

3190UY

Determinación de elementos trazas en aguas naturales por plasma acoplado inductivamente con detector de masas (ICP – MS)



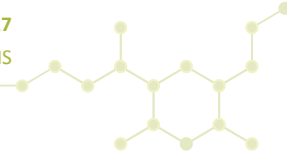
Elaborado - V. Muñoz

Modificado - No aplica

Revisado - A. Mangarelli, Jefe Sección Instrumental

Aprobado - N. Barboza, Director División Laboratorio Ambiental





1. APLICACIÓN

1.1. Esta normativa técnica es aplicable a la determinación de los elementos establecidos en la Tabla 1, en aguas naturales digeridas, o no. Para algunas muestras, estos límites pueden verse modificados por características propias de la matriz o tratamiento previo, debiéndose informar el límite de reporte correspondiente.

Tabla 1

Elemento	Rango µg/L
Li	5-2500
Be	1-2500
B	500-2500
Al	120-2500
Cr	3-500
Mn	5-2500
Fe	50-2500
Co	1-2500
Ni	10-500
Cu	4-500
Zn	30-500
As	2-500
Se	4-500
Ag	0,4-250
Cd	0,2-500
Sb	4-500
Ba	50-2500
Pb	2-500

Nota 1: Los rangos establecidos en la Tabla 1 corresponden a muestras digeridas y diluidas 1/10. Para muestras donde se analice contenido soluble, los límites inferiores de reporte serán un orden menor.

2. REFERENCIAS

- 2.1. Manual de Calidad – Laboratorio Ambiental DINAMA
- 2.2. Manual de Gestión de Calidad – Laboratorio Ambiental DINAMA
- 2.3. Manual de Control de Calidad Analítico – Laboratorio Ambiental DINAMA
- 2.4. Carpeta de mantenimiento y control de equipos– Laboratorio Ambiental DINAMA
- 2.5. Procedimiento: “Digestión de efluentes industriales y de aguas naturales con turbidez mayor a 1 NTU para la posterior determinación de metales, salvo mercurio.”(3237UY)
- 2.6. Procedimiento: “Digestión de muestras líquidas con turbidez mayor a 1 NTU, efluentes industriales, aguas naturales, soluciones de extracción del test de toxicidad (TCLP), etc., para la determinación del contenido total de metales.”(3236UY)
- 2.7. Instructivos de uso de balanza (INE 06, INE 07, INE94).
- 2.8. Instructivo de uso de equipo de digestión CEM (INE 18), ALTON PAAR (INE 71).
- 2.9. Instructivo para preparación de agua desionizada (INE 28, INE 82).
- 2.10. Instructivo para preparación de agua destilada (INE 36, INE 109).
- 2.11. Rutas de análisis (RIN 13 y RIN 43)
- 2.12. Instructivos de uso del ICP-MS (INE 120)
- 2.13. Registro de patrones calibrados y equipos controlados(RGC 32)
- 2.14. Instructivo de uso de la centrifuga (INE 49)

3. RESUMEN DEL MÉTODO

- 3.1. Este procedimiento describe la determinación simultánea de los elementos señalados en la Tabla 1, por el método de plasma acoplado inductivamente con detector de masas (ICP-MS). Las muestras líquidas son introducidas en el equipo mediante un nebulizador. El aerosol resultante es transportado por gas argón a la antorcha de plasma de radio-frecuencia de alta temperatura, donde los elementos target son desolvatados, atomizados e ionizados. Los iones generados son introducidos, por medio de una interfase de vacío, en el espectrómetro de masas. Los iones introducidos se separan por la relación masa/carga y son detectados por el electromultiplicador. La concentración de los elementos en las muestras se determina mediante una curva de calibración apropiada.
- 3.2. Si se requiere el contenido total de los analitos, las muestras deben ser digeridas usando los métodos de preparación apropiados (2.5, 2.6). Muestras con turbidez menor o igual a 1 NTU pueden ser analizadas para contenido total sin digestión previa. Para el análisis de contenido soluble se requiere filtración de las muestras por filtro con tamaño de poro 0,45 μm previo a la acidificación y la digestión no es necesaria.

