



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA**

TESIS

**“ESTUDIO DE INTERFERENCIAS ESPECTRALES EN
ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ÓPTICA DE PLASMA ACOPLADO
INDUCTIVAMENTE (ICP-OES) PARA LOS ELEMENTOS NORMADOS
EN NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004”**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

PRESENTA

ASTRID AMEYALLI VÁZQUEZ SALGADO



CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX

2016



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: JOSÉ DE JESÚS GARCÍA VALDÉS
VOCAL: Profesor: SILVIA CITLALLI GAMA GONZÁLEZ
SECRETARIO: Profesor: AGUEDA ELENA CENICEROS GÓMEZ
1er. SUPLENTE: Profesor: PATRICIA DIAZ ARISTA
2° SUPLENTE: Profesor: ARTURO DE JESÚS GARCÍA MENDOZA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:
LABORATORIO DE BIOGEOQUÍMICA AMBIENTAL (LABQA)

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Agueda Elena Ceniceros Gómez

SUPERVISOR TÉCNICO:

M. en C. Norma Ruth López Santiago

SUSTENTANTE:

Astrid Ameyalli Vázquez Salgado

A mis padres.

AGRADECIMIENTOS

A la UNAM y a la Facultad de Química por ser mi segundo hogar durante todos estos años y proporcionarme todas las herramientas necesarias para mi formación como profesionista. Es un verdadero honor ser egresada de la máxima casa de estudios de México.

A mi asesora, la Dra. Agueda E. Ceniceros Gómez por haberme dado la oportunidad de colaborar en este proyecto y por darme la oportunidad de crecer en el ámbito profesional. Gracias por todo su apoyo y paciencia.

A la M. en C. Norma Ruth López de Santiago por su asesoría técnica para la revisión y edición de este trabajo.

A mis sinodales Dr. Jesús García Valdés y a la M. en C. Citlalli Gama Gómez por sus invaluable comentarios y recomendaciones para el enriquecimiento de la presente tesis.

Agradezco a la Dra. Margarita Gutiérrez Ruiz y a todos los técnicos del LABQA por su apoyo en el desarrollo de este proyecto.

DEDICATORIA

A mis padres, mejores amigos y mi eterna inspiración. Izu & Bali, siento que estas líneas no expresan completamente todo el amor y el agradecimiento que les tengo. Gracias por todo el apoyo y el constante impulso que me han dado durante estos años, por creer en mí aún en momentos que ni siquiera yo lo hacía. Ustedes son lo más preciado que tengo y mi mayor motivación. Este logro no es mío, es nuestro. Mi compromiso es seguir dándoles motivos de alegría y crecer profesional y personalmente para siempre darles lo mejor de mí.

A mi mamichi, Asunción Salgado. Soy lo que soy gracias a ti, gracias por siempre cuidarme y enseñarme a disfrutar la vida. Todos los días agradezco que tú seas mi madre porque sé que no hay nadie mejor en este universo para mí.

Al papá: Basilio Vázquez. Gracias por enseñarme a ser prudente, a dar sin esperar nada a cambio y siempre ver el lado positivo de las cosas. Gracias a ti sé que una acción vale más que mil palabras.

A mi hermano Aldo. Gracias por marcar el camino y enseñarme que la persistencia y la determinación son elementos clave para el éxito. Te admiro muchísimo y espero poder recompensarte todo el tiempo perdido. Te amo.

A Griselda Vázquez, la tía Ney. Infinitas gracias por amarme tal como soy (con todo y mi mal carácter) y por siempre dar lo mejor de ti a todas las personas que te rodean. Eres un gran ejemplo a seguir.

A la familia Salgado Hernández y Pérez, por todo el tiempo compartido, por el tremendo apoyo e interés y por siempre brindarme una sonrisa y millones de muestras de afecto. En especial a Dieguito, por toda la alegría que trajo a nuestras vidas y por enseñarme que el amor incondicional existe.

A la matriarca Isabel Romualdo “Sijtli tlazohcamati huel miac ic mochi in tlazohtlaliztl” y también a las familias Vázquez Segura, Estrada Vázquez, González Vázquez, Vázquez Simbron, Santamaría Vázquez y Arreola Vázquez. ¡Muchísimas gracias por todo el apoyo y amor!

También quiero agradecer a las personas que me enseñaron que los amigos son la familia que uno elije:

A Natalia Ceja, mi compañera de vida. Te amo mucho y no tengo palabras para agradecerte el constante apoyo que me has dado en mis peores y mejores momentos. Gracias por nunca soltarme y por convertirte en mi hermana.

A Berenice Cortés y Areli Vargas, con quienes compartí esta travesía. Ustedes me han permitido vivir tantas vidas en una. Gracias por siempre estar conmigo y dejarme vivir las más maravillosas experiencias a su lado. Las dos son unas campeonas y me considero muy afortunada por haberlas encontrado. El destino no se equivoca. Las amo profundamente.

A Hugo Cortés, mi Huggs. Gracias por darme tantos momentos de felicidad y por hacerme sentir protegida y amada a lo largo de estos 10 años. En especial, gracias por tu incondicional. Tu compañía puede hacer que mis peores momentos se conviertan en los mejores, eres invaluable para mí.

A Mario Barrera, porque sin saberlo te has convertido en uno de mis más grandes amigos. Te agradezco profundamente todas las risas, la confianza y todas las muestras de afecto que me has dado. Te ganaste tu lugar a pulso mafrensito, me has hecho muy feliz.

A Zaknite Flores, mi zakito de pan. Gracias por tu amistad, por tus sabios consejos y por ser la voz de la objetividad y la prudencia en mi ser. Te amo.

A Héctor Tovar, amigo muchas gracias por darme todo tu cariño y apoyo desde el día cero.

A Xavier Fonseca (Javos), Roberto Cortés, Armando Rivas, David Gutiérrez y Edgar del Valle (Capi) por todas las vivencias que me han hecho sentir que son mi familia. Gracias por ser el factor constante en mi vida.

A mis amigos químicos, mis homes: Laurita Pacheco, Pedro López y Luis Channels. Es sorprendente que a pesar de ser tan diferentes nos complementemos tanto, gracias por haberme aceptado como soy y por enriquecer mi vida académica con todos sus conocimientos y mi vida personal con sus diferentes perspectivas. Hicieron que mi mente y mi personalidad rompiera barreras, espero haberles aportado lo mismo que me han dado a lo largo de este camino.

A mi grupo pequeño de PRO. Ana, Esteban, Javier y Cascarita (Edgar) porque son las únicas cuatro personas que conocen mi ser y mi nerd y me aman en ambas fases. Gracias por impulsar que el yogourt de nada se convirtiera en flashdance.

Al resto del club de la chaviza: Iván, Tania y Ricardo. Gracias por convertir mi estadía en el LABQA en algo más que una experiencia académica. Especialmente a ti Raquel, por compartir conmigo todos tus conocimientos y brindarme tu amistad a lo largo de este proceso. Los quiero mucho.

A los miembros de LABQA: Leiny, Xavier, Thalía, Zoila, Andrés, Iván y Oscar que se portaron increíbles conmigo y me apoyaron en alguna parte del proceso de la realización de este proyecto. Gracias por brindarme su apoyo y amistad.

A Paco Bravo, mi homes. Gracias porque a pesar de estar del otro lado del mundo, siempre estuviste al pendiente de mí y del progreso de este trabajo.

A todas las personas que llegaron y se fueron mientras vivía mi época universitaria. Muchas gracias por todo el amor y las experiencias, sinceramente los llevo en mi corazón.

En especial quiero agradecerte a ti, que te diste el tiempo de cumplir una meta y lograste superar todos los obstáculos que se presentaron en esta experiencia, sólo tú sabes cuánto te costo llegar a este momento, disfrútalo.

“She believed she could, so she did”.

ÍNDICE

LISTADO DE FIGURAS	3
LISTADO DE TABLAS	5
GLOSARIO	7
1. JUSTIFICACIÓN	10
2. OBJETIVO.....	11
3. ANTECEDENTES	12
3.2 Instrumento de ICP-OES	16
3.2.1 Introducción de la muestra: Bomba peristáltica, cámara de expansión y nebulizador	18
3.2.2 Producción de la emisión.....	18
3.2.3 Recolección de la emisión	21
3.2.4 Dispersadores de longitud de onda y detectores.....	22
3.3 Aplicaciones de ICP-OES.	23
3.4 Ventajas y desventajas de la técnica icp-oes.....	25
3.5 Interferencias de la técnica	26
3.5.1 Físicas	26
3.5.2 Químicas	26
3.5.3 Espectrales.....	27
4. METODOLOGÍA.....	31
4.1 Equipos, material y reactivos	31
4.2 Preparación de disoluciones	32
4.2.1 Disoluciones madre	32
4.2.2 Curva de calibración	33
4.2.3 Controles de calidad	33
4.3 Instrumentación y datos generales de las condiciones operativas	34
4.4 Elementos y longitudes de onda empleadas en LABQA.....	34
4.5 Procedimiento general de Análisis.....	35
4.5.1 Verificación del equipo.....	35
4.5.2 Lectura de curva de calibración.....	36
4.5.3 Criterios de aceptación de los controles de calidad de la curva de calibracion.....	36

4.6	Pruebas iniciales de desempeño (PIDS).....	37
4.6.1	Linealidad	37
4.6.2	Sensibilidad analítica	37
4.6.3	Exactitud	38
4.6.4	Precision (Repetibilidad del analista).....	38
4.6.5	Límite de detección y límites de cuantificación del método	39
4.7	Estudio de interferencias espectrales	40
4.7.1	Secuencia de análisis de estándares	40
4.7.2	Preparacion de serie 1: Disolución interferente (mono-elemental)	41
4.7.3	Preparacion de series Disolución 2a y 2b: “analito + interferente”	41
4.7.4	Obtención y tratamiento de datos para el estudio de interferencias ..	42
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	46
5.1	Pruebas Iniciales de desempeño (PIDS).	46
5.1.1	Linealidad y sensibilidad	46
5.1.2	Exactitud y repetibilidad	47
5.1.3	Límites de detección y cuantificación	48
5.1.4	Cuadro de parámetros	48
5.2	Estudio de interferencias espectrales	49
5.2.1	Análisis y resultados de la Serie 1: Respuesta de las disoluciones mono-elementales interferentes (sin analito)	49
5.2.2	Análisis y resultados de las Series 2a y 2b: “analito + interferente” ...	54
5.2.3	Tipos de interferencias presentes en las serie 2a y 2b	75
6.	CONCLUSIONES	79
7.	RECOMENDACIONES	82
8.	BIBLIOGRAFÍA.....	83
	ANEXO I Preparación de disoluciones de Magnesio y Calcio.....	87
	ANEXO II Ecuación de dilución.	89

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1 Modelo atómico de Bohr.	14
Figura 2 Esquema del proceso de excitación y emisión.....	15
Figura 3 Diagrama del proceso de introducción y análisis de la muestra. (Modificado de la referencia [18]).....	17
Figura 4 Diagrama general de un espectrómetro de emisión atómica	17
Figura 5 Principio de trabajo de una bomba peristáltica [22].....	18
Figura 6 Esquema de una antorcha de ICP [23]	19
Figura 7 Secuencia de ignición en la antorcha ICP con la bobina de carga.....	19
Figura 8 Zonas del ICP, temperaturas de las diferentes zonas. Emisiones del átomo de itrio, iones y óxidos provenientes del ICP. (Modificado de la referencia [26])	20
Figura 9 Vista radial del ICP [27].....	21
Figura 10 Vista horizontal (axial) del ICP [27].	21
Figura 11 Sistema óptico en el instrumento Iris Intrepid II XSP	23
Figura 12 Elementos que se pueden analizar en ICP-OES	24
Figura 13 Ejemplo de una desviación simple de fondo. [16]	27
Figura 14 Ejemplo de un solapamiento espectral directo. [16].....	28
Figura 15 Ejemplo de variación en la pendiente de fondo [16].....	29
Figura 16 Ejemplo de interferencias espectrales de desviación compleja del fondo. (Modificado de la referencia [16]).....	29
Figura 17. Diagrama de metodología para la determinación de metales y metaloides.	35
Figura 18 Tratamiento de datos	43
Figura 19 Gráfico de sub-mosaico de As $\lambda=189.0$ nm.....	55
Figura 20 Gráfico de sub-mosaico de Be $\lambda=313.0$ nm	56
Figura 21 Gráfico de sub-mosaico de Pb $\lambda=220.0$ nm	57
Figura 22 Gráficos de sub-mosaico de Ag en la $\lambda=328.0$ nm	59
Figura 23 Gráfico del sub-mosaico para As en la longitud de onda $\lambda=189.0$ nm... 60	
Figura 24 Gráfico de submosaico de Cd en la longitud de onda $\lambda=228.8$ nm	61
Figura 25 Gráfico de sub-mosaico de Se 1 mg/L en la longitud de onda 196.0 nm	62
Figura 26 Gráfico del sub-mosaico de la línea V en la longitud de onda 292.4 nm62	
Figura 27 Gráficos de sub-mosaico en la línea de Ni $\lambda=221.6$ nm para concentración de 0.5 mg/L de Ni con y sin 100 mg/L de Cu.	64
Figura 28 Gráfico de sub-mosaico de Pb en la longitud de onda 220.3 nm de 0.5 mg/L de Pb con y sin 100 mg/L de Cu	65
Figura 29 Gráfico de sub-mosaico de Ag en la línea 328.0 nm a) 0.5 mg/L de Ag con y sin 100 mg/L Mg b) 1 mg/L de Ag con y sin 100 mg/L Mg	67
Figura 30 Gráfico de sub-mosaico de Tl en concentración de 1.0 mg/L en la longitud de onda 190.8 nm.....	68

Figura 31 Gráfico de sub-mosaico de TI en la longitud de onda de TI 190.8 nm a) 5 mg/L de TI con y sin 100 mg/L de Mn b) 10 mg/L de TI con y sin 100 mg/L de Mn	69
Figura 32 Gráfico de sub-mosaico de V en $\lambda=292.4$ nm	70
Figura 33 Gráfico de sub-mosaico de Se en $\lambda=196.0$ nm	71
Figura 34 Gráfico de submosaico de Ag en concentración de 1.0 mg/L en la longitud de onda 328.0 nm	72
Figura 35 Gráfico de sub-mosaico de Be en la longitud de onda 313.0 nm en concentración de 0.5 mg/L + 100 mg/L de V	73
Figura 36 Gráficos de submosaico de Se en $\lambda=196.0$ nm	74
Figura 37 Gráfico de sub-mosaico de TI en la longitud de onda 292.4 nm a) TI en concentración de 0.5 mg/L con y sin 100 mg/L de V b) TI en concentración de 1 mg/L con y sin 100 mg/L de V	74
Figura 38 Frecuencia en la que se presentaron interferencias en los elementos normados.	77

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1 Longitudes de onda recomendadas y límites de detección instrumentales estimados[12]	12
Tabla 2 Concentración equivalente al analito comenzando desde niveles de interferente de 100 mg/L [12]	13
Tabla 3 Longitud de onda y modo de vista recomendados para diferentes elementos.[29].....	22
Tabla 4 Aplicaciones de la técnica de ICP-OES.....	24
Tabla 5 Ventajas y desventajas de la técnica ICP-OES	25
Tabla 6 Equipos y material empleados	31
Tabla 7 Reactivos empleados.	31
Tabla 8 Cantidades necesarias para la preparación de la curva de calibración....	33
Tabla 9 Condiciones de operación del ICP-OES IRIS INTREPID XSP	34
Tabla 10 Longitudes de onda empleadas en LABQA para los elementos normados	34
Tabla 11 Control de calidad: método por espectrometría de emisión con plasma acoplado inductivamente.....	36
Tabla 12 Volumen necesario para preparar las muestras a diferentes niveles de concentración	41
Tabla 13 Volumen necesario para preparar “Serie 2a: 0.5 mg/L de estándar multi-elemental + 100 mg/L de interferente.”	42
Tabla 14 Volumen necesario para preparar “Serie 2b: 1 mg/L de estándar multi-elemental + 100 mg/L de interferente”.....	42
Tabla 15 Valores de linealidad y sensibilidad de los EN	47
Tabla 16 Concentración de las repeticiones: DER y %Recobro.....	47
Tabla 17 Resultados de las repeticiones de 10 muestras de concentración 0.25 mg/L y el resultado del cálculo del Límite de cuantificación y detección.	48
Tabla 18 Resumen de parámetros	48
Tabla 19 Respuesta en concentración en la longitud de onda del analito a niveles de interferente de 100 mg/L	50
Tabla 20 Respuesta en concentración en la longitud de onda del analito a niveles de interferente de 200 mg/L.	51
Tabla 21 Respuesta en concentración en la longitud de onda del analito a niveles de interferente de 1000 mg/L.	51
Tabla 22 Resumen de las interferencias encontrada en las longitudes de onda de los elementos normados de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.....	52
Tabla 23 Recopilación de valores de interferencias, que incrementan conforme se aumenta el nivel de concentración de interferente	52
Tabla 24 Recopilación de datos de concentraciones falsas, en las longitudes de onda de los once elementos normados, generadas por AI.	55
Tabla 25 Intensidades necesarias para obtener el pico corregido del analito	56

Tabla 26 Recopilación de datos de concentraciones falsas, en las longitudes de onda de los once elementos normados, generadas por Ca	58
Tabla 27 Recopilación de datos de concentraciones falsas, en las longitudes de onda de los once elementos normados, generadas por Cr.....	59
Tabla 28 Longitudes de onda de Cr cercanas a las λ de BA, Be.Cd y Ni.....	61
Tabla 29 Recopilación de datos de concentraciones falsas, en las longitudes de onda de los once elementos normados, generadas por Cu.	64
Tabla 30 Recopilación de datos de concentraciones falsas, en las longitudes de onda de los once elementos normados, generadas por Fe.	66
Tabla 31 Recopilación de datos de concentraciones falsas, en las longitudes de onda de los once elementos normados, generadas por Mg.....	67
Tabla 32 Recopilación de datos de concentraciones falsas, en las longitudes de onda de los once elementos normados, generadas por Mn.....	68
Tabla 33 Recopilación de datos de concentraciones falsas, en las longitudes de onda de los once elementos normados, generadas por Ni.	70
Tabla 34 Recopilación de datos de concentraciones falsas, en las longitudes de onda de los once elementos normados, generadas por Tl.....	71
Tabla 35 Recopilación de datos de concentraciones falsas, en las longitudes de onda de los once elementos normados, generadas por V.	72
Tabla 36 Recopilación de información de las interferencias encontradas en la evaluación de las series 2a y 2b	76
Tabla 37 Propiedades del carbonato de calcio.....	87

GLOSARIO

Calidad: La totalidad de propiedades y características de un producto o servicio que se refieren a su capacidad para satisfacer necesidades declaradas o implícitas [1].

Control de Calidad: Las técnicas y actividades operacionales que son usadas para satisfacer los requisitos de calidad [1].

Curva de calibración: Representación gráfica de la señal de medición como una función de la cantidad del analito [2].

Disolución madre: Corresponde a la disolución de máxima concentración en un análisis. Es a partir de la que se preparan las disoluciones de trabajo [3].

Exactitud (de un Instrumento de Medición): Aptitud de un instrumento de medición para dar respuestas cercanas a un valor verdadero [4].

Exactitud: La cantidad referida a las diferencias entre la media de una serie de resultados o un resultado individual y el valor que se acepta como valor verdadero o correcto para la cantidad medida [4].

Intervalo (de Medición – de Trabajo): Conjunto de valores del mensurando para los que se pretende que el error de un instrumento de medición se encuentre dentro de límites especificados [5].

Límite de cuantificación: Los límites de cuantificación son característicos del desempeño y marcan la habilidad de un proceso de medición química para “cuantificar” adecuadamente un analito [5].

Límite de detección: La menor concentración del analito en una muestra que puede detectarse, pero no necesariamente cuantificarse bajo las condiciones establecidas de la prueba [2].

