la desviación estándar de repetibilidad ^a También se midieron en la matriz de agua superficial antimonio (media global 0.33 $\mu\text{g/l}$) y zirconio (media global 0.98 $\mu\text{g/l}$). En ninguno de los dos casos pudo conseguirse un coeficiente de variación de reproducibilidad satisfactorio ^b Todos los datos están referidos a la determinación de la concentración másica de elementos disueltos (9.1).								

Tabla 5.- Datos de precisión para la matriz agua superficial ^{a b}

Elemento	l	n	o	$\bar{x}$	σ_R	Reproducibilidad	σ_r	Repetibilidad
				$\mu g/l$	$\mu g/l$	CV %	$\mu g/l$	CV %
As	37	145	3.3	20.1	4.36	21.7	1.44	7.2
Ba	37	147	7.0	437.0	19.6	4.5	11.7	2.7
Cd	37	141	5.4	2.11	0.542	25.7	0.227	10.8
Co	39	154	2.5	145.0	8.4	5.8	5.7	3.9
Cr	38	151	5.0	363.0	24.1	6.6	12.3	3.4
Cu	38	150	5.1	3334.0	239.6	7.2	117.0	3.5
Mn	39	155	2.5	1029.0	73.2	7.1	36.4	3.5
Mo	39	154	2.5	15.2	1.14	7.5	0.57	3.7
Ni	37	146	8.2	184.0	17.4	9.4	7.2	3.9
Pb	37	146	7.6	793.0	49.0	6.2	27.9	3.5
Sb	36	143	7.7	170.0	12.5	7.4	5.5	3.2
Sn	38	150	2.6	415.0	37.4	9.0	16.3	3.9
Sr	40	155	1.3	89.9	6.21	6.9	3.37	3.8
Tl	29	112	8.9	0.276	0.0765	27.7	0.0494	17.9
V	36	140	5.4	44.0	8.87	20.2	2.06	4.7
Zn	38	150	2.6	711.0	58.1	8.2	32.9	4.6
Zr	31	117	7.1	2.87	0.752	26.2	0.403	14.0
Para explicación de los símbolos, véase la tabla 5								

Tabla 6.- Datos de precisión para la matriz digerido con agua regia (véase la Norma ISO 15587-1)

Ele- men- -to	l	n	o	μ	$\bar{x}$	Tasa de recuperació %	σ_R	Reproducibilidad	σ_r	Repetibilidad
				$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$		$\mu\text{g/L}$	CV %	$\mu\text{g/L}$	CV %
As	37	146	5.2	192.0	186.0	97.1	14.8	7.9	6.4	3.4
Ba	37	147	7.5	8.0	7.90	98.8	0.580	7.3	0.319	4.0
Cd	34	135	12.9	2.0	1.98	99.1	0.190	9.6	0.135	6.8
Co	40	159	0.0	42.0	41.5	98.8	3.02	7.3	1.55	3.7
Cr	36	142	7.8	9.0	9.35	103.9	1986	21.2	0.721	7.7
Cu	39	155	0.0	48.0	48.2	100.3	3.83	8.0	1.64	3.4
Mn	39	155	2.5	97.0	95.3	98.2	6.52	6.8	3.05	3.2
Mo	37	146	8.2	7.0	6.85	97.8	0.474	6.9	0.256	3.7
Ni	40	157	1.3	93.0	91.2	98.0	8.55	9.4	3.91	4.3
Pb	36	142	8.4	6.0	6.43	107.2	0.491	7.6	0.287	4.5
Sb	39	154	0.0	114.0	114.0	99.9	11.1	9.8	4.0	3.5
Sn	38	149	3.2	120.0	117.0	97.9	8.4	7.1	4.2	3.5
Sr	40	157	1.3	24.0	23.3	97.1	1.66	7.1	1.07	4.6
Tl	31	121	14.8	0.9	0.892	99.1	0.0597	6.7	0.0419	4.7
V	35	138	12.7	245.0	240.0	97.9	26.9	11.2	11.3	4.7
Zn	39	155	0.0	183.0	188.0	102.5	17.2	9.2	7.1	3.8
Zr	31	119	7.8	4.0	4.47	111.8	0.967	21.6	0.334	7.5
μ Es el valor asignado										
Para explicación de los restantes símbolos véase la tabla 5										

Tabla 7.- Datos de precisión y tasa de recuperación para la matriz patrón sintético

14 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**.