4. PRECAUCIONES DE SEGURIDAD

- 4.1. Usar lentes de seguridad, guantes resistentes a ácidos y túnica.
- 4.2. Realizar el agregado de ácidos bajo campana de extracción de gases.
- 4.3. Realizar el lavado de material con ácido con guantes resistente a ácidos.

5. INTERFERENCIAS

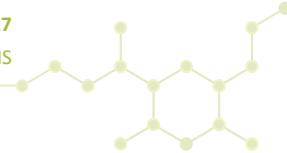
- 5.1. Las interferencias isobáricas en ICP-MS están causadas por isótopos de elementos diferentes que forman iones atómicos con la misma relación masa a carga (m/z). Estas pueden ser minimizadas por el uso de ecuaciones de interferencia adecuadas. Otra posibilidad es seleccionar otro isótopo del analito a determinar, que no se encuentre interferido.
- 5.2. Las interferencias de iones doble cargados o las interferencias isobáricas moleculares en ICP-MS están causadas por iones que tienen más de una carga o átomo, respectivamente.
Estas son corregidas por ecuaciones de interferencia apropiadas basadas en la constancia de las relaciones isotópicas observadas para las especies interferentes. Para minimizar este tipo de interferencias es indispensable la optimización de la tuning del equipo de manera de reducir la generación de especies doble carga y de óxidos. La celda de reacción (octopolo) ayuda a la reducción de las interferencias moleculares para algunos de los elementos analizados.
- 5.3. Las interferencias físicas o no espectroscópicas están asociadas a la nebulización de la muestra, al proceso de transporte, así como a la eficiencia de ionización. El estándar interno puede ser utilizado para corregir las interferencias físicas. La elección correcta del estándar interno a utilizar para cada analito debe ser de forma tal que los dos se vean afectados de igual manera por la matriz.
- 5.4. Las interferencias de memoria o carry-over pueden ocurrir cuando son analizados secuencialmente muestras y estándares entre los que hay una gran diferencia de concentración. El tiempo de enjuague entre dos muestras debe ser lo suficientemente largo para eliminar las interferencias significativas de memoria.

6. MUESTREO Y PRESERVACIÓN DE LA MUESTRA

- 6.1. Recolectar en frasco de polietileno o vidrio de borosilicato de 250 mL para aguas naturales con cierre hermético o en bolsa de muestreo de líquido de plástico descartable.
- 6.2. Preservar ajustando a pH menor a 2 con ácido nítrico, indicándolo en la etiqueta. Refrigerar a $\leq 6\text{ }^\circ\text{C}$ ($> 0\text{ }^\circ\text{C}$). Para contenido soluble, filtrar la muestra previo a la acidificación de la misma, por tamaño de poro de 0,45 μm . Analizar antes de 6 meses.

7. INSTRUMENTAL Y MATERIALES

- 7.1. Espectrómetro de masas con plasma acoplado inductivamente.
- 7.2. Balanza de resolución 0,001 g (INE 06 ó INE 07).
- 7.3. Balanza de resolución 0,0001 g (INE 94).
- 7.4. Micropipetas automáticas de volumen variable (entre 10 y 1000 μL).



- 7.5. Tubos de plástico, con tapa, descartables, de 10 mL y 50 mL de capacidad y tubos plástico compatibles con autosampler.
- 7.6. Equipo para filtración a vacío: bomba de vacío, trampa de agua, kitasato receptor del filtrado y portafiltro. Alternativamente pueden ser usadas jeringas con filtro de cartucho Sartorius Minisart o similar, con tamaño de poro de 0,45 μm .
- 7.7. Filtros de 0,45 μm de tamaño de poro de policarbonato o ésteres de celulosa.