Linealidad: Define la habilidad del método para obtener resultados de la prueba proporcionales a la concentración del analito. Se deduce que el intervalo lineal es el intervalo de concentraciones del analito dentro del que los resultados de prueba obtenidos por el método son proporcionales a la concentración del analito [2].

Material de Referencia Certificado (MRC): Material de referencia acompañado de un certificado, en el que uno o más valores de sus propiedades están certificados por un procedimiento que establece trazabilidad a una realización

exacta de la unidad en la que se expresan los valores de la propiedad y cada valor certificado se acompaña de una incertidumbre con un nivel declarado de confianza [7].

Medición: Conjunto de operaciones que tienen por objeto determinar un valor de una magnitud [6].

Precisión: Es la proximidad de concordancia entre los resultados de pruebas independientes obtenidos bajo condiciones estipuladas. La precisión depende sólo de la distribución de los errores aleatorios y no se relaciona con el valor verdadero o valor especificado. La medida de la precisión generalmente se expresa en términos de imprecisión y se calcula como una desviación estándar de los resultados de la prueba [8].

Recobro: La proporción de la cantidad de analito presente en la porción de la muestra o adicionado a ésta, que es cuantificada por el método de ensayo [9]. Este parámetro de desempeño puede indicar la presencia de interferencias, debido a que la presencia de ellas genera una menor exactitud en las mediciones y por lo tanto un recobro fuera del intervalo aceptable.

Verificación: Confirmación por examen y la provisión de evidencia objetiva de que se cumplen los requisitos especificados. [1].

RESUMEN

En el presente trabajo se identificaron y clasificaron las interferencias espectrales que sufren los elementos: arsénico, bario, berilio, cadmio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y vanadio por la presencia de: aluminio, calcio, cromo, cobre, hierro, magnesio, manganeso, níquel, talio y vanadio. Se describe una metodología a partir de la que se vislumbra el nivel de concentración en el que la presencia de un elemento puede interferir en el análisis de otro. Se estableció la relación concentración de interferente-respuesta espectral y se presenta un enfoque en el que se pueden identificar falsos aparentes positivos y negativos.

Se encontraron cinco líneas propensas a sufrir interferencias espectrales que provocan concentraciones aparentes falsas positivas; As 189.0 nm en presencia de Cr, Be 313.0 nm en presencia de V, Se 196.0 nm en presencia de Mn, V 291.4 nm en presencia de Mn y Pb 220.0 nm en presencia de Cu y de Fe.

La desviación compleja de fondo y el solapamiento espectral directo son las interferencias que más afectan el resultado del analito, generando falsos aparentes positivos. Sin embargo, las concentraciones aparentes encontradas en este trabajo fueron menores a 1 mg/L aún cuando fueron analizadas a un nivel de concentración de 1000 mg/L.

En el caso particular del IRIS INTREPID II XSP se descubrió que el cromo tiene líneas de emisión que pueden generar interferencias espectrales con nueve de los diez elementos que se analizan bajo los métodos de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. Este elemento emite en longitudes de onda iguales o muy cercanas a la de los analitos y produce todos los tipos de interferencia espectral: desviación simple y compleja de fondo, variación de pendiente de fondo y solapamiento espectral directo.

1. JUSTIFICACIÓN

Diariamente se realizan miles de mediciones alrededor del mundo, diferentes aspectos de la sociedad están apoyados por ellas. Para que el resultado de un análisis concuerde con el propósito requerido, debe proporcionar la respuesta correcta a la parte analítica de un problema, por lo que para cualquier laboratorio es importante obtener resultados confiables y así garantizar que la decisión basada en éstos puede tomarse con confianza.

En México existen dos procesos que avalan la confiabilidad de los resultados, el primero es la acreditación (el acto por el que una entidad de acreditación reconoce la competencia técnica y confiabilidad de un laboratorio) y el segundo es la evaluación de la conformidad (la determinación del grado de cumplimiento con las normas oficiales mexicanas o la conformidad con las normas mexicanas).

El Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental (LABQA) completó el primer proceso y actualmente se encuentra acreditado bajo la NMX-EC-17025-IMNC-2006 como laboratorio de ensayo en los métodos B.2.1 Digestión ácida por microondas, B.2.4 Extracción de solubles con agua en equilibrio con CO₂ y B.4 Método de espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente, de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.

La Ley Federal sobre Metrología y Normalización estipula que; los organismos de certificación, laboratorios de prueba y de calibración tienen que ser evaluados para dictaminar si tienen la competencia para realizar evaluaciones de la conformidad. En particular, para determinar el grado de cumplimiento de la NOM-147 (que establece los criterios para la remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio), es necesario que la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) realice una evaluación, [11] y para que el LABQA obtenga la aprobación, es imprescindible que cumpla con todas las especificaciones que señala la norma en los métodos empleados, es por eso que este proyecto tiene como objetivo cumplir con uno de los requisitos estipulados que es; contar con un estudio de interferencias espectrales para la técnica de ICP-OES.

2. OBJETIVO

Estudiar las interferencias espectrales en las determinaciones por espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente de los elementos normados en la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004: arsénico, bario, berilio, cadmio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y vanadio para generar evidencia documentada y objetiva para comprobar la conformidad de este requisito ante PROFEPA.

3. ANTECEDENTES

La evaluación de la conformidad es el proceso mediante el que, un producto, proceso, persona, servicio o sistema es evaluado con respecto a una norma [10], así como de los procedimientos de muestreo, análisis, certificación, verificación, etc. La aprobación de la evaluación de la conformidad es el reconocimiento que hace la Procuraduría Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA) a las personas acreditadas, respecto a sus conocimientos, experiencia y competencia técnica, para efectuar la evaluación de la conformidad de las NOM's que es competencia de la SEMARNAT [11].

En la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 (NOM 147) Apéndice B que corresponde a los métodos analíticos; particularmente la sección B.4 de ICP-OES numeral 3.0, se establece que existen posibles contribuciones de interferencias espectrales en la técnica y que los usuarios de los instrumentos de ICP deben verificar su ausencia. Debido a esto, para que el LABQA obtuviera la aprobación de la evaluación era indispensable cumplir con dicha verificación. Para poder identificar y realizar un estudio apropiado de interferencias, la norma proporciona una Tabla de analitos (que en este documento se numero como Tabla 1) que muestra diez de los elementos que involucra la NOM-147 (Cr no está incluido en el método B.4, ya que se determina por otro método analítico), en ella se indican los límites de detección estimados para las longitudes de onda recomendadas para cada elemento.

Tabla 1 Longitudes de onda recomendadas y límites de detección instrumentales estimados [12]

Elemento	Longitud de onda (nm)	Límites de detección Estimados (ug/L)
Arsénico	193.6	53
Bario	455.0	2
Berilio	313.0	0.3
Cadmio	226.5	4
Plata	328.0	7
Plomo	220.3	42
Níquel	231.6	15
Selenio	196.0	75
Talio	190.8	40
Vanadio	292.4	8

La norma también proporciona información de los interferentes potenciales de las longitudes de onda de los analitos de la Tabla 1. Los datos de la Tabla 2 son propuestos por la norma como una guía rudimentaria para indicar las posibles interferencias. Para este propósito se asumen relaciones lineales entre la concentración y la intensidad para los analitos y los interferentes.

Tabla 2 Concentración equivalente al analito comenzando desde niveles de interferente de 100 mg/L [12]

Analito	Longitud de onda (nm)	Interferente ^{a,b}									
		Al	Ca	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Tl	V
Arsénico	193.6	1.3	--	0.44	--	--	--	--	--	--	1.1
Bario	455.4	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Berilio	313.0	--	--	--	--	--	--	--	--	0.04	0.05
Cadmio	226.5	--	--	--	--	0.03	--	--	0.02	--	--
Plata	328.0	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Plomo	220.3	0.17	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Níquel	231.6	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Selenio	196.0	0.23	--	--	--	0.09	--	--	--	--	--
Talio	190.8	0.30	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Vanadio	292.4	--	--	0.05	--	0.005	--	--	--	0.02	--

^a Los guiones indican que no se observó interferencia, incluso cuando los interferentes fueron introducidos en los siguientes niveles:

Al - 1000 mg/L
Ca - 1 000 mg/L
Cr - 200 mg/L

Mg - 1000 mg/L
Mn - 200 mg/L
Tl - 200 mg/L

Cu - 200 mg/L
Fe - 1 000 mg/L
V - 200 mg/L

^b Las cifras dadas como las concentraciones de los analitos no son las concentraciones actuales observadas; para obtener estas cifras, sumar las cifras de las concentraciones listadas del interferente

La Tabla 2 indica cuáles son los elementos que producen posibles interferencias espectrales, en resumen los interferentes enlistados son: Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Tl y V. Los elementos Al, Ca, Cu, Fe, Mg y Mn no son considerados potencialmente tóxicos pero de manera general forman parte de los componentes de un suelo [13]. Para determinar si existe una contribución significativa del interferente se debe hacer uso de concentraciones que describan al elemento adecuadamente. Normalmente, evaluar las disoluciones mono-elementales a una concentración de 100 mg/L [12] [14] es suficiente.

Como se mencionó, la NOM-147 señala que el usuario debe estar prevenido de que otros instrumentos pueden presentar alguna diferencia en los niveles de interferencia presentados en la Tabla 2 y los analistas deben conocerlas cuando realizan un análisis. Los efectos de éstas deben ser evaluados para cada instrumento individualmente a partir de las intensidades, ya que éstas varían de acuerdo a las condiciones de operación, potencia, altura de visión, velocidad del flujo de argón, etc.

3.1 Teoría de emisión óptica

La espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente es una técnica identificada por sus siglas en inglés, como ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) [15]. La teoría que explica cómo se pueden identificar y cuantificar 72 elementos de la tabla periódica mediante un espectro de emisión, utilizando un plasma como fuente de excitación se basa en el modelo atómico de Bohr. En éste modelo el átomo se representa como un núcleo rodeado de electrones que viajan alrededor de él, en orbitales discretos, tal como se ve en la Figura 1.



Figura 1 Modelo atómico de Bohr. Al absorber energía el átomo, un electrón se excita a un orbital de un nivel de mayor energía. El átomo puede decaer a un estado de menor energía produciendo un fotón, $h\nu$. (Modificado de la referencia [16])

Cada átomo tiene un número de orbitales en los que es posible que un electrón viaje con un nivel de energía asociado. En general, entre más lejos este del núcleo, será más alto el nivel energético [16]. Cuando los electrones están cerca del núcleo y bajos en energía, el átomo está en su estado más estable, conocido como basal o fundamental. En el momento que se excita, un electrón es promovido de un orbital basal a uno más lejano del núcleo y con un nivel energético mayor. Un átomo es menos estable en su estado excitado y decaerá a uno menos excitado mediante la pérdida de energía a través de una colisión con otra partícula o por la emisión de radiación electromagnética, conocida como fotón [16] [17].

Si la energía absorbida por el átomo es suficientemente alta, un electrón puede ser completamente disociado del átomo, dejando un ion con una carga positiva neta. La energía requerida para este proceso, es conocida como ionización, y el potencial es diferente para cada elemento. Los iones también tienen estados fundamentales y excitados desde donde los electrones pueden absorber y emitir energía por el mismo proceso [16].

Durante el proceso de des-excitación o decaimiento de los átomos e iones, se producen emisiones de radiación (Figura 2) en la zona ultravioleta-visible del espectro electromagnético. Estas líneas emitidas y la longitud de onda asociada a cada línea, se usa para la identificación cualitativa de los elementos presentes en una muestra (dependiendo de la longitud de onda a la que la radiación fue emitida) y para el análisis cuantitativo (midiendo la intensidad de radiación

electromagnética que es emitida) el número de fotones emitidos a una longitud de onda determinada es directamente proporcional a la concentración de dicho elemento en la muestra [16].

La diferencia de energía entre los niveles de menor (E_k) y mayor energía (E_m) de las transiciones define la longitud de onda de la radiación que está involucrada en esa transición [16].

$$h\nu = E_m - E_k \quad \text{ec.1}$$

Donde:

h es la constante de Planck. En espectroscopia de emisión atómica, la longitud de onda λ , se usa habitualmente en vez de frecuencia, ν , siendo :

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad \text{ec.2}$$

Donde:

c es la velocidad de la luz. La longitud de onda generalmente se expresa en nanómetros. 10^{-9} m

Las transiciones que corresponden a un electrón que regresa al estado basal se denominan transiciones de resonancia y dan origen a líneas de resonancia [16] tal como se muestra en la Figura 2.

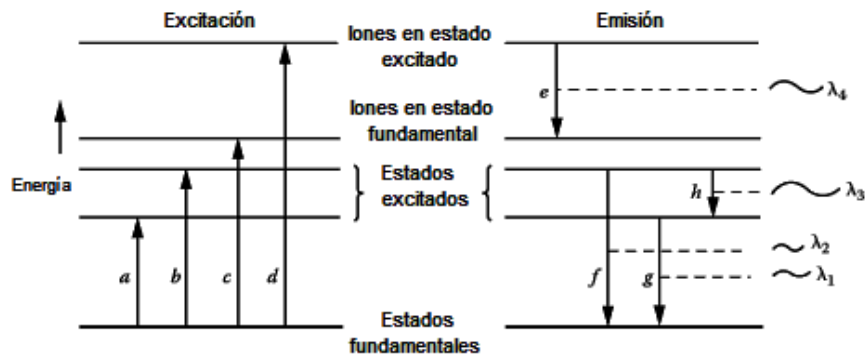


Figura 2 Esquema del proceso de excitación y emisión. Las energías a y b representan excitación, c representa ionización, y d representa ionización y excitación. Se muestran cuatro posibles emisiones energéticas y su longitud de onda respectiva; e es una emisión iónica y f , g , y h son emisiones atómicas. La longitud de onda de las emisiones y la energía relacionada a ellas está dada por $\Delta E = hc/\lambda$. (Modificado de la referencia [16])

3.2 INSTRUMENTO DE ICP-OES

El plasma de acoplamiento inductivo (ICP) es una fuente de ionización que junto a un sistema óptico dispersivo, un detector y la correspondiente electrónica para adquisición, procesamiento y edición de resultados (OES) [19] constituye el instrumento de ICP-OES. Los análisis en éste, son efectuados con muestras en disolución que se introducen en forma de aerosol al plasma, cuya temperatura es de 6000-10000 K, donde se desolvata, vaporiza, atomiza, excita y/o ioniza por el plasma [16]. La radiación emitida por los iones y átomos excitados de los diferentes elementos químicos de una muestra en el interior de un plasma es detectada y convertida a señales electrónicas.

La introducción de muestra consiste en 4 partes [20]:

- i. Un nebulizador que genera un aerosol.
- ii. Una cámara de expansión, que filtra el aerosol y lo transporta al plasma.
- iii. Un sistema de desolvatación que reduce la masa del disolvente que llega al plasma.
- iv. Un tubo inyector que introduce el aerosol a la base del plasma.

En la Figura 3 se representa la cadena de eventos que conducen a una muestra a la emisión [18]. En los espectrómetros, las computadoras controlan los parámetros de operación del plasma, así como el registro de la muestra, la construcción de curvas de calibración y facilitan el manejo rápido y eficiente de datos [16], en la Figura 4 se muestra el diseño típico de un instrumento ICP-OES.

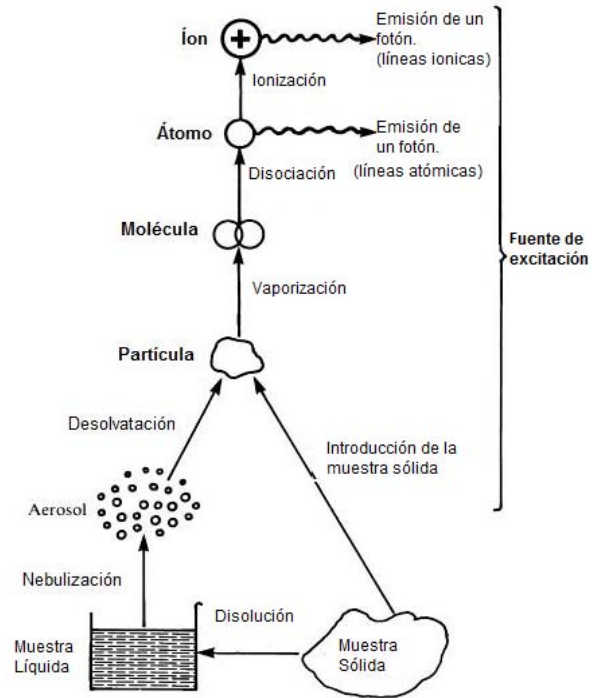


Figura 3 Diagrama del proceso de introducción y análisis de la muestra.
(Modificado de la referencia [18])

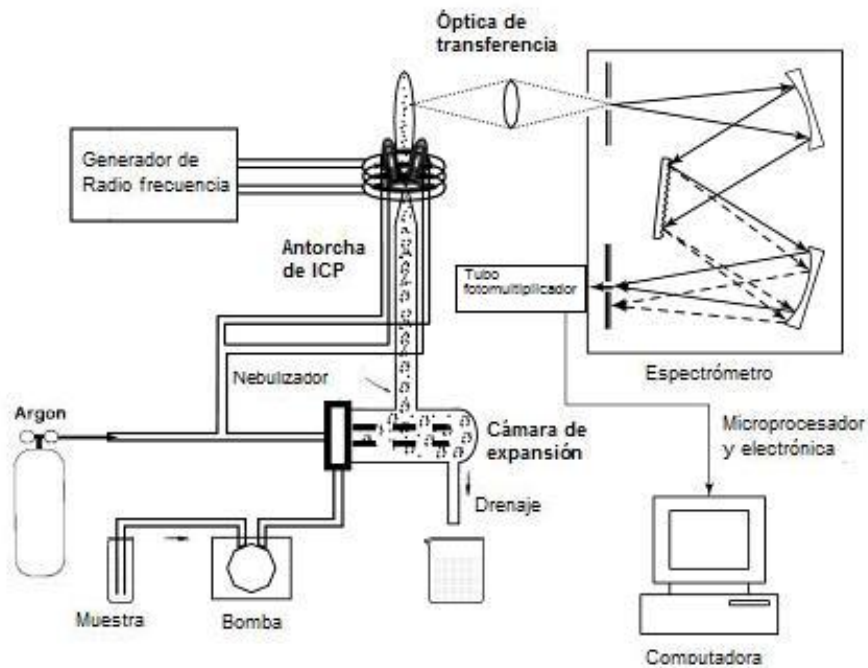


Figura 4 Diagrama general de un espectrómetro de emisión atómica.
(Modificada de la referencia [16] [21])

3.2.1 INTRODUCCIÓN DE LA MUESTRA: BOMBA PERISTÁLTICA, CÁMARA DE EXPANSIÓN Y NEBULIZADOR

En la bomba peristáltica mostrada en la Figura 5 a medida que el rotor cilíndrico gira y se desplaza a lo largo de la manguera, el medio se impulsa a través de ella. Al mismo tiempo la sección de manguera situada detrás del punto de compresión recupera su forma circular original, creando un efecto de succión en la boca de aspiración de la bomba. Como consecuencia, la manguera succiona el fluido. Dado que la manguera está firmemente comprimida por el rodillo, no puede producirse retroceso del fluido [22].



Figura 5 Principio de trabajo de una bomba peristáltica [22]

El nebulizador, donde se genera el aerosol por la acción del flujo de argón, trabaja en conjunto con la cámara de expansión. El tamaño de las gotas que pasan depende en gran medida de la geometría de la cámara, y en menor medida, de la tasa del flujo del gas. Una función adicional es amortiguar los impulsos de flujo de muestra provenientes de la bomba peristáltica.