15 BIBLIOGRAFÍA

- 15.1 DE BIEVRE, P. and BARNES, I.L. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 65, 1985, pp. 211-230.
- 15.2 ADAMS, F., GIJBELS, R. and GRIEKEN, VAN R. *Chemical Analysis*, Vol. 95 (1988). *A Series of Monographs on Analytical Chemistry and its Applications, Inorganic Mass Spectrometry*. John Wiley and Sons, New York.
- 15.3 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.
- 15.4 DATE, A.R. and GRAY, AL. (Editors) *Applications of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. Blackie & Son Ltd., London (1989).
- 15.5 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.
- 15.6 MONTASER A. (Editor) *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Wiley VCH New York (1998).
- 15.7 THOMPSON, M. and WALSH, J.N. *Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry*, 2nd edition. Blackie & Son Ltd., London (1989).
- 15.8 BROEKAERT, J.A.C. *Analytiker-Taschenbuch* Vol. 9 (1990), GÜNZLER, H. and others (Editors), Springer Verlag, Heidelberg.

- 15.9** 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.
- 15.10** WELZ, B. and SPERLING, M. *Atomic Absorption Spectroscopy*, Wiley VCH, Federal Republic of Germany, (1999) ISBN 3-527-28571-7.
- 15.11** ISO 7027, *Water Quality – Determination of turbidity*.
- 15.12** ISO 17294-2: 2003. Water quality. Application (of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Part 2: Determination of 62 elements.

16 CONCORDANCIA CON NORMAS INTERNACIONALES

Esta norma mexicana coincide totalmente con la norma internacional ISO 17294-2: 2003 Water quality. Application (of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Part 2: Determination of 62 elements.

México D.F., a

**DR. FRANCISCO RAMOS GÓMEZ
DIRECTOR GENERAL DE NORMAS**

17 APÉNDICE INFORMATIVO

ANEXO A

DESCRIPCIÓN DE LAS MATRICES DE LAS MUESTRAS EMPLEADAS EN EL ENSAYO INTERLABORATORIOS

A.1 AGUA SUPERFICIAL

La muestra de agua superficial para el ensayo interlaboratorios (véase la tabla 5) se tomó del arroyo "Meitze", situado en el macizo montañoso alemán Harz (Baja Sajonia). La muestra se homogenizó y filtró a través de un filtro de membrana de 0,45 μm de tamaño de poro. Posteriormente se acidificó con ácido nítrico concentrado al 1 % (en volumen). Se cuantificaron los siguientes parámetros para caracterizar la matriz (véase la tabla A.1):

Ión o parámetro		Unidad	Resultado
pH			6.2
Conductividad eléctrica	(25 °C)	$\mu\text{S/cm}$	310
Calcio	(Ca^{2+})	mg/l	30.0
Magnesio	(Mg^{2+})	mg/l	4.6
Sodio	(Na^{+})	mg/l	41.0
Potasio	(K^{+})	mg/l	5.6
Hierro	(Fe^{2+})	mg/l	1.7
Cloruro	(Cl^{-})	mg/l	25.0
Sulfato	(SO_4^{2-})	mg/l	28.0
Nitrato	(NO_3^{-})	mg/l	10.5
Hidrógeno carbonato	(HCO_3^{-})	mg/l	141

Tabla A.1.- Matriz de agua superficial utilizada para el ensayo interlaboratorios

Los siguientes elementos fueron añadidos empleando para ello las respectivas soluciones madre de cada uno de los elementos (6.7):

- arsénico,
- berilio,
- bismuto,
- cadmio,
- cesio,
- galio,



- selenio,
- talio,
- uranio.

A.2 ESTÁNDAR SINTÉTICO

La solución estándar para el ensayo interlaboratorios (véase la tabla 7) fue preparada por dilución de las soluciones madre de cada elemento (6.7). Se añadieron 10 mL de ácido clorhídrico (6.3) por litro y la solución se aforó con agua (6.1).