8. REACTIVOS

- 8.1. Ácido nítrico (HNO_3 Nro. CAS 7697-37-2): ácido nítrico concentrado al 65 %, $d = 1,40 \text{ g/mL}$, Merck 1.00456 o equivalente. El ácido nítrico a utilizar debe cumplir 13.5 para cada elemento analizado.
- 8.2. Agua destilada (grado 3, según ISO 3696 en su versión vigente)
- 8.3. Agua desionizada (grado 2, según ISO 3696 en su versión vigente)
- 8.4. Soluciones estándares: son necesarias soluciones estándares certificados individuales o multi elementales de los siguientes elementos: Litio, Berilio, Boro, Aluminio, Cromo, Manganeseo, Hierro, Cobalto, Níquel, Cobre, Cinc, Arsénico, Selenio, Plata, Cadmio, Antimonio, Bario, Plomo, Merck Certipur® 1.09492.0100, TraceCert® 92091 o similar. Cuando se preparan so-luciones multielementales a partir de estándares individuales, tener en cuenta precipitacio-nes u otras incompatibilidades. Es necesaria la utilización de soluciones de diferente origen para la preparación de la curva y los controles de calidad.
- 8.5. Solución estándar interno conteniendo: Bi, Ge, In, Li^6 , Lu, Rh, Sc, Tb, de concentración aproximada 1 mg/L en 5 % de HNO_3 .
- 8.6. Solución de tuning/optimización de instrumento, conteniendo Cerio, Cobalto, Litio⁷, Magne-sio, Talio, Ytrio, de concentración 1 $\mu\text{g/L}$ en 2 % HNO_3 . Tuning solution for ICP-MS 7500cs, part. Nro. 5185-5959.
- 8.7. Argón de alta pureza (Ar Nro. CAS 7440-37-1; 99,99 %).
- 8.8. Solución de ácido nítrico para lavado 20 %: solución al 20 % v/v de ácido nítrico 8.1 en agua destilada 8.2

Nota 2: En el resto del presente documento se hará referencia a estos reactivos por su numeral o nombre.

Nota 3: Salvo que se especifique, deben emplear reactivos para análisis (PA), que son aquellos cuyo contenido en impurezas no rebasa el número mínimo de sustancias determinables por el método que se utilice.

9. PRECAUCIONES PARA LA OPERACIÓN

- 9.1. Todo el material de plástico y vidrio no descartable utilizado, luego de lavado, deberá enjuagarse por inmersión en solución 8.8, mínimo 12 horas. Luego enjuagar tres veces con agua 8.3. Evitar la contaminación del material ya preparado con particulado ambiental, manteniéndolo cubierto. Este material se mantiene identificado para tal fin.
- 9.2. Manejar las muestras previas a la digestión en el laboratorio de tratamiento de muestras para metales. Mantener los recipientes de digestión siempre con tapa dentro de la sala de limpia, solo abrirlas durante la medida.
- 9.3. Mantener especial cuidado para evitar la contaminación de muestras, reactivos, o material dentro del laboratorio.
- 9.4. Tener presente los tiempos de vigencia de estándares.

10. CALIBRACIÓN DEL MÉTODO

- 10.1. Preparar como mínimo cuatro soluciones estándar multielementales, más un cero, por peso utilizando balanza 7.3 en tubos de plástico, a partir de la solución estándar 8.4 diluyendo con ácido nítrico 8.1 y agua 8.3 tal que la concentración final de ácido sea del 2 % v/v. Medir la densidad de los estándares pesando en balanza 7.3 lo que descarga una pipeta calibrada (registrar en la ruta de análisis RIN 13). Calcular la concentración de cada elemento en cada uno de los estándares según 12.1.