3.2.2 PRODUCCIÓN DE LA EMISIÓN

Un plasma es una mezcla gaseosa conductora de electricidad que contiene una concentración significativa de cationes y electrones (la carga de ambos es tal que la carga neta se aproxima a cero) [16]. Para generar una descarga en el plasma de acoplamiento inductivo, se necesita que un flujo de argón pase por la llamada antorcha. Como se puede ver en la Figura 6, la antorcha consiste en tres tubos concéntricos de cuarzo (que sirven para definir tres trayectorias independientes de flujo de gas, es decir, el camino del gas refrigerante, del gas auxiliar y del gas portador [23]); una bobina de cobre, que se conoce como la bobina de carga y que rodea el punto final de la antorcha que está conectada a un generador de radio frecuencia (RF) [16].

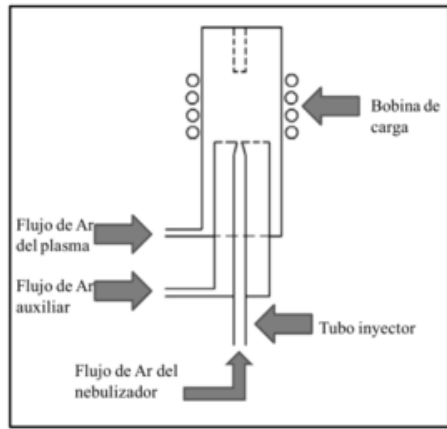


Figura 6 Esquema de una antorcha de ICP [23]

Cuando se aplica energía de RF a la bobina de carga, una corriente alterna se mueve u oscila dentro de ella, como se muestra en la Figura 7. La velocidad corresponde a la frecuencia del generador, para la mayoría de los instrumentos ICP dicha frecuencia está entre 27-40 MHz. Esta oscilación de RF en la corriente de la bobina causa que los campos eléctricos y magnéticos se localicen en el área más alta de la antorcha. Con el flujo de argón pasando, se aplica una chispa al gas causando que algunos electrones sean removidos de los átomos de argón. Estos electrones son atrapados y acelerados por un campo magnético. La adición de energía a los electrones de esta manera, usando una bobina, se conoce como acoplamiento inductivo [16].

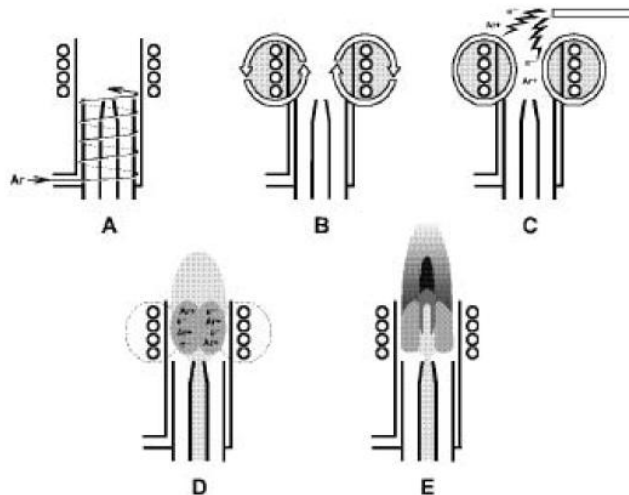


Figura 7 Secuencia de ignición en la antorcha ICP con la bobina de carga. A) Flujo de gas que pasa por la antorcha B) Energía de RF es aplicada a la bobina de carga C) Una chispa produce electrones libres en el argón D) Los electrones libres son acelerados por los campos de RF causando más ionización y formando plasma E) El flujo de aerosol de la muestra proveniente del nebulizador perfora un agujero en el plasma. [16]

Los iones de argón en un plasma son capaces de absorber suficiente energía de una fuente externa, como para mantener un nivel de temperatura en el que la ionización adicional sustenta el plasma indefinidamente, la temperatura puede llegar a 10 000 K [16]. El espectro de emisión proveniente de esta fuente de excitación es muy complejo. Dos tipos de líneas espectrales se generan por este sistema [16]:

- El primer tipo es el espectro de emisión atómica de átomos neutros.
- El segundo tipo se da si un segundo electrón en el ion se excita y entra a un estado de energía más alto. Desde ahí, el ion decae y emite un fotón en el proceso. Los niveles energéticos de los iones no son iguales a los niveles energéticos de los átomos. Por lo tanto, producen diferentes líneas de emisión, llamadas líneas iónicas [24]

Dependiendo del elemento, el analista puede variar la altura de la antorcha en la que se realiza el análisis. En la Figura 8 se muestra una representación de la antorcha en conjunto con la nomenclatura para diferentes regiones del plasma. En la base, la descarga tiene forma de un toroide, al cuerpo se llama región de inducción (IR), debido a que ahí es donde se transfiere la energía inductiva de la bobina al plasma. Los procesos de vaporización y atomización ocurren en la zona de precalentamiento (PHZ), los de excitación e ionización ocurren en la zona inicial de radiación (IRZ) y en la zona normal analítica (NAZ). La NAZ es la región del plasma en donde normalmente se miden las emisiones del analito [25].

La combinación de varias temperaturas y de tiempos de residencia hace de algunas zonas del ICP mejores para ciertos tipos de emisión con respecto a otras, en la Figura 8, para denotar las zonas del plasma, se muestra la emisión atómica e iónica del itrio, también se muestra la temperatura aproximada de cada zona del plasma [26].

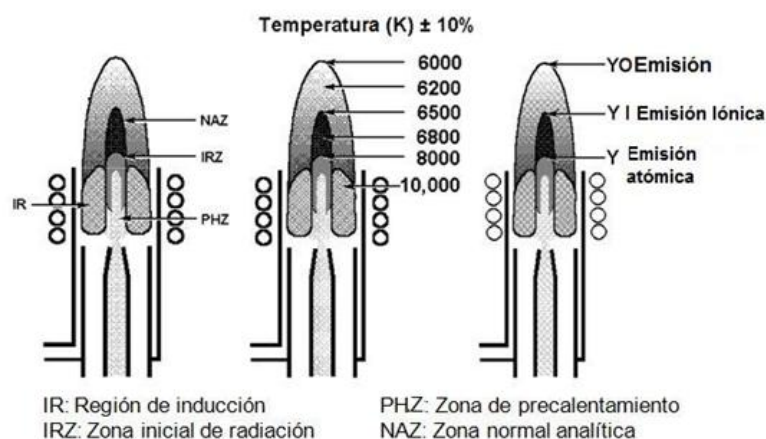


Figura 8 Zonas del ICP, temperaturas de las diferentes zonas. Emisiones del átomo de itrio, iones y óxidos provenientes del ICP. (Modificado de la referencia [26])

3.2.3 RECOLECCIÓN DE LA EMISIÓN

La recolección de la emisión en un instrumento ICP-OES se realiza por medio de un sistema óptico. El espectrómetro aísla longitudes de onda analíticas en el intervalo de 160 - 180 nm, que provienen de la luz emitida por el plasma. Hasta hace poco, la zona normal analítica NAZ, era observada por el lado del plasma operando en orientación vertical como se muestra en la Figura 9. Este enfoque clásico es referido como vista radial o de lado [23] [16].



Figura 9 Vista radial del ICP [27].

En el comienzo de los años noventa se comercializó una nueva forma de ver la NAZ; el plasma se rota a una posición horizontal y la zona es observada por el final del plasma como se muestra en la Figura 10. Esta configuración se conoce como vista axial del ICP, este modo de vista genera un aumento en la intensidad de la señal debido al incremento de la longitud de la trayectoria de observación de la NAZ, por lo que los límites de detección mejoran [27]. Recientemente algunos instrumentos combinan las vistas axiales y radiales, y son llamados de vista dual [16] [23].



Figura 10 Vista horizontal (axial) del ICP [27].

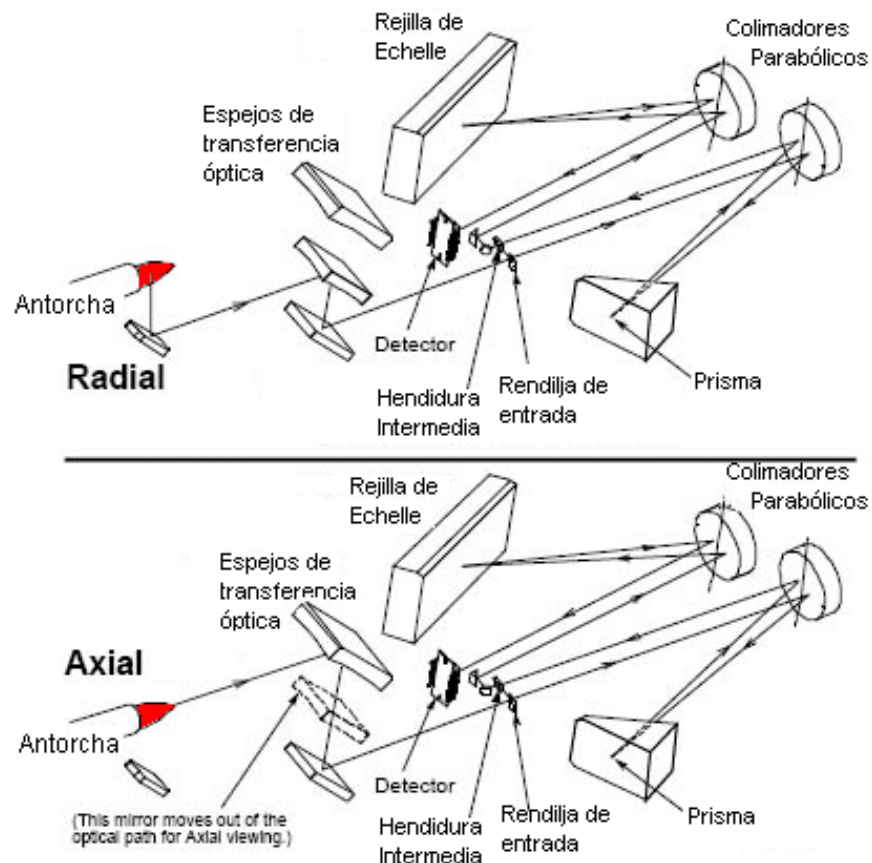
Sin importar la configuración en la que se encuentre un instrumento de ICP, la radiación es usualmente recolectada por un lente convexo o un espejo cóncavo. Estos sistemas ópticos enfocan la imagen del plasma hacia la rendija de entrada del dispersador del espectrómetro [16]. En la Tabla 3 se muestran la longitud de onda recomendada para la determinación de 31 elementos por el método 6010B de US *Environmental Protection Agency* [28] (EPA) y el modo de vista en la que se analizan.

Tabla 3 Longitud de onda y modo de vista recomendados para diferentes elementos. [29]

Elemento	Longitud de onda	Modo de vista del plasma
Ag	328.068 nm	Axial
Al	308.215 nm	Radial
As	189.042 nm	Axial
Ba	455.403 nm	Radial
Be	313.107 nm	Radial
Ca	315.887 nm	Radial
Cd	214.438 nm	Axial
Co	228.616 nm	Axial
Cr	267.716 nm	Axial
Cu	324.754 nm	Axial
Fe	271.441 nm	Radial
K	766.490 nm	Radial
Mg	279.079 nm	Radial
Mn	260.569 nm	Axial
Na	589.592 nm	Radial
Ni	231.604 nm	Axial
Pb	220.353 nm	Axial
Sb	206.833 nm	Axial
Se	196.090 nm	Axial
Tl	190.856 nm	Axial
V	292.402 nm	Axial
Zn	206.200 nm	Axial

3.2.4 DISPERSADORES DE LONGITUD DE ONDA Y DETECTORES

La separación de la luz a sus longitudes de onda de radiación poli-cromática se logra normalmente utilizando una rejilla de difracción (Hay tres tipos: “ruled, holográfica y echelle”) [16]. Después de esto, se emplea un prisma que separa o dispersa transversalmente los solapamientos en un patrón bidimensional llamado echellograma [16]. La luz (en forma de fotones) que pasa desde el plasma a través del espectrómetro óptico, se centra sobre el detector. Los fotones liberan electrones en el sustrato del detector que luego son atrapados en los sitios de los píxeles. Cada pixel es capaz de almacenar un número de electrones, la señal se digitaliza y se muestra el número de la señal. Una típica configuración óptica para este tipo de espectrómetro se muestra en la Figura 11 [30].



**Figura 11 Sistema óptico en el instrumento Iris Intrepid II XSP
(Modificado de la referencia [30])**

3.3 APLICACIONES DE ICP-OES.

La espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente puede medir un gran número de elementos de la tabla periódica, en la Figura 12 se muestran los 70 elementos que se pueden analizar. La técnica es muy versátil, ya que tiene un amplio intervalo lineal, buena sensibilidad, límites de detección bajos, análisis cuantitativo multi-elemental, velocidad y facilidad de manejo de datos. Aunado a esto, el análisis se realiza en un periodo corto de 1 a 3 minutos, con poca cantidad de solución (0.5-3 mL), lo que implica que es una buena técnica analítica para muchas aplicaciones, tal como se especifica en la Tabla 4.

**Figura 12 Elementos que se pueden analizar en ICP-OES
(Modificado de la referencia [34])**

Tabla 4 Aplicaciones de la técnica de ICP-OES

<p><u>Muestras orgánicas</u></p> <p>Extracción y refinado de petróleo crudo Determinación de Pb en gasolina [16]</p>	<p><u>Muestras alimenticias y de agricultura</u></p> <p>Determinación de: Cu, Fe, Ni, P, Si y V en aceites de cocina [35] [36] Los niveles de nutrientes esenciales como Ca y Fe Rastros de elementos en cerveza y vino, y en la fórmula para bebé analizando Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, P, Na y Zn [16]</p>
<p><u>Muestras biológicas</u></p> <p>Determinación de Cr, Ni, y Cu en orina, Al en la sangre, Cu en tejido cerebral. Se en hígado, Cr en heces, Ni en leche materna, B, P y S en los huesos y elementos traza en tejidos de ostra o atún [16]</p>	<p><u>Muestras geológicas</u></p> <p>Los análisis típicos en esta área son el análisis de sedimentos de ríos para varios metales como Ca, Mg, Fe y Mn [37], Determinación de elementos de tierras raras en las formaciones de roca y análisis de plancton para varios elementos [38]</p>
<p><u>Muestras de agua</u></p> <p>Análisis de la calidad del agua, determinando Fe, Cd, Cu, Mo, Ni, V y Zn en agua de mar, P en aguas residuales [16]</p>	<p><u>Muestras para análisis de carácter ambiental</u></p> <p>Análisis de suelo, sedimentos, tejidos animales y vegetales, además de varios tipos de aguas. Se requiere un tratamiento previo de la muestra para la solubilización de los elementos ejemplo digestiones ácidas por microondas [39]</p>

3.4 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LA TÉCNICA ICP-OES

ICP-OES es una técnica muy bien establecida, que se adapta muy fácilmente a la rutina de determinación de varios elementos. Las fuentes de plasma acoplado inductivamente proporcionan datos analíticos mucho mejores que otras fuentes de emisión, además; la información cuantitativa de elementos traza, mayores y menores, se obtienen en tiempos muy cortos con buena exactitud y precisión.

A pesar de los avances en la instrumentación y software de ICP-OES, la técnica no es perfecta, a continuación se enlistan algunas ventajas y desventajas de la técnica (tabla 5).

Tabla 5 Ventajas y desventajas de la técnica ICP-OES

VENTAJAS	DESVENTAJAS
Registro simultáneo de un gran número de elementos, es decir; un análisis multi-elemental, lo que reduce drásticamente el tiempo de análisis requerido (de 1 a 3 minutos).	Es necesario el uso de espectrómetros de alta resolución que son más caros que los que se usan para emisiones causadas por sistemas de emisión por flama o por absorción atómica [16]
Tiene un amplio espectro con más de 70 elementos analizables [29] [40] [34], adecuada para el análisis de elementos refractarios y de un amplio intervalo dinámico de concentración de varios órdenes de magnitud (de partes por billón (mg/L) a por ciento (%))	La técnica es destructiva. En algunos casos se debe realizar un proceso previo de las muestras, como la digestión ácida. [28]
El plasma es una fuente de alta energía que permite la excitación de la mayoría de los elementos, tanto átomos como iones [23]	Los electrones emiten múltiples longitudes de onda simultáneamente y como consecuencia producen un espectro con muchas líneas de emisión y pueden presentarse interferencias de tipo espectral
Bajos límites de detección de mg/L [26] [25]	El costo del instrumento es elevado (aproximadamente de dos millones de pesos), aunque una vez adquirido el instrumento, el costo por análisis no es mayor a 200 pesos.
Bajo consumo de muestra [19]	

3.5 INTERFERENCIAS DE LA TÉCNICA

Como se muestra en la Tabla 5, una de las desventajas de la determinación de elementos por ICP son las interferencias. En química analítica se define como interferencia a cualquier fenómeno que cause que la señal proveniente del analito en una muestra sea diferente a la señal del analito al mismo nivel de concentración en la solución de calibración. Aunque se sabe que su presencia puede producir efectos devastadores en la exactitud de una determinación, también se reconoce que no existen técnicas analíticas que estén completamente libres de ellas. Sin embargo, los espectrómetros modernos son diseñados para minimizar estos efectos. [19]

Existen diferentes tipo de interferencias y la distinción entre ellas son:

- Interferencia física (por ejemplo, causada por diferencias de viscosidad entre estándar y soluciones de muestra).
- Interferencia química (reacciones químicas que reducen la concentración de un elemento)
- Interferencia espectral (señales indeseables que interfieren con la señal de un elemento)

3.5.1 FÍSICAS

Están relacionadas con el proceso de nebulización y transporte de la muestra al plasma, los cambios de tensión superficial y viscosidad pueden provocar inexactitudes significantes, pero se pueden reducir haciendo dilución o empleando una bomba peristáltica para modificar el flujo de entrada. Las muestras que se ven más afectadas por estos cambios son las que contienen altas concentraciones de ácidos o de sólidos disueltos, también puede presentarse la acumulación de sales en el extremo del nebulizador, afectando el flujo del aerosol y provocando inestabilidad instrumental. Para controlar el problema se puede humedecer el argón previamente a la nebulización, usando un lavador externo o cambiando el nebulizador y removiendo la sal acumulada en el extremo del inyector [16].

3.5.2 QUÍMICAS

Se presentan debido a la formación de compuestos moleculares, efectos de ionización y efectos de vaporización del soluto. Son dependientes del tipo de matriz, del analito, y usualmente no son significativas, se minimizan seleccionando las condiciones correctas de operación, ya sea amortiguando la muestra, igualando la matriz o con el método de adición estándar [16].

3.5.3 ESPECTRALES

Se producen ya que los espectros originados en la descarga de plasma son muy ricos en líneas, y se dan por el solapamiento de líneas del mismo o de otro elemento con las del analito. Para evitar este tipo de error se requiere un conocimiento de todos los componentes que previsiblemente pueden estar presentes en la muestra [19]. Por definición, un interferente aumenta o deprime la intensidad del analito, teniendo como consecuencia un resultado incorrecto [40].

Existen 4 tipos de interferencias espectrales reportadas en la literatura [40] [14] [28] [12]:

- i. Desviación simple de fondo
- ii. Solapamiento espectral directo
- iii. Variación de pendiente de fondo
- iv. Desviación compleja de fondo

3.5.3.1 DESVIACIÓN SIMPLE DE FONDO (DSF)

La DSF es la interferencia más común de todas, se debe al cambio en la intensidad de la línea fondo (que es constante en un intervalo dado, en cualquiera de los lados de la línea del analito), y produce una disminución o aumento del mismo. En la Figura 13 se observa que una solución de 1000 mg/L de Al provoca una emisión de radiación continua en la región espectral de W en $\lambda=207.911$ nm, generando así, un aumento en el fondo.

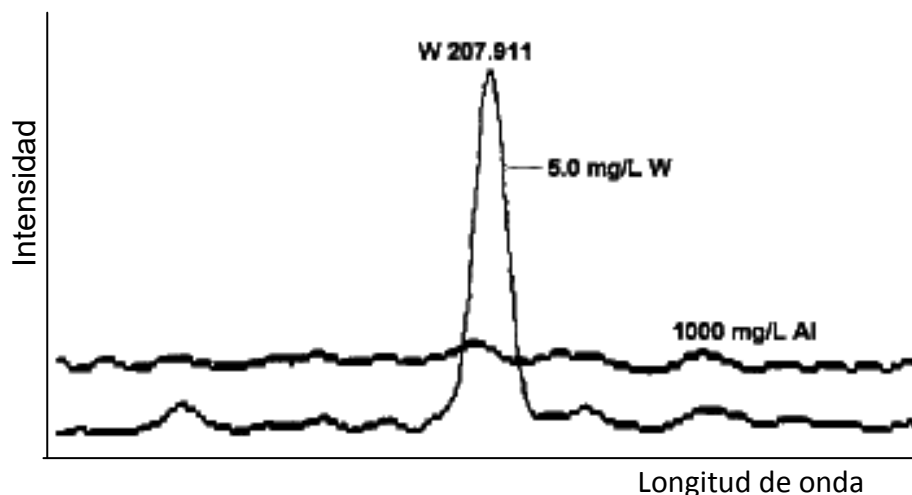


Figura 13 Ejemplo de una desviación simple de fondo. [16]

3.5.3.2 SOLAPAMIENTO ESPECTRAL DIRECTO (SED)

Debido a que las rejillas de salida usadas en los mono-cromadores y poli-cromadores tienen anchuras finitas, la luz medida en el detector en realidad viene de una pequeña gama (intervalo) de longitudes de onda. Actualmente, no se conoce un modo de observar una sola longitud de onda de luz. Debido a esa limitación, dos líneas pueden parecer superpuestas cuando ambas están dentro de la banda espectral [16]. Estas interferencias producen falsos positivos en las determinaciones de concentraciones de analito [41]. En la Figura 14 se observa una interferencia entre la línea 267.715 nm de Pt y la de Cr 267.716 nm.

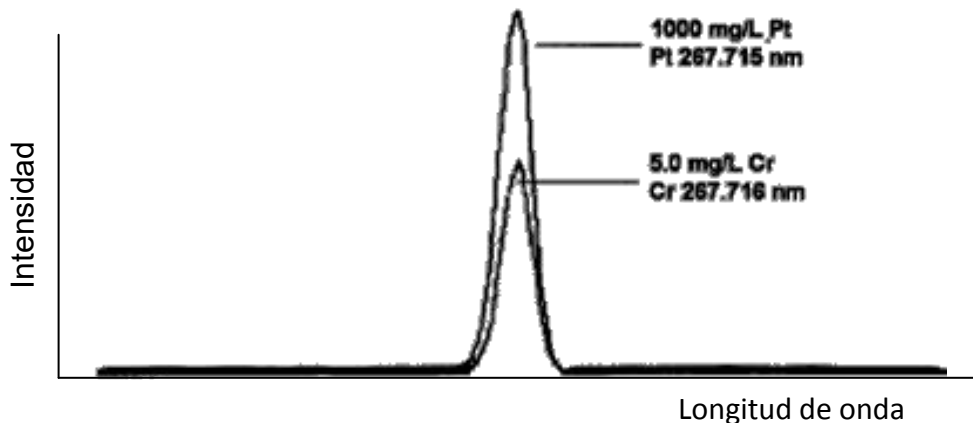


Figura 14 Ejemplo de un solapamiento espectral directo. [16]

3.5.3.3 VARIACIÓN EN LA PENDIENTE DE FONDO (VPF)

La VPF se produce por la presencia de una línea de emisión atómica o iónica, muy intensa, que se ensancha debido a una alta concentración de un elemento en la muestra o por la presencia de campos eléctricos en el plasma (conocidos como ensanchamiento de Stark). Otra de las posibles causas de la variación de la pendiente se debe a las bandas de emisión moleculares que algunas veces están presentes en las descargas del ICP, especialmente cuando el plasma no está aislado del ambiente atmosférico [16]. Como ejemplo en la Figura 15, se observa la variación en la pendiente de la señal de Cd 214.438 nm por la presencia de 1000 mg/L de Al.

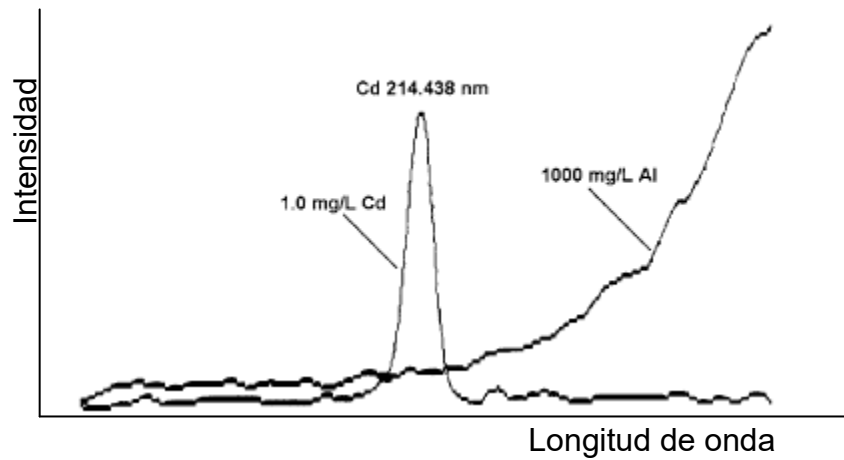


Figura 15 Ejemplo de variación en la pendiente de fondo [16]

3.5.3.4 DESVIACIÓN COMPLEJA DEL FONDO (DCF)

Es un cambio en la intensidad del fondo que varía significativamente en ambos lados de la línea del analito, usualmente ésta interferencia se debe a la presencia de un número de líneas de emisiones intensas juntas y quizás directamente superponiéndose a la longitud de onda del analito tal como se muestra en la Figura 16 donde se observa la interferencia en la línea de Au 267.595 por la presencia de 1000 mg/L de W [16].

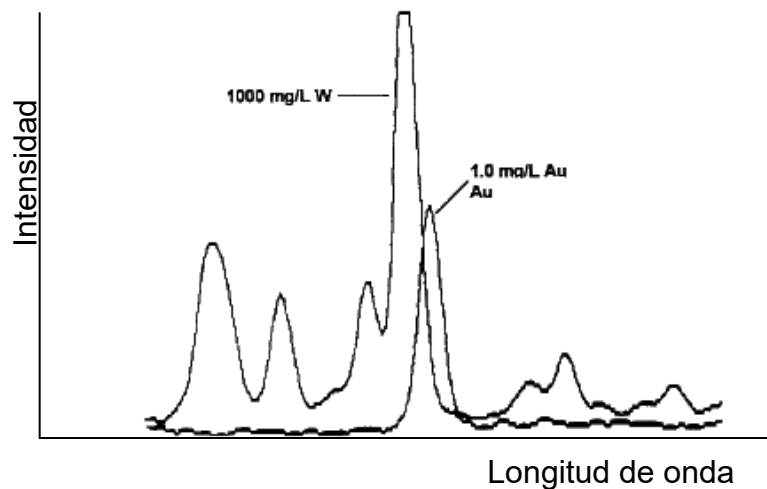


Figura 16 Ejemplo de interferencias espectrales de desviación compleja del fondo. (Modificado de la referencia [16])

3.5.3.5 FORMAS DE CORREGIR UNA INTERFERENCIA ESPECTRAL

Las interferencias espectrales son una de las alteraciones inherentes de la técnica de ICP-OES, ya que las interferencias de este tipo son difíciles de corregir. Esto se debe al hecho de que existe una serie de enfoques para hacer las correcciones [40]. En la literatura se encuentran reportadas las siguientes formas de corrección:

I. Gráfica de corrección de interferencia

En este enfoque, se prepara una serie de disoluciones estándar con concentración conocida del interferente y se leen en el instrumento como muestras. La respuesta del instrumento se mide en las longitudes de onda del elemento donde hay interferencia de otro elemento. Los resultados se presentan en un gráfico, el eje x presenta la concentración conocida del interferente y el eje y la concentración aparente del analito. Cuando las muestras sean analizadas con el elemento que las interfiere, los resultados serán de mayor o menor magnitud que la concentración real del analito [40].

Para efectuar la corrección es necesario determinar la concentración del interferente. Una vez conocida dicha concentración, la corrección se determina leyendo la concentración aparente del analito a partir de la gráfica y luego haciendo una resta o suma del valor de interferente a ese valor de analito [40].

II. Correcciones de interferencias espectrales usando el software.

Los espectrómetros modernos están equipados con software sofisticados que son útiles cuando se requieren hacer correcciones espectrales. Cuando se corrige con software, el analista debe estar consciente que la computadora asume que la relación entre el interferente y el analito es proporcional, la interferencia se corrige con la herramienta corrección inter-elemento (este es el mismo principio que toma el enfoque del gráfico de corrección) [28] [40].

4. METODOLOGÍA

A continuación se hace referencia a los reactivos y equipos empleados, así como al conjunto de procedimientos utilizados para alcanzar el objetivo.

4.1 EQUIPOS, MATERIAL Y REACTIVOS

En la Tabla 6 se enlistan los equipos empleados a lo largo del proyecto, así como el material empleado.

Tabla 6 Equipos y material empleados

Equipo/Instrumento/Material	Especificaciones	Marca
Micropipeta con puntas desechables	L-1000 XSL 100-1000 µL	Mettler Toledo
Matraces volumétricos de 10 mL, 50 mL, 100 mL y 1000 mL	Clase A	Pyrex
Dispensador de botella	1-10 mL	Brand
Balanza analítica	Sensibilidad de 0.1 mg	Ohaus
ICP-OES	Iris Intrepid II XSP	Thermo electron

La Tabla 7 contiene los reactivos empleados, de acuerdo a la parte de experimentación en la que se emplearon.

Tabla 7 Reactivos empleados.

Reactivo	Especificaciones	Marca/Lote	Uso
Reactivos de uso general			
Argón	Pureza: 99.998% 4.8 inductor plasma Cilindro tipo "T" 2640 psig 9.37 m ³ 21°C ,1 atm	Praxair	Purgar y producir el plasma del instrumento de ICP-OES
Agua grado reactivo	Tipo I Conductividad de 0.056 µS/cm	Se obtiene de un equipo NANOpure Barnstead Mod D4741	Se preparan Blancos de curva de calibración y controles de calidad con HNO ₃ al 2%, también se emplea para la preparación de disoluciones.
Ácido Nítrico	Concentrado, 70%, grado A.C.S.	Meyer.	

Reactivo	Especificaciones	Marca/Lote	Uso
Reactivos empleados en curvas de calibración y controles de calidad.			
Estándar multi-elemental de 26 elementos	Estándar de control de calidad (QCS-26) µg/mL en 4% HNO ₃ +TrHF Cat. #QCS-26 50 mg/L de Si, 100 mg/L de Al, B, Cu, Mo, Ag, Zn, Sb, Cd, Fe, Ni, Na, As, Ca, Pb, Tl, Ba, Cr, Mg, Se, Ti, Be, Co, Mn, V y 1000 mg/L de K	High Purity Standards	Curva de calibración Reactivo empleado en las pruebas iniciales de desempeño
Reactivos empleados en el estudio de interferencias.			
Estándar de Al para espectroscopía de absorción atómica	1000 mg/L ± 4mg/L	Fluka analytical. Lote 1404169	Estudio de interferencias
Estándar de Cr para ICP	10002 mg/L ± 40 mg/L	Fluka analytical. Lote:BCBF464GV	
Estándar de Cu para ICP	10028 mg/L ± 20 mg/L	Fluka analytical. Lote: BCBJ3001V	
Estándar de Fe para ICP	10044 mg/L ±20 mg/L	Fluka analytical. Lote: BCBG4736V	
Estándar de Mn de ICP	9962 mg/L ± 40 mg/L	Fluka analytical. Lote BCBJ8932V	
Estándar de Ni para ICP	9998 mg/L ± 20 mg/L	Fluka analytical. Lote: BCBJ5294V	
Estándar de Tl para ICP	1000 mg/L ± 2mg/L	Fluka analytical. Lote: BCBF1557V	
Estándar de V para ICP	999 mg/L ± 2 mg/L	Fluka analytical. Lote BCBC6298	
MgCl ₂ ·6H ₂ O	Pureza: 100.4%	J.T. Baker.	
CaCO ₃	Pureza: 100.8%	J.T. Baker.	

4.2 PREPARACIÓN DE DISOLUCIONES

Se requirió la preparación de varias disoluciones que se emplearon a lo largo de todo el proyecto.

4.2.1 DISOLUCIONES MADRE

Agua acidificada al 2 %: Se adicionan 20 mL de HNO₃ al 70% a un matraz aforado de 1000 mL y se añadió agua tipo I hasta el aforo¹.

Estándar multi-elemental de 10 mg/L. Se adicionaron 5 mL de estándar multi-

¹ Siempre que se use el término agua acidificada en este documento se debe tomar en cuenta que se hace referencia a la disolución anterior.

elemental QCS-26 a un matraz volumétrico de 50 mL y se añadió agua acidificada al 2% con HNO₃, hasta el aforo

Solución estándar de C=1000 mg/L de magnesio. Se pesaron 0.8329 g de MgCl₂ · 6H₂O, se transfirió cuantitativamente a un matraz volumétrico de 100 mL y se adicionó agua acidificada, hasta el aforo.

Solución estándar de C=1000 mg/L de calcio. Se pesaron 0.2495 g de CaCO₃, se transfirió cuantitativamente a un matraz volumétrico de 100 mL y se adicionó agua acidificada, hasta el aforo.

4.2.2 CURVA DE CALIBRACIÓN

La curva de calibración se prepara cada vez que se introducen muestras en el instrumento analítico. De acuerdo al método interno LABQA-PIII-ICP-01 [42], se prepara una curva de calibración de nueve puntos. En la Tabla 8, se muestran las cantidades adicionadas de estándar multi-elemental QCS-26 para cada uno de los puntos de la curva de calibración.

Tabla 8 Cantidades necesarias para la preparación de la curva de calibración.

Número de matraz aforado	µL de estándar multi-elemental QCS-26 de 100 mg/L	* µL de solución multi-elemental de 10 mg/L (Matraz 9)	Volumen de aforo en mL	Concentración final en mg/L
1	-	100	10	0.10
2	-	150	10	0.15
3	-	250	10	0.25
4	-	500	10	0.50
5	-	100	10	1.0
6	250	-	10	2.5
7	500	-	10	5.0
8	750	-	10	7.5
9	1000	-	10	10

Se aforo con agua acidificada.

*Para preparar los puntos de la curva de concentración menor a 1 mg/L se parte de un estándar de 10 mg/L.

4.2.3 CONTROLES DE CALIDAD

Estándar de verificación de curva de calibración de 10 mg/L. Se adicionaron 1000 µL de estándar multi-elemental QCS-26 a un matraz de 10 mL y se añadió agua acidificada, hasta el aforo.

Blanco inicial y blanco continuo. Se emplea agua acidificada.

Estándar de verificación inicial de 2 mg/L. Se adicionaron 200 µL de estándar

multi-elemental QCS-26 a un matraz volumétrico de 10 mL y se añadió agua acidificada con HNO₃, hasta el aforo.

Estándar de verificación continua 2 mg/L. Se adicionaron 500 µL de estándar multi-elemental QCS-26 a un matraz volumétrico de 25 mL y se añadió agua acidificada, hasta el aforo.

4.3 INSTRUMENTACIÓN Y DATOS GENERALES DE LAS CONDICIONES OPERATIVAS

Las condiciones de operación usadas en el proyecto, y determinadas previamente en la validación del método, se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9 Condiciones de operación del ICP-OES IRIS INTREPID XSP

Condición de operación	
Potencia RF	1350 W
Flujo del nebulizador	17.0 PSI
Gas auxiliar (Ar)	0.5 L min ⁻¹
Tipo de tubos de la bomba	Tygon-orange
Tubo central	1.5 mm
Velocidad de la bomba peristáltica	2.4 mL min ⁻¹
Número de repeticiones	3
Tiempo de estabilización	24 segundos
Software	TEVA versión 1.5.0

4.4 ELEMENTOS Y LONGITUDES DE ONDA EMPLEADAS EN LABQA

La Tabla 10 contiene las longitudes de onda que se emplean para reportar resultados de concentración en el laboratorio de biogeoquímica ambiental.

Tabla 10 Longitudes de onda empleadas para los elementos normados

Elemento	Longitud de onda
Ag	328.0 nm
As	189.0 nm
Ba	455.4 nm
Be	313.0 nm
Cd	214.4 nm
	228.8 nm
Ni	221.6 nm
Pb	220.3 nm
Se	196.0 nm
Tl	190.8 nm
V	292.4 nm

Cabe aclarar, que aunque existe una parte de experimentación en el estudio de interferencias, en las que se realizan lecturas en el instrumento con disoluciones de elementos diferentes a los de la tabla anterior. Estas lecturas tienen como propósito evaluar la respuesta del instrumento sólo en las longitudes de onda que se especifican en la Tabla 10.

4.5 PROCEDIMIENTO GENERAL DE ANÁLISIS

Para demostrar la capacidad técnica del analista se deben realizar las pruebas iniciales de desempeño (PIDS), éstas evalúan los parámetros de linealidad, sensibilidad, exactitud, repetibilidad, límite de detección (LD) y de cuantificación (LC) del método. Si los resultados cumplen con los criterios de aceptación de los parámetros, es posible proseguir con los análisis del estudio de interferencias espectrales. En la Figura 17 se describe el procedimiento que se realiza cada vez que se utiliza el instrumento, y que se lleva a cabo tanto para las PIDS como en el estudio de interferencias. Los pasos a seguir se describen a continuación.

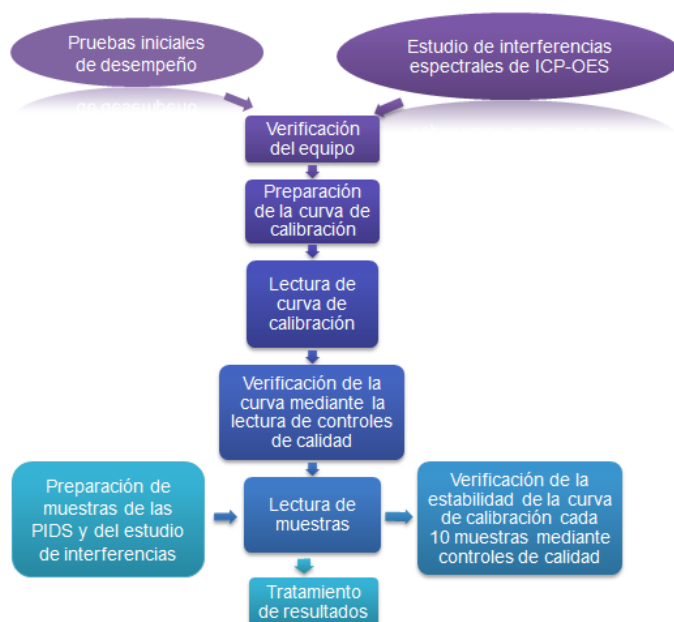


Figura 17. Diagrama de metodología para la determinación de metales y metaloides.

4.5.1 VERIFICACIÓN DEL EQUIPO

Cada vez que se va a utilizar el instrumento se verifica que se encuentre en óptimas condiciones operativas, se purga durante 15 minutos, se enciende y se permite que se estabilice térmicamente por 30 min, se comprueba que los tubos de introducción de muestra, la bomba peristáltica y el nebulizador funcionen correctamente mediante la lectura de un blanco.