11. ANÁLISIS DE LA MUESTRA

Operaciones previas

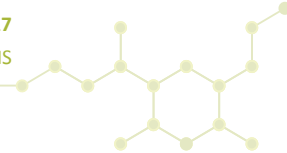
- 11.1. Preparación de la muestra: Si corresponde digerir la muestra según el procedimiento adecuado. En muestras de aguas naturales con turbidez menor a 1 NTU se determina el contenido total sin necesidad de una digestión previa. En caso de que se requiera determinar el contenido soluble, filtrar la muestra según 6.2. Si la muestra fue digerida según 2.5 o 2.6, realizar la dilución necesaria para que la concentración final de ácido HNO₃ sea aproximadamente 2 % v/v. En el caso de muestras filtradas, realizar el agregado necesario de HNO₃ para que la concentración final de este sea aproximadamente 2 % v/v. Registrar la toma de muestra, volúmenes finales de digestión, tomas para dilución y densidades (si es necesario medirlas) en el RIN 43. Para las muestras sin digerir y con HNO₃ 2 % se considera densidad igual a 1 g/mL.
- 11.2. Analizar 1 duplicado de digestión o dilución cada 5 muestras, mínimo uno por batch.
- 11.3. Para verificar el efecto de la matriz como se indica en 13.4, adicionar a una muestra del batch, una cantidad conocida del estándar 8.4, de tal forma que la fortificación sea cuantificable y quede dentro de la escala de medida. El estándar usado debe ser lo suficientemente concentrado para no diluir la matriz. Analizar una muestra fortificada cada 5 muestras. Para las muestras que fueron digeridas, hacer adiciones antes de la digestión. Para la determinación del contenido soluble de metales, hacer adiciones luego de la filtración, preferentemente inmediatamente antes del análisis.

Medida

- 11.4. Condiciones de operación del instrumento: seguir los pasos 1 a 3 del INE 120 para iniciar el equipo, encender el plasma y optimizar los parámetros de operación del instrumento según lo establecido en los manuales del mismo. Imprimir el reporte del Tune y anexarlo a los reportes de resultados para el batch.
- 11.5. Verificar configuración del método de medida según punto 4 del INE 120, incluyendo concentraciones de las soluciones de calibración y de los estándares internos. En este punto también deberá hacerse la asignación de los elementos para la corrección por estándar interno (usar el Virtual Internal Standar - VIS).
- 11.6. Las masas a determinar para cada elemento y el modo de medición son los indicados en la Tabla 2.

Tabla 2

Metal	Masa a determinar	Modo de medición
Li	6	No gas mode
Be	9	No gas mode
B	11	No gas mode
Al	27	No gas mode
Cr	52	He mode
Mn	55	No gas mode
Fe	56	He mode
Co	59	No gas mode
Ni	60	No gas mode
Cu	63	No gas mode
Zn	66	No gas mode
As	75	No gas mode
Se	78	He mode
Ag	107	No gas mode
Cd	111	No gas mode
Sb	121	No gas mode
Ba	137	No gas mode
Pb	208	No gas mode



- 11.7. Además se deben determinar las masas necesarias para la ecuaciones de interferencia (estas son cargadas por el software automáticamente cuando se seleccionan las ecuaciones de interferencia) y las correspondientes a los estándares internos utilizados. 1
- 11.8. Crear la secuencia de medida en el software del equipo según punto 5 del INE 120, incluyendo: curva de calibración del instrumento, verificación de la calibración, análisis de muestras incluyendo las diluciones efectuadas a las mismas, muestras de control de la calidad, blancos y función de apagado del equipo una vez terminada la secuencia.
- 11.9. Correr la secuencia (punto 5.2 del INE 120).

12. ANÁLISIS DE LOS DATOS

12.1. Análisis de datos a partir de una planilla de cálculo:

- 12.1.1. Calcular la concentración de cada elemento en las soluciones estándar mediante la siguiente fórmula:

$$\text{Concentración } (\mu\text{g/L}) = C_s \times (T_s / d_s) / (M_T / d_{\text{sol}})$$

donde:

C_s : corresponde a la concentración del elemento en $\mu\text{g/L}$, del estándar utilizado 8.4 o diluciones intermedias preparadas a partir de este.

T_s : corresponde a la toma del estándar utilizado en g.

M_T : corresponde a la masa total de solución en g.

d_s : corresponde a la densidad del estándar utilizado (8.4 ó intermedios preparados a partir de éstos) en g/mL.

d_{sol} : corresponde a la densidad final de la solución estándar preparada, calculada como el cociente entre la masa que descarga una pipeta calibrada en g y el volumen nominal de la pipeta en mL (g/mL).