4.5.2 LECTURA DE CURVA DE CALIBRACIÓN

Toda vez que se realice un análisis en el instrumento de ICP-OES, se leen las disoluciones que constituyen la curva de calibración. El propósito de dichas lecturas es generar la representación gráfica de una señal que se mide en función de la concentración de un analito [43]

4.5.3 CRITERIOS DE ACEPTACIÓN DE LOS CONTROLES DE CALIDAD DE LA CURVA DE CALIBRACION

Para la verificación de la curva de calibración y de la estabilidad de la misma, se requieren establecer los criterios de aceptación de los controles de calidad. En la Tabla 11 se enlistan los establecidos en el procedimiento LABQA-PIII-ICP-01.

Tabla 11 Control de calidad: método por espectrometría de emisión con plasma acoplado inductivamente.

PASO	PROCEDIMIENTO	CRITERIO DE ACEPTACIÓN	CONTROL DE CALIDAD
I	<u>Medir una curva de calibración</u> (Incluye un blanco de calibración y mínimo cinco estándares).	La curva debe ser lineal y tener un coeficiente de correlación > 0.995.	Verificación de la curva
II	<u>Antes de comenzar a correr una muestra, analizar el estándar de mayor concentración</u> como si fuera una muestra.	Los valores de concentración obtenidos no deben estar desviados de los valores obtenidos anteriormente por más del 5%.	
III	<u>Después de medir la curva de calibración, verificar la curva usando el blanco de calibración inicial y el estándar de verificación inicial</u> de la calibración (preparado independientemente de los estándares de la curva de calibración y de una segunda fuente) cercano al intervalo medio.	El estándar de verificación debe tener un margen del $\pm 10\%$ del valor real y el blanco de calibración no debe contener los analitos a determinar por arriba del límite de detección para que la curva sea considerada válida.	
IV	<u>La curva de calibración también debe verificarse al final de cada lote analítico y/o cada 10 muestras</u> mediante el uso del blanco de calibración continua y el estándar de verificación continua (preparado del mismo material que los estándares de calibración inicial) y en el nivel medio de la curva de calibración.	Los criterios de aceptación de la verificación continua deben estar dentro de $\pm 10\%$ del valor real y el blanco no contener analitos por arriba del LD.	Verificación de la <u>estabilidad</u> de la curva de calibración.

4.6 PRUEBAS INICIALES DE DESEMPEÑO (PIDS)

Las pruebas iniciales de desempeño se realizaron con el procedimiento descrito en el numeral 5.5 para evaluar los parámetros de linealidad, sensibilidad, exactitud, repetibilidad y recobro. Adicionalmente, se calcularon los límites de detección y cuantificación de acuerdo al procedimiento interno LABQA-PIII-ICP-03 “Plan de validación en ensayos para la determinación de metales por ICP”, donde se definen los criterios de aceptación y rechazo para cada parámetro.

4.6.1 LINEALIDAD

El analista debe ser capaz de generar curvas de calibración lineales en el intervalo definido para asegurar que la respuesta obtenida por el instrumento es proporcional a la concentración del analito. Para ello se prepararon y analizaron de manera independiente, en días diferentes, tres curvas de calibración (Preparadas de acuerdo a la Tabla 8 del apartado 4.2.2 de preparación de curva de calibración).

Para demostrar la linealidad, se requieren cumplir ciertos criterios de aceptación que estadísticamente justifiquen esa linealidad, por lo que es necesario calcular el coeficiente de correlación r [44], como se muestra en la ecuación 3.

$$r = \frac{\sum[(x_i - x_m)(y_i - y_m)]}{\sqrt{\{\sum(x_i - x_m)^2\} \{\sum(y_i - y_m)^2\}}} \text{ ec 3.}$$

El criterio de aceptación de la linealidad en LABQA establece que la curva de calibración debe incluir un blanco y por lo menos cinco estándares. La curva debe ser lineal y tener un coeficiente de correlación mayor a 0.995. Con los datos obtenidos, se obtendrá el intervalo lineal para conocer las concentraciones del analito en las que el método proporciona resultados de pruebas proporcionales a la concentración del analito [45].

4.6.2 SENSIBILIDAD ANALITICA

La sensibilidad de la curva de calibración es el cambio de respuesta producida por una unidad de variación de concentración del analito y se representa con la pendiente m . Debido a que la mayoría de las curvas de calibración son lineales, se puede describir por la ecuación de la línea recta [20] [46]:

$$s = mC + S_{bl} \text{ ec. 4}$$

Donde:

s es señal de medida

m es la pendiente de la recta

C es la concentración que se mide

S_{bl} señal instrumental para un blanco.

Un valor alto de *m*, significa una alta sensibilidad y un bajo valor de *m*, una baja sensibilidad. Para obtenerla se emplean los datos de al menos tres curvas de calibración. La pendiente de la curva de calibración se calcula con la ecuación:

$$m = \frac{\sum[(x_i - x_m)(y_i - y_m)]}{\sum(x_i - x_m)^2} \quad \text{ec.5}$$

4.6.3 EXACTITUD

Para asegurar que los resultados se acercan al valor de referencia, se evalúa la exactitud por medio del porcentaje de recobro. Este valor indica la capacidad del método analítico para obtener resultados lo más próximos posibles al valor verdadero. Para ello, se prepararon de manera independiente 10 disoluciones con concentración conocida de 1 mg/L y se leyeron en el instrumento. Se eligió esa concentración debido a que es el punto medio de la curva de calibración [47]. El porcentaje de recobro se calcula como muestra la ecuación 6:

$$\% \text{ Recobro} = \left(\frac{\text{Concentración obtenida}}{\text{Valor certificado o adicionado}} \right) * 100 \quad \text{ec. 6}$$

La exactitud o mejor dicho la inexactitud debe ser tan pequeña como sea posible para que el valor medido se aproxime al de referencia, por tanto, la recuperación debe acercarse al 100%, en el LABQA el criterio de aceptación es de 97% al 103% [44].

4.6.4 PRECISION (REPETIBILIDAD DEL ANALISTA)

La repetibilidad se evalúa en condiciones tales que se obtienen resultados individuales, con el mismo método, sobre muestras idénticas, en el mismo laboratorio, por el mismo operador y utilizando los mismos equipos de medición durante un intervalo corto.

Para obtener la repetibilidad se calcula la desviación estándar relativa (%DER) de los datos obtenidos de 6-15 [44] repeticiones de una concentración de 1 mg/L. El criterio de aceptación establecido en el LABQA [44] que se debe cumplir es %DER menor al 3%.

$$DER = \left(\frac{s}{\bar{x}}\right) * 100 \quad \text{ec.7}$$

Donde:

\bar{x} es el promedio de las lecturas

s es la desviación estándar de los resultados de la prueba

4.6.5 LÍMITE DE DETECCIÓN Y LÍMITES DE CUANTIFICACIÓN DEL MÉTODO

El límite de detección se define como la magnitud mínima que puede detectarse pero no cuantificarse con un valor exacto (ec. 8). y el límite de cuantificación es la magnitud mínima que puede determinarse con un nivel aceptable de exactitud (ec.9). La obtención de ambos límites del método forma parte fundamental para la planeación de futuras mediciones, por ejemplo; del estudio de interferencias espectrales.

Para obtener los límites se requiere analizar mínimo 10 disoluciones de concentración conocida. En este caso, las repeticiones son de 0.25 mg/L debido a que se ha demostrado (en proyectos previos a este), que en este punto de la curva de calibración, todos los elementos normados (incluyendo el TI) son cuantificados con un nivel satisfactorio de repetibilidad, recuperación y linealidad.

$$LD = \frac{3s}{m} \quad \text{ec. 8}$$

En donde:

s es la desviación estándar de la respuesta de las disoluciones preparadas.

m es la pendiente de la curva de calibración.

De igual forma, con los valores obtenidos se calcula el límite de cuantificación con la siguiente ecuación:

$$LC = \frac{10s}{m} \quad \text{ec. 9}$$

En donde:

s es la desviación estándar de la medición instrumental del blanco en agua.

m es la pendiente de la curva de calibración.

4.7 ESTUDIO DE INTERFERENCIAS ESPECTRALES

Para el estudio de interferencias espectrales se preparan disoluciones a distintas concentraciones. Como se mencionó anteriormente se siguió el procedimiento de la Figura 17, todas las diluciones que se indican en este apartado, se prepararon por triplicado y se leyeron en el instrumento a las longitudes de onda de Ag, As, Ba, Be, Cd, Ni, Pb, Se, Tl y V. Las tres repeticiones de cada disolución permiten obtener los suficientes datos para el tratamiento estadístico.

4.7.1 SECUENCIA DE ANALISIS DE ESTÁNDARES PARA EL ESTUDIO DE INTERFERENCIAS.

Para poder identificar adecuadamente las posibles interferencias espectrales, tanto positivas como negativas y así realizar el estudio de interferencias más completo, se decidió analizar dos tipos de disoluciones, que se dividen de acuerdo a lo siguiente:

Serie 1: Disolución interferente mono-elemental (sin analito)

- De cada uno de los elementos interferentes: Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Tl y V en concentraciones de 10 mg/L, 100 mg/L, 200 mg/L y 1000 mg/L.

Serie 2a: “0.5 mg/L de analito + 100 mg/L de interferente”

- Disolución de 0.5 mg/L de estándar multi-elemental QCS-26 adicionando de forma independiente cada uno de los elementos interferentes Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Tl y V en una concentración de 100 mg/L.

Serie 2b: “1 mg/L de analito + 100 mg/L de interferente”

- Disolución de 1 mg/L de estándar multi-elemental QCS-26 adicionando de forma independiente cada uno de los interferentes Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Tl y V en una concentración de 100 mg/L.

La diferencia entre series es la presencia/ausencia del analito, gracias a este tipo de enfoque, será posible identificar tanto las contribuciones que generan concentraciones aparentes falsas positivas y aparentes falsas negativas.

4.7.2 PREPARACION DE SERIE 1: DISOLUCIÓN INTERFERENTE (MONO-ELEMENTAL)

Para la primer serie de experimentos, en los que no hay analito presente, se prepararon 10 disoluciones mono-elementales de cuatro concentraciones diferentes (de acuerdo a la ecuación del Anexo II) en matraces volumétricos de 10 mL a diferentes concentraciones: 10, 100, 200 y 1000 mg/L.

En la Tabla 12 se especifica el volumen en mililitros de estándar inicial mono-elemental necesario para preparar cada una de las soluciones a los diferentes niveles de concentración.

Tabla 12 Volumen necesario para preparar las muestras a diferentes niveles de concentración

Elemento	Concentración final de la dilución (mg/L)				Volumen de aforo final (mL)
	*10 mg/L Alicuota en mL	100mg/L (Volumen de la alicuota en mL)	200 mg/L (Volumen de la alicuota en mL)	1000 mg/L (Volumen de la alicuota en mL)	
Al	1.0	1.0	2.0	10	10
Ca	1.0	1.0	2.0	10	10
Cr	1.0	0.1	2.0	1.0	10
Cu	1.0	0.1	2.0	1.0	10
Fe	1.0	0.1	2.0	1.0	10
Mg	1.0	1.0	2.0	10	10
Mn	1.0	0.1	2.0	1.0	10
Ni	1.0	0.1	2.0	1.0	10
Tl	1.0	1.0	2.0	10	10
V	1.0	1.0	2.0	**10	10

Se añadió agua acidificada hasta el aforo.

*Las soluciones mono-elementales de 10 mg/L se prepararon a partir de los estándares preparados de 100 mg/L y las de 200 mg/L a partir de las de 1000 mg/L.

**La concentración de la solución interferente de vanadio es de 999 mg/L.

4.7.3 PREPARACION DE SERIES DISOLUCIÓN 2A Y 2B: “ANALITO + INTERFERENTE”

Para el análisis de las serie 2a y 2b se prepararon disoluciones “Analito + interferente” en las que se pusieron diferentes concentraciones de QCS-26 (que fungió como la mezcla de analitos) y se adicionó el elemento interferente, lo suficiente para obtener una concentración de 100 mg/L.

En las Tablas 13 y 14 se muestran los volúmenes de las alícuotas tomadas a partir de una solución estándar de 10 mg/L de multi-elemental QCS-26, para obtener concentraciones de 0.5 mg/L y 1 mg/L.

Tabla 13 Volumen necesario para preparar “Serie 2a: 0.5 mg/L de estándar multi-elemental + 100 mg/L de interferente.”

Elemento	mL de estándar mono-elemental para C de 100 mg/L	mL de estándar QCS-26 de C= 10 mg/L para C= 0.5 mg/L	Volumen de aforo final (mL)
Al	1.0	0.5	10
Ca	1.0	0.5	10
Cr	0.1	0.5	10
Cu	0.1	0.5	10
Fe	0.1	0.5	10
Mg	1.0	0.5	10
Mn	0.1	0.5	10
Ni	0.1	0.5	10
Tl	1.0	0.5	10
V	1.0	0.5	10

Los estándares a concentración 100 mg/L se prepararon a partir de las soluciones estándar mono-elementales de los interferentes con la concentración de la Tabla 7

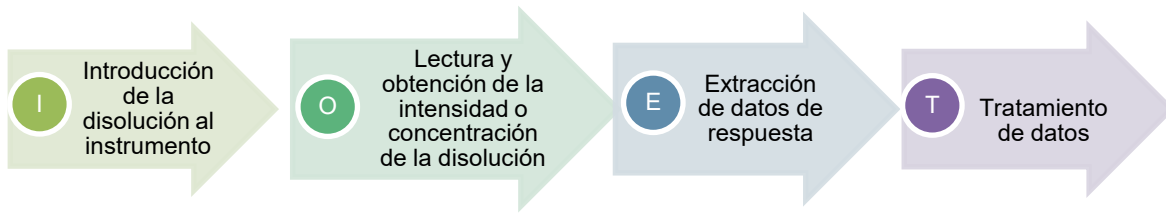
Tabla 14 Volumen necesario para preparar “Serie 2b: 1 mg/L de estándar multi-elemental + 100 mg/L de interferente”

Elemento	mL de estándar mono-elemental para C de 100 mg/L	mL de estándar QCS-26 de C= 10 mg/L para C= 1 mg/L	Volumen de aforo final (mL)
Al	1.0	1.0	10
Ca	1.0	1.0	10
Cr	0.1	1.0	10
Cu	0.1	1.0	10
Fe	0.1	1.0	10
Mg	1.0	1.0	10
Mn	0.1	1.0	10
Ni	0.1	1.0	10
Tl	1.0	1.0	10
V	1.0	1.0	10

Los estándares a concentración 100 mg/L se prepararon a partir de las soluciones estándar mono-elementales de los interferentes con la concentración de la Tabla 7

4.7.4 OBTENCIÓN Y TRATAMIENTO DE DATOS PARA EL ESTUDIO DE INTERFERENCIAS

Una vez preparadas las disoluciones programadas del día, se procede a hacer las lecturas de las mismas en el ICP-OES siguiendo el procedimiento general de análisis especificado en el apartado 4.5 de este documento. En el Esquema 1 se muestran de manera general, los pasos a seguir después de introducir la muestra.



Esquema 1 Diagrama de pasos después de introducir la muestra.

La parte fundamental del estudio de interferencias espectrales se realiza en el tratamiento de datos llamada fase T, en la Figura 18 se muestran los datos que se obtienen.

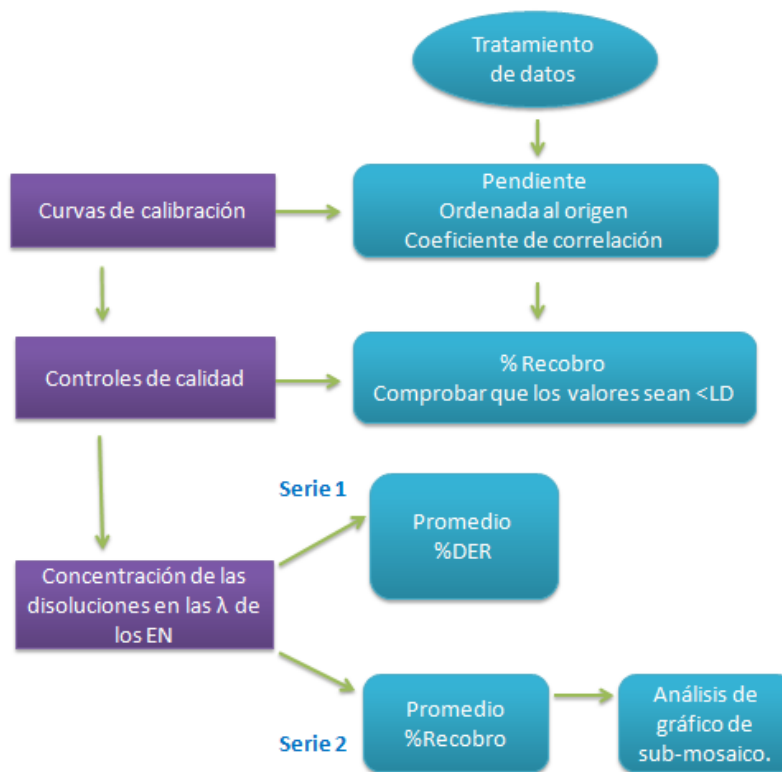


Figura 18 Tratamiento de datos

Como se muestra en la Figura, de cada experimentación se obtiene la pendiente, la ordenada al origen y el coeficiente de correlación de la curva de calibración de cada elemento, además; se corrobora que todos los controles de calidad cumplan con los criterios de aceptación establecidos y se aplican condicionales para discriminar los valores que están por debajo del límite de detección.

El tratamiento de la serie 1 tiene como objetivo obtener el promedio de la concentración de las tres lecturas de cada disolución, así como el cálculo de la desviación estándar relativa (Ecuación 7). Con fundamento en lo anterior, se conoce la propagación con respecto a la media y se determina si hay o no contribuciones que generen falsos aparentes positivos o negativos. Se debe tomar en cuenta que; la señal observada por una disolución que no contiene el elemento de interés debe ser cero, pero si se obtiene una respuesta diferente de cero se debe inferir una interferencia.

Los valores relevantes para la serie 2a y 2b son los porcentajes de recobro, con base en ellos se identifican los elementos que rebasan el intervalo establecido de $100 \pm 12\%$. El desfase de dicho porcentaje es un indicador de que el instrumento detecta una concentración mayor (o menor) del analito adicionado. Para confirmar que esta variación es producto de una interferencia espectral, es necesario analizar el gráfico de sub-mosaico del elemento, ya que éste permite detectar si hay solapamientos de tipo parcial o directo, desviaciones de la línea de fondo o una variación en la pendiente de fondo.

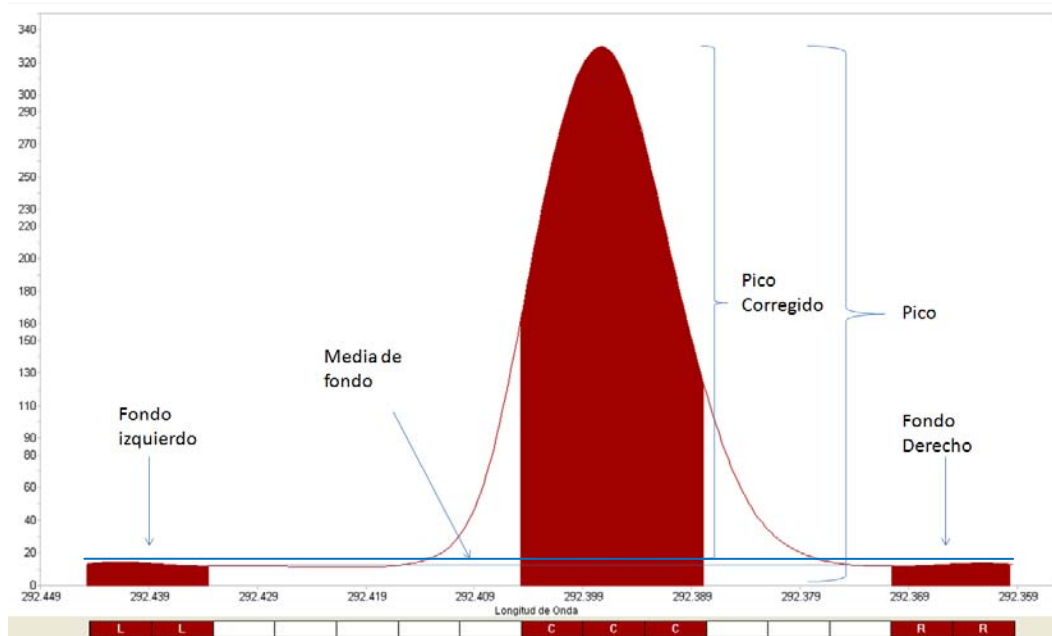


Ilustración 1 Ejemplo de gráfico de sub-mosaico.

La Ilustración 1 muestra la respuesta del instrumento (expresada en intensidad) en función del intervalo de longitud de onda del analito. En la imagen podemos ver cinco acotaciones que se refieren a:

Fondo izquierdo y derecho: Radiación continua que constituye la intensidad de fondo.

Media de fondo: Promedio de la intensidad del fondo izquierdo y derecho.

Pico del analito: Suma de la intensidad de fondo y la intensidad producida por la concentración de analito en una muestra.

Pico corregido: El resultado de la resta de la intensidad de la media de fondo al pico del analito.

Es necesario enfatizar que la respuesta del instrumento (en unidades de concentración o de intensidad) corresponde al área bajo la curva del pico corregido.

Cuando se realice este análisis, se hará una comparación entre el gráfico de sub-mosaico del analito con interferente y el del analito sin interferente. Para el caso particular de los gráficos obtenidos del software iTEVA, es necesario aclarar que; el color varía de acuerdo al día del análisis y la extracción de datos, por lo que no hay un código específico, es por eso que en el texto siempre se hará una descripción del color de la gráficas que representa a cada disolución.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para facilitar el seguimiento del documento, se presenta a continuación el orden en el que se mostraran los resultados y la discusión.

En primer lugar se presentaran, los análisis de resultados de las pruebas iniciales de desempeño donde se reportará:

- Linealidad y sensibilidad
- Exactitud y repetibilidad
- Límites de detección y Límites de cuantificación
- Cuadro resumen de los parámetros.

Por último se mostraran los análisis de resultados del estudio de interferencias que consisten en:

- Resultados y discusión de la serie 1: solución interferente sin analito
- Resultados y discusión de la serie 2: “analito + interferente”
- Tipos de interferencias espectrales presentes en ambas series.

5.1 PRUEBAS INICIALES DE DESEMPEÑO (PIDS).

Los ensayos de pruebas iniciales de desempeño permiten evaluar la calidad de las actividades desarrolladas por los analistas, son una herramienta valiosa del laboratorio para el sistema de aseguramiento de calidad, que permite hacer un diagnóstico del desarrollo de determinados ensayos o calibraciones y un aporte para el mejoramiento continuo de estos analistas [48].

5.1.1 LINEALIDAD Y SENSIBILIDAD

Se prepararon y analizaron cuatro curvas de calibración (C.C) independientes. Los resultados de las cuatro curvas de cada elemento normado se procesaron en una sola tabla y los valores de intensidad obtenidos se trataron bajo el método de mínimos cuadrados para obtener la pendiente y el coeficiente de correlación.

El resultado del valor del intervalo lineal (IL) la sensibilidad (m) y el coeficiente de correlación (r) para cada elemento normado (EN) se reporta en la Tabla 15.

Tabla 15 Valores de linealidad y sensibilidad de los EN

Elemento	Ag	As	Ba	Be	Cd	Cd	Ni	Pb	Se	Tl	V
λ (nm)	328.0	189.0	455.4	313.0	214.4	228.8	221.6	220.3	196.0	190.8	292.4
IL (mg/L)	0.15-10	0.15-10	0.1-10	0.1-10	0.1-10	0.1-10	0.1-10	0.1-10	0.1-10	0.25-5	0.1-10
m	31.33	2.62	829.49	1343.51	88.78	86.00	11.24	3.48	3.36	1.28	16.97
r	0.999	0.999	0.999	0.999	0.998	0.999	1.000	0.999	0.998	0.999	0.999

Se emplean tres cifras significativas en los valores de coeficiente de correlación deliberadamente para observar la curva con mayor comportamiento lineal.

Como se observa en la Tabla 15, el coeficiente de correlación de los 10 elementos analizados tiene una correlación positiva y cumple con los criterios de aceptación establecidos ya que son mayores al 0.995. La correlación mayor a 0.995 indica que los puntos experimentales se ajustan a una línea recta y que por tanto la C.C. es lineal. Podemos ver en la Tabla 15, que la línea de mayor sensibilidad es la de Be con un valor de 1343.51 y la de menor sensibilidad la de Tl con solo 16.97.

De acuerdo a los datos obtenidos el intervalo lineal para la mayoría de los elementos se encuentra dentro del intervalo de 0.1 -10 mg/L, sin embargo podemos observar que hay un caso que se separa del grupo, el del Tl, ya que el intervalo lineal va de 0.25- 5 mg/L, esto se debe a que fue en dichas concentraciones en las que el método proporcionaba resultados de concentración proporcionales a la concentración del analito adicionada.

5.1.2 EXACTITUD Y REPETIBILIDAD

En la Tabla 16 se muestra el resultado de 9 lecturas con concentración de 1 mg/L, se presenta promedio y también el cálculo de recobro, así como la desviación estándar relativa de las repeticiones.

Tabla 16 Concentración de las repeticiones: DER y %Recobro

Elemento	Ag	As	Ba	Be	Cd	Cd	Ni	Pb	Se	Tl	V
mg/L/ λ (nm)	328.0	189.0	455.4	313.0	214.4	228.8	221.6	220.3	196.0	190.8	292.4
1	1	0.99	1.02	1.02	1.01	0.98	0.99	0.99	1.00	1.00	0.96
2	1	1.00	1.02	1.02	1.02	0.97	0.98	0.98	0.97	1.02	0.97
3	1	0.98	0.98	1.00	1.00	0.99	0.96	0.95	0.96	0.97	0.97
4	1	0.98	1.00	1.01	1.00	0.98	0.97	0.97	0.97	0.96	1.01
5	1	0.97	0.98	1.00	0.99	0.99	0.95	0.95	0.95	0.97	0.94
6	1	1.01	1.00	1.03	1.02	0.98	0.97	0.97	0.98	0.98	1.03
7	1	1.01	1.03	1.04	1.03	0.98	0.99	1.00	0.97	1.00	1.02
8	1	1.02	1.01	1.04	1.03	0.96	0.98	0.98	0.97	0.99	0.98
9	1	1.01	1.02	1.04	1.03	0.97	0.98	0.99	0.98	1.00	1.01
x	1.00	1.01	1.02	1.02	0.98	0.98	0.98	0.97	0.99	1.00	0.97
s	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.03	0.01
DER	1.57	1.97	1.51	1.51	0.83	1.44	1.71	1.14	1.78	2.63	0.79
%Recobro	99.55	100.68	102.17	101.62	97.64	97.52	97.64	97.15	98.74	99.76	97.03

Como se observa en la Tabla 16, todos los elementos cumplen con los criterios de aceptación de exactitud y repetibilidad, ya que presentaron un DER menor al 3% y un porcentaje de recobro que se encuentra dentro del intervalo permitido de 97% a 103%.

5.1.3 LÍMITES DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN

Se obtuvieron los parámetros de límite de detección y límite de cuantificación con repeticiones de una concentración conocida de 0.25 mg/L del estándar multi-elemental QCS-26. Para obtener los LD y LC se realizaron 10 repeticiones de 0.25 mg/L. Los límites de detección y cuantificación se calcularon con las ecuaciones 8 y 9 respectivamente, del apartado 4.6.5. La Tabla 17 contiene los valores de LD y LC reportados en mg/L.

Tabla 17 Resultados del cálculo del Límite de cuantificación y detección.

	Ag	As	Ba	Be	Cd	Cd	Ni	Pb	Se	TI	V
Longitud de onda (nm)	328.0	189.0	455.4	313.0	214.4	228.8	221.6	220.3	196.0	190.8	292.4
	mg/L										
LD (3s/m)	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.05	0.01
LC (10s/m)	0.05	0.07	0.04	0.05	0.04	0.03	0.04	0.06	0.05	0.18	0.04

5.1.4 CUADRO DE PARÁMETROS

Se presenta a continuación la Tabla 18, en donde se recopila la información de los parámetros evaluados en los apartados anteriores de las pruebas iniciales de desempeño.

Tabla 18 Resumen de parámetros de desempeño

Parámetro	Parámetros en sistema.										
	Ag	As	Ba	Be	Cd	Cd	Ni	Pb	Se	TI	V
λ	328.0	189.0	455.4	313.0	214.4	228.8	221.6	220.3	196.0	190.8	292.4
IL (mg/L)	0.15-10	0.15-10	0.1-10	0.1-10	0.1-10	0.1-10	0.1-10	0.1-10	0.1-10	0.25-5	0.1-10
r	0.999	0.999	0.999	0.999	0.998	0.999	1.000	0.999	0.998	0.999	0.999
Sensibilidad	31.33	2.62	829.49	1343.51	88.78	86.00	11.24	3.48	3.36	1.28	16.97
LD (mg/L)	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.05	0.01
LC (mg/L)	0.05	0.07	0.04	0.05	0.04	0.03	0.04	0.06	0.05	0.18	0.04
LCP (mg/L)	0.15	0.15	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.25	0.1
Repetibilidad (DER)	157	1.97	1.51	1.51	1.50	1.44	1.71	1.14	1.78	2.63	0.79
% Recobro	99.55	100.68	102.17	101.62	95.95	97.52	97.64	97.15	98.74	99.76	97.03

Se considera como límite práctico de cuantificación LCP el nivel inferior estimado en el intervalo de trabajo.

Todos los datos de la Tabla 18 cumplen con los criterios de aceptación establecidos y son la evidencia de que; la analista está capacitada para realizar el procedimiento analítico y generar resultados confiables, bajo las condiciones establecidas en la acreditación.

5.2 ESTUDIO DE INTERFERENCIAS ESPECTRALES

Para la serie 1, se realizó la lectura de las disoluciones de cada uno de los elementos interferentes, en las longitudes de onda de los elementos normados. Para las series 2a y 2b, se realizó el mismo proceso, pero como se mencionó anteriormente, las disoluciones analizadas contenían concentraciones conocidas de los elementos normados (analitos) y de los interferentes.

5.2.1 ANALISIS Y RESULTADOS DE LA SERIE 1: RESPUESTA DE LAS DISOLUCIONES MONO-ELEMENTALES INTERFERENTES (SIN ANALITO)

Se considera la presencia de una interferencia, en la longitud de onda (λ) de un analito, cuando se encuentre una señal equivalente a una concentración mayor al límite de detección del elemento respectivo, es decir, que exista una respuesta en las λ del elemento normado, aun cuando este no se encuentre presente en la disolución.

Se realizó un primer acercamiento al estudio de interferencias haciendo un análisis en las λ de los EN de una serie de disoluciones que contenían los interferentes evaluados de forma individual en concentración de 10 mg/L, los resultados obtenidos de este análisis no mostraron una evidencia clara de interferencia, por lo que se realizó el estudio a concentraciones mayores del interferente; 100, 200 y 1000 mg/L, para así poder identificar el nivel de concentración a la que un elemento puede interferir en la respuesta de otro. En las Tablas 19-22 se reporta el valor medio de la concentración aparente del analito debida al interferente (Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Tl y V) determinada en cada longitud de onda en las que se analizan los elementos normados (EN) Ag, As, Ba, Be, Cd, Ni, Pb, Se, Tl y V.

Para la interpretación de los resultados que se presentan a continuación se utilizó el siguiente código de colores:

- Interferencias presentes a partir de de **100 mg/L** de interferente.
- Interferencias presentes a partir de **200 mg/L** de interferente.
- Interferencias a partir de **1000 mg/L** de interferente.

*Los espacios sombreados en gris se deben a que el analito y el interferente es el mismo, por tanto no hay interferencia.

En la Tabla 19, se muestran los resultados del análisis de los elementos interferentes en concentración de 100 mg/L, la Tabla muestra seis interferencias que provocaron una concentración aparente positiva y que son el primer vislumbre de las interferencias espectrales que pueden presentar los EN.

Tabla 19 Respuesta en concentración en la longitud de onda del analito a niveles de interferente de 100 mg/L

Analito	Longitud de onda (nm)	Concentración del analito debida al interferente en (mg/L)										LD	LC
		Al	Ca	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Tl	V		
Plata	328.0	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.01	0.05
Arsénico	189.0	--	--	0.08	--	--	--	--	--	--	--	0.02	0.07
Bario	455.4	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.01	0.04
Berilio	313.0	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.06	0.01	0.05
Cadmio	214.4	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.01	0.04
Cadmio	228.8	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.01	0.03
Níquel	221.6	--	--	--	--	--	--	--		--	--	0.01	0.04
Plomo	220.3	--	--	--	0.06	--	--	0.05	0.06	--	--	0.02	0.06
Selenio	196.0	--	--	--	--	--	--	0.04	--	--	--	0.01	0.05
Talio	190.8	--	--	--	--	--	--	--	--		--	0.05	0.18
Vanadio	292.4	--	--	--	--	--	--	--	--	--		0.01	0.04

Los elementos normados que presentan interferencias a un nivel de concentración de interferente de 100 mg/L son: As con Cr, Be con V, Pb con Cu, Pb y Se con Mn, y Pb con Ni. Para identificar si existía un incremento proporcional de las interferencias de la Tabla 19, se decidió realizar un análisis que incluyera concentraciones aún más altas de los elementos interferentes. La tabla 20 recopila los datos de los valores de interferencia a una concentración de interferente de 200 mg/L.

Tabla 20 Respuesta en concentración en la longitud de onda del analito a niveles de interferente de 200 mg/L.

		Concentración del analito debida al elemento interferente en (mg/L)												
Analito	Longitud de onda (nm)	Al	Ca	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Tl	V	LD	LC	
Plata	328.0	--	--	--	--	--	--		--	--	--	0.01	0.05	
Arsénico	189.0		--	0.21	--	--	--	--	--	--	--	0.02	0.07	
Bario	455.4	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.01	0.04	
Berilio	313.0	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.14	0.01	0.05	
Cadmio	214.4	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.01	0.04	
Cadmio	228.8	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.01	0.01	0.03	
Níquel	221.6	--	--	--	--	--	--	--		--	--	0.01	0.04	
Plomo	220.3	--	--	--	0.08	0.03	--	--	0.03	--	--	0.02	0.06	
Selenio	196.0	--	--	--	--	--	--	0.08	--	--	--	0.01	0.05	
Talio	190.8	--	--	--	--	--	--	--	--		--	0.05	0.18	
Vanadio	292.4	--	--	--	--	--	--	0.02	--	--		0.01	0.04	

Cuando hay 200 mg/L de interferente, se presentan tres interferencias adicionales al análisis de 100 mg/L. Los EN afectados son Pb con Fe como interferente, V con Mn y Cd con V. Para corroborar estas interferencias y ver si incrementan cuando el interferente aumenta de concentración, se analiza el interferente ahora a un nivel de 1000 mg/L, la Tabla 21 presenta los valores de concentraciones aparentes de los EN.

Tabla 21 Respuesta en concentración en la longitud de onda del analito a niveles de interferente de 1000 mg/L.

		Concentración del analito debida al elemento interferente en (mg/L)												
Analito	Longitud de onda (nm)	Al	Ca	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Tl	V	LD	LC	
Plata	328.0	--	--	--	--	--	--		--	--	--	0.01	0.05	
Arsénico	189.0	--	--	0.75	--	--	--	--	--	--		0.02	0.07	
Bario	455.4	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.01	0.04	
Berilio	313.0	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.91	0.01	0.05	
Cadmio	214.4	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.01	0.04	
Cadmio	228.8	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.05	0.01	0.03	
Níquel	221.6	--	--	--	--	--	--	--		--	--	0.01	0.04	
Plomo	220.3	--	--	--	0.52	0.12	--	0.10	0.26	--	--	0.02	0.06	
Selenio	196.0	--	0.08	--	--	--	--	0.34	--	--		0.01	0.05	
Talio	190.8	--	--	--	--	--	--	--	--		--	0.05	0.18	
Vanadio	292.4		--	--	--	--	--	0.10	--	--		0.01	0.04	

De acuerdo a la Tabla, el único elemento que produce interferencia hasta una concentración de 1000 mg/L es el Ca en la longitud de onda asociada a Se, ya que a concentraciones menores, dicha interferencia no provoca concentraciones aparentes positivas.

Como se puede ver en la Tabla 21, las ocho interferencias detectadas en el análisis de 100 y 200 mg/L de interferente siguen presentes en el análisis de 1000 mg/L. Con ayuda de la información obtenida en las tablas 19-21 se crea la tabla 22 en la que se recopilan los elementos que presentaron interferencias continuas desde un nivel de 100 mg/L. Se indica la longitud de onda del analito y el nivel de concentración del interferente.

Tabla 22 Resumen de las interferencias encontrada en las longitudes de onda de los elementos normados de la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004.

	Longitud de onda (nm)	Interferente a nivel de concentración 100 mg/L	Interferente a nivel de concentración 200 mg/L	Interferente a nivel de concentración 1000 mg/L
Ag	328.0	-	-	--
As	189.0	Cr	Cr	Cr
Ba	455.4	-	-	-
Be	313.0	V	V	V
Cd	214.4	-	-	-
Cd	228.8	-	V	V
Ni	221.6	-	-	-
Pb	220.3	Cu, Ni, Mn	Cu, Ni, Fe	Cu, Ni, Fe, Mn
Se	196.0	Mn	Mn	Ca, Mn
Tl	190.8	-	-	-
V	292.4	-	Mn	Mn

La Tabla 23 recopila los valores de las concentraciones aparentes de analito, producidas por los elementos interferentes, que además de estar presentes en los tres niveles de concentración 100, 200 y 1000 mg/L, aumentaron cuando se incrementó la concentración del interferente.

Tabla 23 Recopilación de concentraciones aparentes de analito, que se incrementan conforme se aumenta el nivel de concentración de interferente

Interferente/Analito	Nivel de concentración del interferente		
	100 mg/L	200 mg/L	1000 mg/L
Cr/As	0.08 mg/L	0.21 mg/L	0.75 mg/L
V/Be	0.06 mg/L	0.14 mg/L	0.91 mg/L
V/Cd	<LD	0.01 mg/L	0.05 mg/L
Cu/Pb	0.06 mg/L	0.08 mg/L	0.52 mg/L
Fe/Pb	<LD	0.03 mg/L	0.12 mg/L
Mn/Se	0.04 mg/L	0.08 mg/L	0.34 mg/L
Mn/V	<LD	0.02 mg/L	0.10 mg/L

En resumen, en el nivel de concentración de interferente de 100 mg/L, los mayores valores de interferencia son para As en presencia de Cr, Pb en presencia de Cu con una concentración aparente de analito de 0.08 mg/ y 0.06 mg/L respectivamente. Be en presencia de V también muestra una señal equivalente a 0.06 mg/L

En el nivel de interferente a 200 mg/L, la interferencias que destacan son las de As en presencia de Cr con un valor falso de 0.21 mg/L de As, y la de Be en presencia de V con una concentración aparente de Be de 0.14 mg/L.

Por último, cuando se analizó la respuesta del instrumento en las longitudes de onda de los analitos con las disoluciones de los interferentes en una concentración de 1000 mg/L, las interferencias espectrales que destacan en lo que respecta al valor de respuesta de concentración aparente son: As que en presencia de Cr con 0.75 mg/L aparente de As. Be que debido a una interferencia de V da una concentración de 0.91 mg/L de Be.

Los elementos que causaron más interferencias son Cr, V, Cu, Fe y Mn, ya que provocaron un aumento en concentración aparente de analito, cuando se incrementó la concentración de interferente.