- 12.1.2. Construir una curva de calibración graficando la señal corregida por estándar interno proporcionada por el equipo (y) en función de las concentraciones calculadas según 12.1 para cada uno de los estándares (x).

$$y = m x + b$$

Se determina la concentración de cada elemento en la digestión de la muestra (CM), o en una dilución de la misma interpolando la señal corregida por estándar interno proporcionada por el equipo para la muestra (A), en la curva de calibración preparada con los estándares (12.2).

$$\text{CM} = (A - b) / m$$

donde:

m y b: corresponden a los coeficientes de la curva

A: corresponde a la señal para la muestra a determinar

Se determina la concentración final de cada elemento en la muestra siguiendo las siguientes ecuaciones:

$$\text{Concentración total, } \mu\text{g/L} = (\text{CM} \times \text{FD}_1 \times \text{FD}_2)$$

donde:

CM: corresponde a la concentración calculada a partir de la curva de calibración, medida en la digestión de la muestra, diluida o no según corresponda en $\mu\text{g/L}$.

FD_1 y FD_2 : corresponde a los factores de dilución para la muestra digerida o filtrada.

12.1.3. Cálculo de FD_1 :

$$FD1 = \frac{M_f/d_{dig}}{T_M/d_{sin\ dig}}$$

donde:

M_f : corresponde a la masa final del digesto o solución acidificada en g.

d_{dig} : corresponde a la densidad de la muestra luego de ser digerida o acidificada, calculada como el cociente entre la masa que descarga una pipeta calibrada en g y el volumen nominal de la pipeta en mL (g/mL).

$d_{sin\ dig}$: corresponde a la densidad de la muestra previo a digerir o acidificar, calculada como el cociente entre la masa que descarga una pipeta calibrada en g y el volumen nominal de la pipeta en mL (g/mL), para muestras acuosas con una concentración de HNO_3 menor igual a 2 %, se asume $d = 1$ g/mL.

T_M : corresponde a la toma de muestra para la digestión o dilución, en g.

12.1.4. Cálculo de FD_2 : solo si fuera necesario diluir la muestra.

$$FD2 = \frac{P_f/d_f}{P_M/d_M}$$

donde:

P_f : corresponde al peso final de la muestra diluida en g.

d_M : corresponde a la densidad de la muestra, calculada como el cociente entre la masa que descarga una pipeta calibrada en g y el volumen nominal de la pipeta en mL (g/mL).

P_M : corresponde a la toma de muestra, en g.

Se considera 1g/mL la densidad de la solución digerida diluida. En caso de no cumplirse, corregir la toma por la densidad df .

12.2. El análisis de datos puede realizarse desde el software del equipo:

12.2.1. Luego de la determinación realizar el ajuste de las curvas de calibración en el ICP-MS usando los estándares en el rango apropiado (ver punto 6.1 del INE 120). El equipo posee técnicas de regresión apropiadas para determinar las curvas de calibración para cada analito, incluyendo algoritmos que permiten la ponderación de diferentes puntos de curva para encontrar un mejor ajuste al modelo (1/conc). Luego de establecidas las calibraciones apropiadas reprocesar el batch según el punto 6.2 del INE 120 e imprimir los reportes.

12.2.2. Se determina la concentración del analito en la muestra sin adicionar y adicionada interpolando en la curva de calibración.

12.2.3. Calcular la recuperación de lo adicionado en la muestra ya digerida según:

$$\% \text{ de Recuperación} = 100 \times [(C_{MAD} \times V_{MAD}/d_{MAD} - C_M \times (V_{MAD}/d_{MAD} - T_{AD}/d_{TAD}))] / (T_{AD} \times C_{EST})$$

donde:

C_{MAD} : corresponde a la concentración final calculada en la muestra adicionada, en $\mu\text{g/L}$.

C_M : corresponde a la concentración final calculada en la muestra sin adicionar en $\mu\text{g/L}$.

T_{AD} : corresponde a la toma del estándar adicionado, en g.

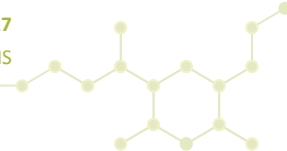
C_{EST} : corresponde a la Concentración del estándar adicionado, en $\mu\text{g/L}$.

d_{TAD} : corresponde a la densidad del estándar adicionado en g/mL.

V_{MAD} : corresponde a la Masa total de la muestra más el estándar adicionado, en g.

d_{MAD} : corresponde a la densidad de la muestra calculada como el cociente entre la masa que descarga la pipeta en g y el volumen nominal de la pipeta en mL (g/mL).

Nota 4: Se puede asumir densidad del estándar utilizado en la fortificación de 1 g/mL, en caso contrario corregir la toma del mismo. Para muestras acuosas con una concentración de HNO_3 menor igual a 2 %, se asume $d = 1$ g/mL.



13. CONTROL DE CALIDAD ANALÍTICO

- 13.1. Control de la sensibilidad del equipo:** En cada calibración se verifica la sensibilidad utilizando una solución estándar preparada a partir de 8.4, de concentración similar al mínimo valor a reportar. Al usar una concentración cercana al límite de detección, se aceptara una recuperación entre 50 y 150 % de la concentración real. En caso de incumplimiento, evaluar la pertinencia de repetir el análisis, en función de las muestras y la normativa específica.
- 13.2. Control de veracidad de la determinación:** Verificación inicial de la calibración del instrumento: evaluar la calibración del equipo usando un estándar preparado por peso a partir de 8.4, utilizando balanza 7.3, de origen independiente a la curva, y de concentración dentro del rango de calibración. Este será medido inmediatamente después de los estándares de calibración.
- La concentración medida del mismo debe estar en el rango 90 - 110 % del contenido real, o de existir, el rango de aceptación será fijado a partir del gráfico de control correspondiente.
- Verificación continua de la calibración: verifica que la respuesta del instrumento no ha cambiado desde la calibración inicial usando un estándar preparado por peso a partir de 8.4, utilizando balanza 7.3 de concentración dentro del rango de calibración. Este estándar será determinado cada 10 muestras aproximadamente.
- Los límites para la aceptación son el 90 - 110 % del valor esperado, o de existir, los rangos serán fijados a partir del gráfico de control correspondiente.
- 13.3. Control de la exactitud del método:** Evaluarla, de ser posible, con un material de referencia certificado o material de referencia interno cuya matriz sea similar a las muestras y posea el analito de interés. El contenido de cada elemento determinado debe estar en el rango 70 - 130 % del contenido real, o de existir, los rangos serán fijados a partir del gráfico de control correspondiente.
- 13.4. Adición del estándar:** Medir la muestra y la muestra adicionada según 11.3, calcular el % de recuperación de la adición (12.4). Este debe estar dentro del rango 70 -130 %.
- 13.5. Blancos de digestión:** Analizar los blancos en conjunto con las muestras. La concentración obtenida deberá ser menor a la del límite de reporte. En caso contrario, se deberá restar el aporte del blanco.
- 13.6. Control de la precisión:** Medir los duplicados de las muestras y determinar la precisión como la desviación estándar relativa (RSD) o rango normalizado.
- Los límites de aceptación de los duplicados deben surgir de los gráficos de control correspondientes. En caso de no contar con los gráficos de control correspondientes, se acepta un máximo de 20 %.
- 13.7. Chequeo de curva de calibración:** Se requiere como mínimo un $R^2 = 0,995$ para la curva de calibración. La concentración de cada estándar individual calculada interpolando su señal en la curva de calibración no debe diferir en más del 20 % respecto a la concentración real.

En caso de incumplimiento de alguno de los controles de calidad, evaluar la pertinencia de repetir el análisis, en función de las muestras y la normativa específica.

14. BIBLIOGRAFÍA

- 14.1. American Public Health Association (APHA) (2012) Standard method for examination of water and wastewater, 22nd edition. APHA, AWWA, WEF, Washington, DC. Método 3125 A Metals by inductively coupled plasma – mass spectrometry; Introduction y 3125 B Inductively coupled plasma – mass spectrometry (ICP-MS) Method pp. 3-46 a 3-56.
- 14.2. EPA, Method 6020 Inductively Coupled Plasma- Mass Spectrometry, September 1994, Revision 0.



3.2

Tratamiento de la muestra y control de calidad