De acuerdo a la tabla 23, los elementos y las longitudes de onda que presentan interferencias espectrales que incrementan al aumentar la concentración de interferente sin la presencia de analito son: As 189 nm, Be 313.0 nm, Cd 228.8 nm, Pb 220.3 nm y Se 196.0m nm. Esto debido a que se observaron interferencias en cada uno de los niveles evaluados.

Los elementos anteriores podrían ser los más propensos a presentar concentraciones falsas que aumenten significativamente la concentración, cuando se realice el análisis "analito + interferente".

5.2.2 ANÁLISIS Y RESULTADOS DE LAS SERIES 2A Y 2B: RESPUESTA DE LAS DISOLUCIONES DE “ANALITO + INTERFERENTE”

Para confirmar las interferencias encontradas en la serie 1, se planteó conocer el efecto que tiene la presencia de los interferentes en disoluciones que contengan el analito. Los análisis “Analito + interferente” se realizaron a 100 mg/L de interferente como sugiere la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 [12].

Las siguientes tablas recopilan los datos de los resultados del promedio de las tres concentraciones obtenidas del analito y el recobro del promedio de las disoluciones, a las longitudes de onda de los elementos normados.

Para esta parte del proyecto, también se siguió el procedimiento general de análisis del apartado 4.5. y se utilizaron los parámetros de las curvas de calibración de cada elemento normado, para determinar la concentración del analito en presencia del interferente.

Se evaluaron los siguientes niveles de concentración de analito, sin variar la concentración de interferente:

- a) 0.5 mg/L de analito + 100 mg/L de elemento interferente.
- b) 1 mg/L de analito + 100 mg/L de elemento interferente.

El criterio de aceptación propuesto para el porcentaje de recobro es de 88 a 112%, por lo que los valores que no entren en el criterio de aceptación indican interferencias negativas o positivas.

Las tablas en donde se reportan los valores calculados, siguen el siguiente código de colores.

Los recobros menores al 88 por ciento serán sombreados en color verde y los que sean mayores al 112 por ciento estarán sombreados en color rojo.

 Recobro $\leq 88\%$  Recobro $\geq 112\%$

Para poder tener una mejor apreciación de las áreas que integra el software, se presentaran las imágenes de los gráficos de sub-mosaico solapados. Para que sea posible ver el área bajo la curva de la señal del “analito + interferente” y del analito sin interferente.

5.2.2.1 INTERFERENCIAS PRODUCIDAS POR ALUMINIO

En primer lugar, se estudió al Al como elemento interferente. En la tabla 24 se reportan los datos de interferencias producidas por una concentración de 100 mg/L de Al.

Tabla 24 Recopilación de datos de concentración y porcentajes recobro de los EN, generadas con la presencia de Al.

Concentración	Elemento	Ag	As	Ba	Be	Cd	Cd	Ni	Pb	Se	Tl	V
Analito + Interferente	(nm)	328.0	189.0	455.4	313.0	214.4	228.8	221.6	220.3	196.0	190.8	292.4
b) 0.5 mg/L QCS +100 mg/L Al	Media	0.54	0.59	0.54	0.59	0.53	0.53	0.55	0.56	0.51	0.56	0.55
	%R	108.68	117.93	108.92	118.94	106.78	106.15	110.28	112.08	101.72	111.34	109.31
c) 1 mg/L QCS +100 mg/L Al	Media	0.98	0.99	1.00	1.02	0.96	0.99	0.99	0.99	0.94	0.97	0.99
	%R	98.49	99.46	99.88	101.82	96.49	98.78	99.21	99.46	94.40	96.97	99.17

Hay tres valores de porcentaje de recobro que rebasan el intervalo de aceptación establecido; el primero se presenta en la línea de emisión del As $\lambda=189.0$ nm. En la Figura 19 se muestran dos gráficos de sub-mosaico empalmados, el de color azul representa la respuesta de la disolución de As sin interferente y el rojo el de la disolución que contiene As con Al.

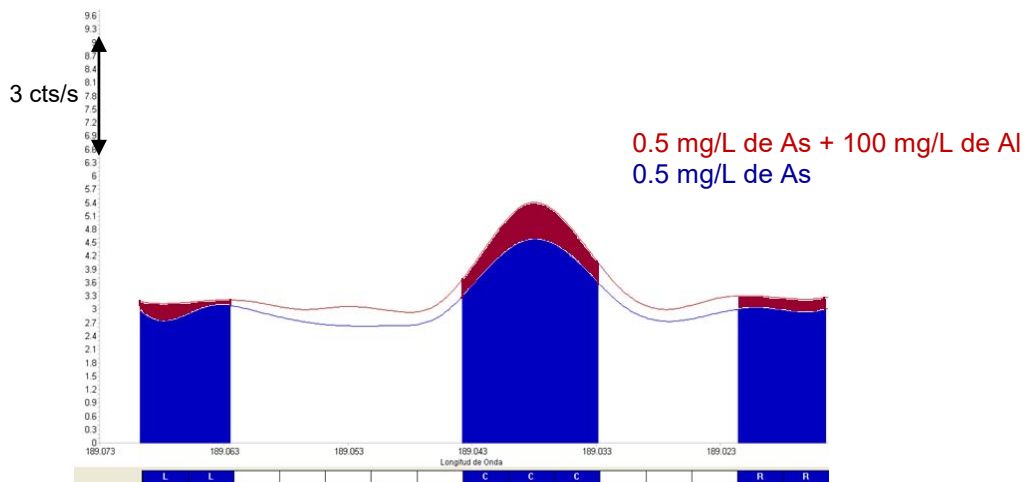


Figura 19 Gráfico de sub-mosaico de As $\lambda=189.0$ nm

Como se explico en el apartado 4.7.4, un gráfico de submosaico exhibe tres áreas sombreadas, las dos áreas que se encuentran a los lados del pico principal representan la intensidad de la línea de fondo del lado izquierdo y del lado derecho, el área bajo el pico principal representa al analito. El software iTEVA determina la intensidad corregida haciendo la resta de la media de la línea de fondo, al área que genera el analito.

En la Figura 19 se puede ver un incremento en el fondo de ambos lados del gráfico rojo, esto es una interferencia del tipo desviación simple de fondo, para tener claro cómo afecta este cambio al pico corregido, se muestran en la Tabla 25 los valores de intensidad que se obtienen de la integración de las áreas del gráfico y de la resta de la media de fondo al pico del analito.

Tabla 25 Intensidades necesarias para obtener el pico corregido del analito

Gráfico de sub-mosaico	Pico (cts/s)	Fondo izquierdo (cts/s)	Fondo derecho (cts/s)	Media de fondo (cts/s)	Pico corregido (cts/s)
0.5 mg/L de As I	4.16	2.90	2.98	2.94	1.22
0.5 mg/L de As + 100 mg/L de Al	4.82	3.17	3.27	3.22	1.60

Esta interferencia de As con Al se presentó cuando la concentración del analito es de 0.5 mg/L, conforme a lo reportado a la Tabla 24, se puede decir que al aumentar la concentración de As a 1 mg/L, ya no se observa la interferencia y el recobro está dentro del criterio de aceptación, por tanto, no es una interferencia que persista cuando se aumenta la concentración del analito.

El segundo valor que tiene un porcentaje de recobro mayor al establecido es el Be, en $\lambda=313.0$ nm. En la Figura 20, el gráfico de color rojo que representa a la disolución de Be con Al tiene un pico de intensidad superior al del Be, analizando ambos gráficos se puede ver que no existe una desviación de fondo de ningún tipo, debido a esto, el aumento de la intensidad se adjudica a una interferencia espectral de tipo solapamiento espectral directo.

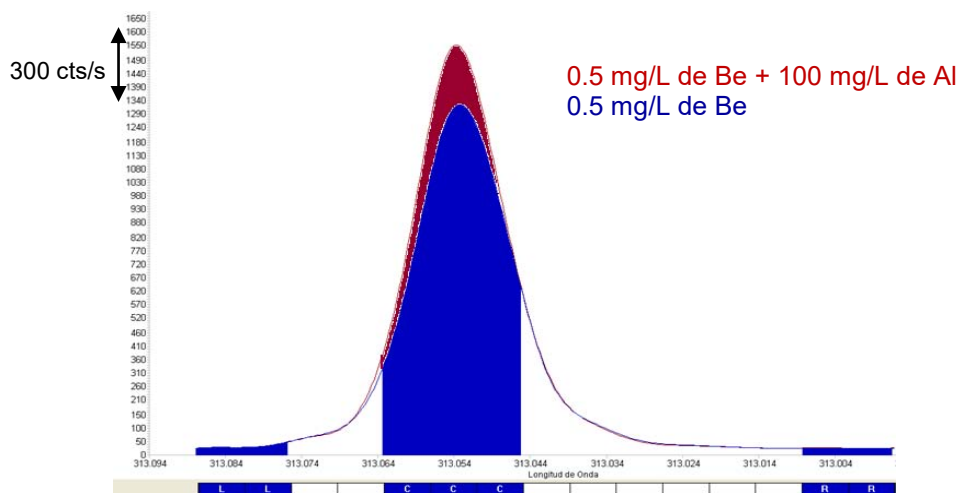


Figura 20 Gráfico de sub-mosaico de Be $\lambda=313.0$ nm

Aunque no se encuentra reportada en la literatura una línea de emisión del Al en $\lambda=313.0$ nm, si hay una línea reportada en $\lambda=309.3$ nm [36], que pudo haber sido mal dispersada y detectada por el instrumento, dando como consecuencia el incremento de intensidad.

El tercer caso se presentó en la evaluación de Pb en presencia de Al. En la Figura 20, el gráfico de color rojo exhibe un cambio en la forma de la línea de fondo izquierdo, de la literatura [36] sabemos que el Al tiene una línea de emisión en $\lambda=220.4$ nm, de modo que; cuando hay una concentración de 100 mg/L de Al, éste genera una emisión que produce un cambio en el fondo de la región espectral del Pb, a este tipo de interferencia espectral se le llama variación de pendiente de fondo.

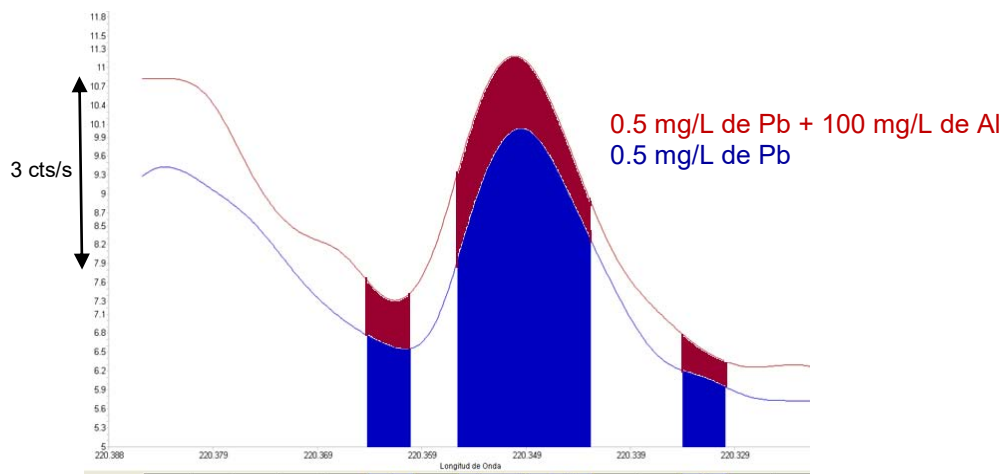


Figura 21 Gráfico de sub-mosaico de Pb $\lambda=220.0$ nm

En el mismo gráfico también se observa un aumento en el área del pico del analito (de forma similar al caso Al/Be). Debido a que el Pb y el Al emiten a una longitud de onda muy cercana, el instrumento dispersa y detecta erróneamente la energía en forma de luz generada por el Al, lo que produce el incremento de la intensidad del Pb, este tipo de interferencia espectral se cataloga como solapamiento espectral directo.

Analizando la información de la Tabla 24, se infiere que las interferencias originadas por la alta concentración de Al en la disolución, no repercute significativamente las concentraciones de los elementos normados.

5.2.2.2 INTERFERENCIAS PRODUCIDAS POR CALCIO

El siguiente elemento interferente evaluado fue el Ca. En la tabla 26 están reportados los valores del promedio y del porcentaje de recobro de las concentraciones de los EN en las λ establecidas.

Tabla 26 Recopilación de datos de concentraciones y porcentajes de recobro de los EN generadas por la presencia de Ca

Concentración	Elemento	Ag	As	Ba	Be	Cd	Cd	Ni	Pb	Se	Tl	V
Analito + Interferente	(nm)	328.0	189.0	455.4	313.0	214.4	228.8	221.6	220.3	196.0	190.8	292.4
e) 0.5 mg/L QCS +100 mg/L Ca	Media	0.52	0.56	0.52	0.56	0.50	0.50	0.52	0.54	0.47	0.52	0.52
	%R	104.26	111.31	104.67	111.82	100.12	100.62	103.52	108.98	94.99	103.87	103.76
f) 1 mg/L QCS +100 mg/L Ca	Media	1.00	1.01	1.01	1.02	0.98	0.99	1.00	1.02	0.95	0.97	1.01
	%R	99.57	100.66	101.08	102.22	97.72	99.43	99.50	101.5	95.23	97.33	100.6

Debido a que todos los valores de porcentaje de recobro de los elementos entran dentro del intervalo de aceptación, se puede afirmar que cuando el Ca se encuentra en una concentración de 100 mg/L, los porcentajes de recobro de los 10 EN se encuentran entre 94.99% y 111.82%. El Ca no produce ninguna interferencia que afecte la concentración de los elementos normados, esto concuerda con la información obtenida a partir de la serie 1. Por lo que probablemente se puede esperar una interferencia debida al Ca en la línea de Se, cuando éste se encuentre presente en 1000 mg/L tal como se indica en la Tabla 23 de la sección 5.2.1 de este documento.

5.2.2.3 INTERFERENCIAS PRODUCIDAS POR CROMO

Los resultados de la evaluación de Cr como elemento interferente se muestran en la Tabla 27, se observa que hay porcentajes de recobros menores al establecido para Ag y V y mayores para As, Ba, Be, Cd, Ni, Pb, Se y Tl.

Tabla 27 Recopilación de datos de concentraciones y porcentajes de recobro de los EN generadas por la presencia de Cr.

Concentración	Elemento	Ag	As	Ba	Be	Cd	Cd	Ni	Pb	Se	Tl	V
Analito + Interferente	(nm)	328.0	189.0	455.4	313.0	214.4	228.8	221.6	220.3	196.0	190.8	292.4
h) 0.5 mg/L QCS + 100 mg/L Cr	Media	0.37	0.65	0.54	0.54	0.51	0.53	0.52	0.55	0.49	0.49	0.16
	%R	74.32	130.12	107.17	108.18	101.96	105.1	103.23	109.83	98.4	97.83	32.96
g) 1 mg/L QCS + 100 mg/L Cr	Media	0.9067	1.25	1.16	1.18	1.16	1.17	1.14	1.17	1.14	1.09	0.76
	%R	90.67	124.98	115.78	117.54	115.94	117.34	114.08	117.32	114.06	108.68	75.72

En la Figura 22 se muestran los gráficos de sub-mosaico en la línea del Ag $\lambda=328.0$ nm, el pico de la disolución con interferente presenta una desviación simple de fondo (DSF). En la Tabla 27 se puede ver que la interferencia DSF no repercute de una manera significativa en la concentración de Ag cuando hay por lo menos 1 mg/L de Ag en la muestra.

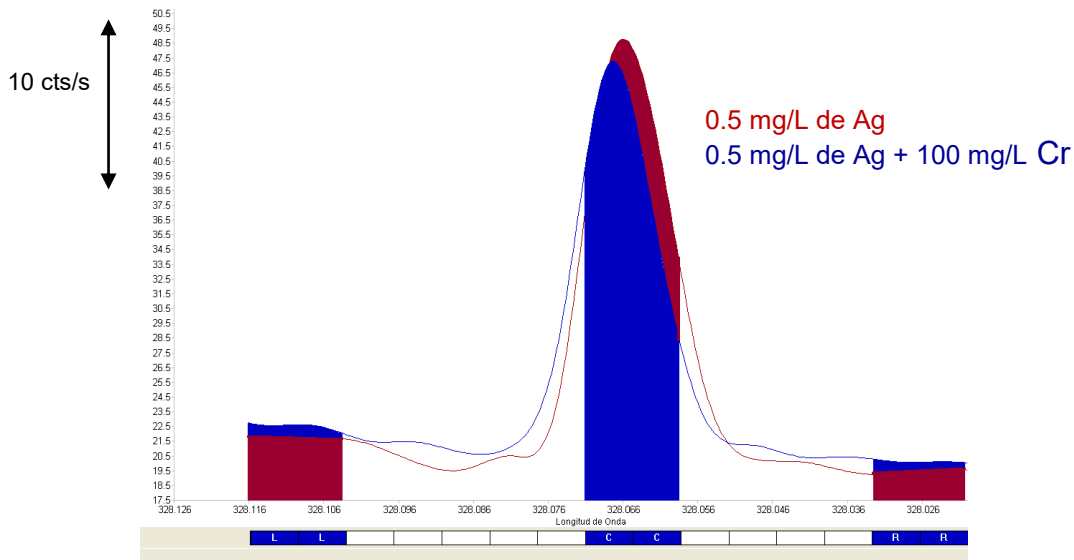


Figura 22 Gráficos de sub-mosaico de Ag en la $\lambda=328.0$ nm

En la Figura 23a se distingue que el gráfico que contiene As con Cr presenta un pico ajeno al del As. Éste ocasiona que el área del analito de la disolución con el interferente (color rojo), sea mayor al de la disolución sin interferente (color azul), el incremento es provocado por un solapamiento espectral parcial (SEP) y produce una interferencia que se le cataloga como una desviación compleja de fondo.

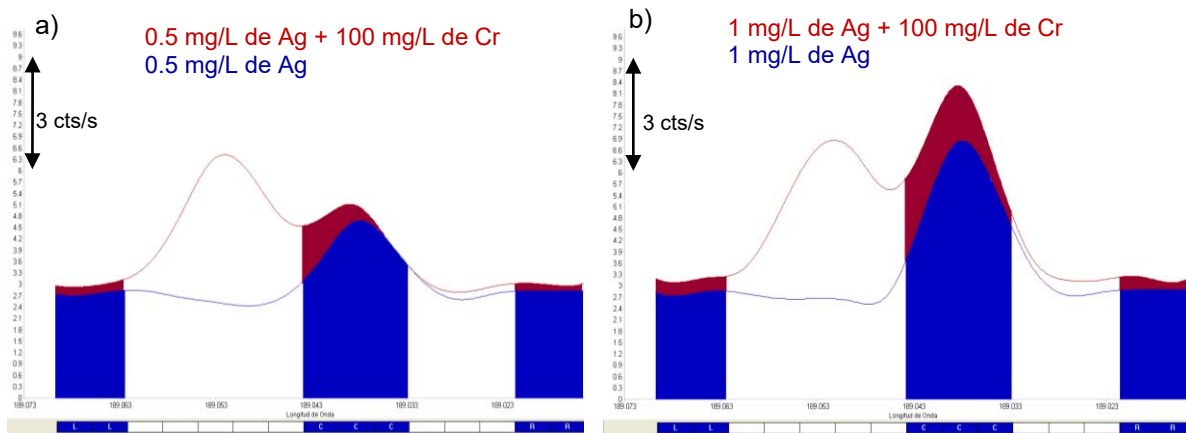


Figura 23 Gráfico del sub-mosaico para As en la longitud de onda $\lambda=189.0$ nm

a) 0.5 mg/L de As con y sin 100 mg/L de Cr b) 1 mg/L de As con y sin 100 mg/L de Cr

En la Figura 23b se corrobora la interferencia provocada por el Cr, ya que el SEP persiste, e influye en el área de integración del analito. Debido al cambio en la forma del pico, y la diferencia que hay entre las dos áreas (intensidad), podemos ratificar que; sí hay una interferencia espectral debida a un solapamiento parcial, lo que provoca una desviación compleja de fondo, que es la causa del falso aumento en la intensidad de la línea del As.

Cabe mencionar que; la interferencia Cr/As también se observó en los experimentos de la serie 1, y que de hecho, fue una de las interferencias de mayor magnitud presentes. Analizando los gráficos de sub-mosaico de la Figura 23a/b “analito + interferente” podemos acotar que la concentración aparente que se observó en la serie 1, efectivamente se debe al pico generado por la alta concentración de Cr.

Cuando se analizaron los gráficos de sub-mosaico de los demás elementos cuyos porcentajes de recobro rebasaron el criterio de aceptación del 112% se pudieron identificar tres tipos de interferencia. La primera involucra a los elementos Ba, Be, Cd y Ni en concentración de 1 mg/L, todos estos elementos presentaron una interferencia tipo solapamiento espectral directo (SED) en presencia de Cr. En la Figura 24 se muestra como ejemplo, el gráfico de sub-mosacio del Cd en la longitud de onda $\lambda=228.8$ nm.

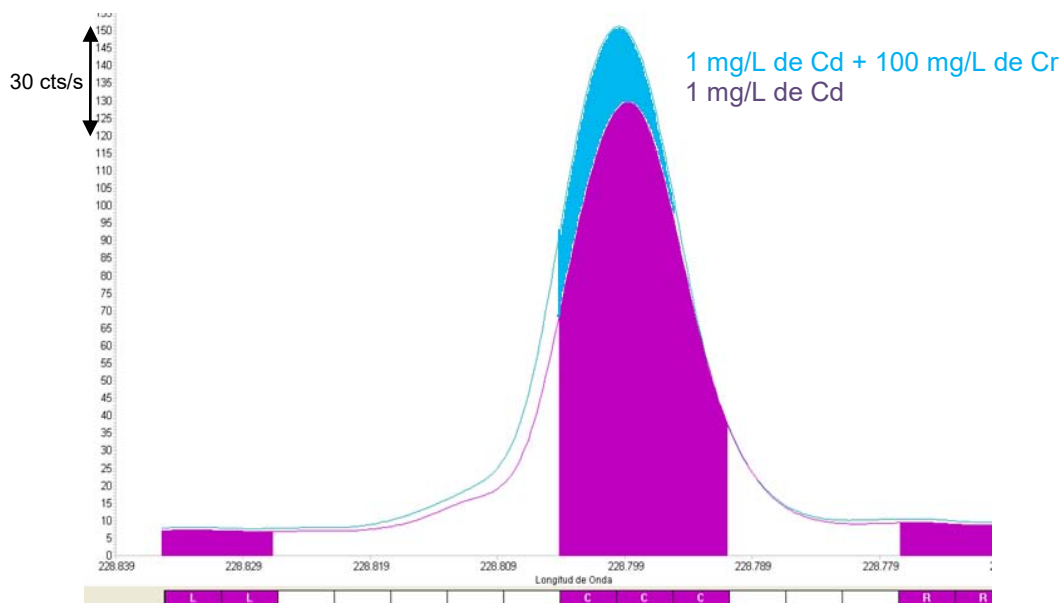


Figura 24 Gráfico de submosaico de Cd en la longitud de onda $\lambda=228.8$ nm

En la Figura 24 se observa que no hay una desviación de fondo de ningún tipo que provoque que la señal aumente, por lo que el incremento de la señal solo se puede atribuir a un solapamiento espectral directo. De acuerdo a la literatura [36] [49], el Cr tiene líneas de emisión muy cercanas a los elementos Ba, Be, Cd y Ni. En la tabla 28 se muestran las longitudes de onda de los elementos normados en las que también emite el Cr.

Tabla 28 Longitudes de onda de Cr cercanas a las λ de Ba, Be, Cd y Ni

Longitud de onda donde emite el Cr (nm)	Elemento Normado	Longitud de onda donde emite el EN (en)
455.3	Ba	455.4
313.0	Be	313.0
214.5	Cd	214.4
228.6	Cd	228.8
221.6	Ni	221.6

A partir de la información de la Tabla 28 podemos evidenciar que efectivamente el incremento en la señal de estos cuatro elementos sí se debe al solapamiento espectral directo.

El segundo tipo de interferencia involucra a los elementos Pb y Se, en estos elementos se identificó la desviación simple de fondo. La Figura 25 muestra los gráficos de sub-mosaico de Se con concentración 1 mg/L en la longitud de onda $\lambda=196.0$ nm, en el que se nota también un SED.

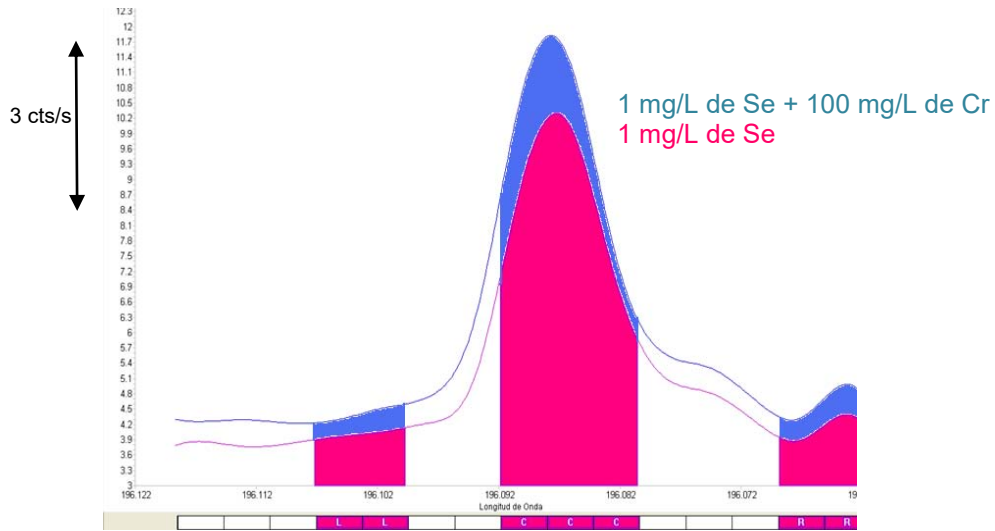


Figura 25 Gráfico de sub-mosaico de Se 1 mg/L en la longitud de onda 196.0 nm

Por último en el estudio de Cr como interferente, el tercer tipo de interferencia se presentó en la línea del V $\lambda=292.4$ nm, que provocó un decremento en su concentración.

La Figura 26 a/b contiene cuatro gráficos de sub-mosaico de la línea de V con y sin Cr, en ellos se pueden observar un mismo tipo de interferencia espectral debida a una variación de pendiente de fondo (VPF). Del lado derecho de las imágenes (dentro de los recuadros naranjas), hay un pico ajeno al analito (que es producido por el Cr presente en la disolución), el software toma ese pico como parte de la línea de fondo derecho, lo que provoca una media de fondo muy grande y produce una disminución en la intensidad del pico corregido.

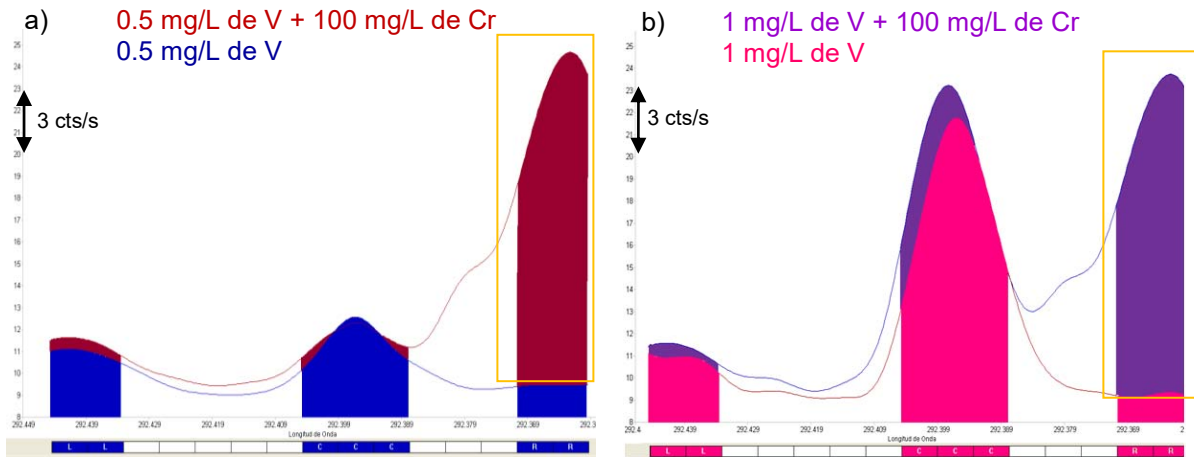


Figura 26 Gráfico del sub-mosaico de la línea V en la longitud de onda 292.4 nm
a) 0.5 mg/L de V con y sin 100 mg/L de Cr. b) 1 mg/L de V con y sin 100 mg/L de Cr.

Para tener claro que tanto afecta al V la presencia de Cr, se proporcionan las intensidades de la imagen de la Figura 26b. De color morado el área de 1 mg/L de V + 100 mg/L de Cr tiene un pico corregido de 2.73 cts/s y de color rosa el área de 1 mg/L de V tiene un pico corregido de 21.25 cts/s, la interferencia VPF provoca una diferencia de 18.52 cts/s que tiene como consecuencia un recobro muy por debajo de lo establecido. Con base en los datos obtenidos en la Tabla 27 y los gráficos de la Figuras 26 a/b, se puede decir que; siempre que haya Cr en una concentración alta (100 mg/L o mayor), el valor de la media fondo repercutirá disminuyendo la intensidad del analito, ya que habrá una interferencia espectral de tipo: variación en la pendiente de fondo.

En la serie 1 no fue posible identificar este tipo de interferencia (en la que se producen concentraciones aparentes negativas), es por eso que fue necesario realizar un estudio completo, en el que estuviera presente el analito, sólo así es posible identificar el tipo de interferencia que sufren los elementos normados, ya sean positivas o negativas.

5.2.2.4 INTERFERENCIAS PRODUCIDAS POR COBRE

La presencia de cobre genera valores fuera del intervalo establecido de porcentaje de recobro. Los elementos en los que se detectaron interferencias fueron Ag, Ba, Be, Cd, Ni y Pb, únicamente cuando la concentración del analito es de 0.5 mg/L, es decir; al aumentar la concentración del analito las contribuciones del interferente dejan de ser significativas.

Tabla 29 Recopilación de datos de concentraciones y %recobro de los EN generadas en presencia de Cu.

Concentración	Elemento	Ag	As	Ba	Be	Cd	Cd	Ni	Pb	Se	TI	V
Analito + Interferente	(nm)	328.0	189.0	455.4	313.0	214.4	228.8	221.6	220.3	196.0	190.8	292.4
k) 0.5 mg/L QCS + 100 mg/L Cu	Media	0.57	0.56	0.57	0.57	0.56	0.56	0.57	0.63	0.54	0.5	0.55
	%R	113.28	111.71	113.56	113.68	111.08	112.07	114.49	125.78	107.95	99.76	109.6
l) 1 mg/L QCS + 100 mg/L Cu	Media	0.98	1.00	0.98	0.99	0.97	0.99	0.99	1.06	0.94	0.95	0.98
	%R	98.14	100.46	98.29	98.96	96.92	98.74	99.45	106.32	94.5	94.83	97.98

Analizando los gráficos se pudo notar que se presentaron dos tipos de interferencias espectrales. Los elementos Ag, Ba, Be, Cd y Ni presentaron desviaciones simples de fondo (DSF), por lo que se eligió mostrar sólo los gráficos de sub-mosaico de Ni $\lambda=221.6$ nm, ya que es elemento que presentó el mayor porcentaje de recobro fuera del intervalo permitido (Figura 27).

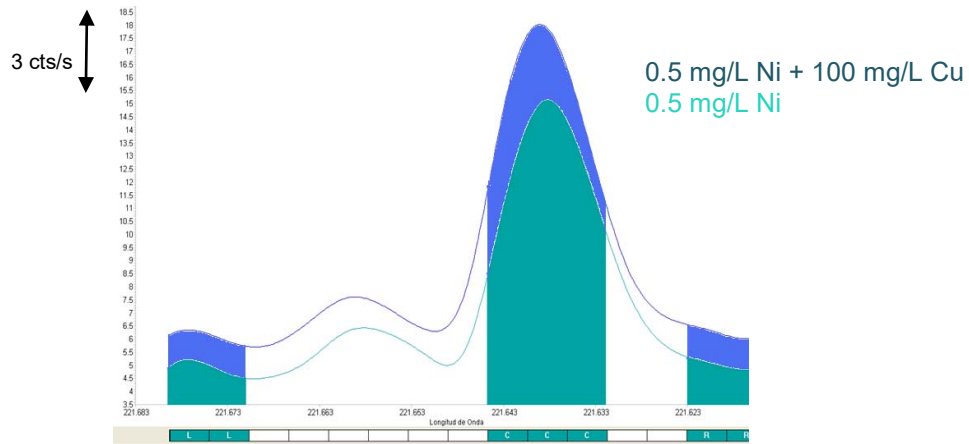


Figura 27 Gráficos de sub-mosaico en la línea de Ni $\lambda=221.6$ nm para concentración de 0.5 mg/L de Ni con y sin 100 mg/L de Cu.

Haciendo la comparación de los gráficos de la Figura 27, se puede ver muy claramente que efectivamente el Cu provoca una DSF y como consecuencia aumenta la intensidad del pico del analito hasta un recobro del 114.49%, de la información que se obtiene del análisis de los recobros cuando el analito se encuentra presente en 1 mg/L, podemos decir que; el efecto del aumento de pico del analito no es significativo.

El Pb fue otro elemento tendente a una interferencia debida a la presencia de Cu en la longitud de onda $\lambda=220.3$ nm. En este caso se observa una desviación simple de fondo y un aumento de área en la línea de emisión cuando se evalúa la disolución en presencia del interferente, este tipo de interferencia en las que hay un aumento del pico de intensidad se acota a un solapamiento espectral directo, de la literatura [49] sabemos que el cobre tiene una línea de emisión en 220.3 nm, que es la misma longitud de onda con la que se reporta Pb y que es la responsable de la interferencia del tipo DSF y SED.

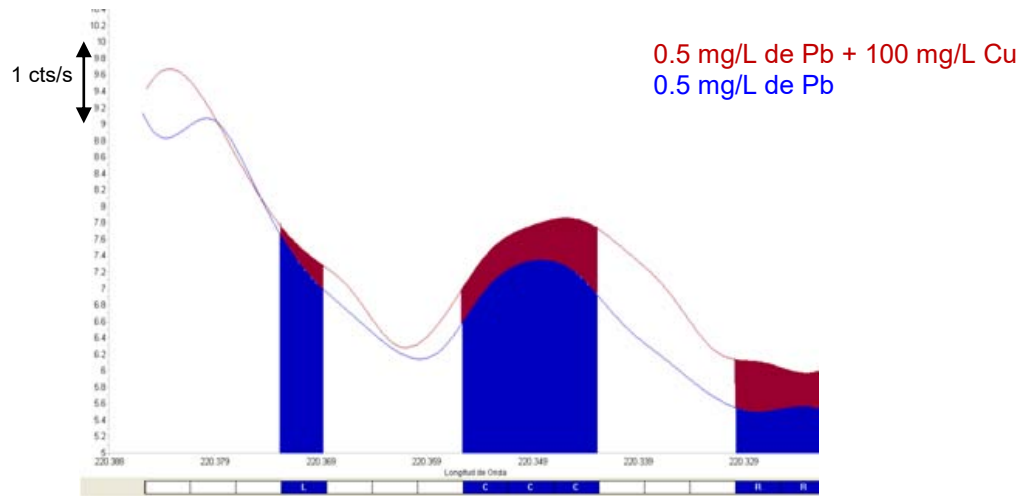


Figura 28 Gráfico de sub-mosaico de Pb en la longitud de onda 220.3 nm de 0.5 mg/L de Pb con y sin 100 mg/L de Cu

5.2.2.5 INTERFERENCIAS PRODUCIDAS POR HIERRO

La Tabla 30 reporta los valores de la evaluación de Fe como interferente, de acuerdo a la información contenida, no se obtuvo ningún valor que se saliera del intervalo del criterio de aceptación.

Tabla 30 Recopilación de datos de concentraciones y recobro de los EN, generadas por la presencia de Fe.

Concentración		Ag	As	Ba	Be	Cd	Cd	Ni	Pb	Se	Tl	V
Analito + Interferente	(nm)	328.0	189.0	455.4	313.0	214.4	228.8	221.6	220.3	196.0	190.8	292.4
n)0.5 mg/L QCS	Media	0.49	0.51	0.54	0.54	0.51	0.52	0.53	0.56	0.4	0.49	0.53
+ 100 mg/L Fe	%R	97.48	102.82	107.61	108.07	102.17	103.55	106.68	111.32	80.64	97.22	105.29
o)1 mg/L QCS	Media	0.95	1.00	0.98	0.99	0.96	0.98	1.00	1.00	0.86	0.95	0.99
+100 mg/L Fe	%R	95.37	100.03	98.09	98.74	95.85	97.77	99.7	100.37	84.53	95.05	99.42

El Fe a un nivel de concentración de 100 mg/L no provoca ninguna interferencia y presentó el mismo comportamiento cuando se evalúa en la serie 1. Sin embargo; por los resultados de la serie 1, sabemos que posiblemente se podría presentar una interferencia en la región espectral del Pb cuando el Fe se encuentre en una concentración de 1000 mg/L.

Para comprobar que sucede lo estipulado en el párrafo anterior, se hizo un experimento adicional en donde se leyó en el instrumento una disolución que contenía 1 mg/L de Pb y 1000 mg/L de Fe y se obtuvo el recobro con respecto a la concentración obtenida de una disolución de 1 mg/L Pb, el recobro fue de 115.12% con una concentración de 1.157 mg/L de Pb. Con el resultado anterior, se corrobora que el comportamiento del Fe como interferente en la línea del Pb es el mismo para la serie 1 y la serie 2.

5.2.2.6 INTERFERENCIAS PRODUCIDAS POR MAGNESIO

En los resultados de la tabla 31 se presenta un solo elemento propenso a una interferencia debida a la presencia de 100 mg/L de Mg.

Tabla 31 Recopilación de datos de concentraciones y recobro de los EN, generadas por la presencia de Mg.

Concentración		Ag	As	Ba	Be	Cd	Cd	Ni	Pb	Se	Tl	V
Analito + Interferente	(nm)	328.0	189.0	455.4	313.0	214.4	228.8	221.6	220.3	196.0	190.8	292.4
q) 0.5 mg/L QCS	Media	0.24	0.53	0.56	0.56	0.52	0.53	0.53	0.55	0.51	0.5	0.54
+ 100 mg/L Mg	%R	48.57	106.88	111.00	111.9	104.15	105.38	107.00	109.48	102.73	100.10	107.52
r) 1 mg/L QCS	Media	0.82	0.95	0.95	0.95	0.90	0.93	0.93	0.95	0.90	0.90	0.95
+100 mg/L Mg	%R	82.44	94.64	94.98	94.83	90.22	92.95	92.62	94.70	89.86	90.21	94.86

En la Figura 29a y 29b se muestran los gráficos de sub-mosaico de la línea de emisión de Ag $\lambda=328.0$ nm, en ellos se observa un decremento en la intensidad del pico de la disolución que contiene el analito con el interferente. Analizando el gráfico de sub-mosaico de la figura 29b, observamos que; la interferencia sigue presente. Sin embargo, se puede apreciar que la interferencia que produce un decremento en la intensidad, se va haciendo menos significativa, toda vez que el analito aumenta en concentración.

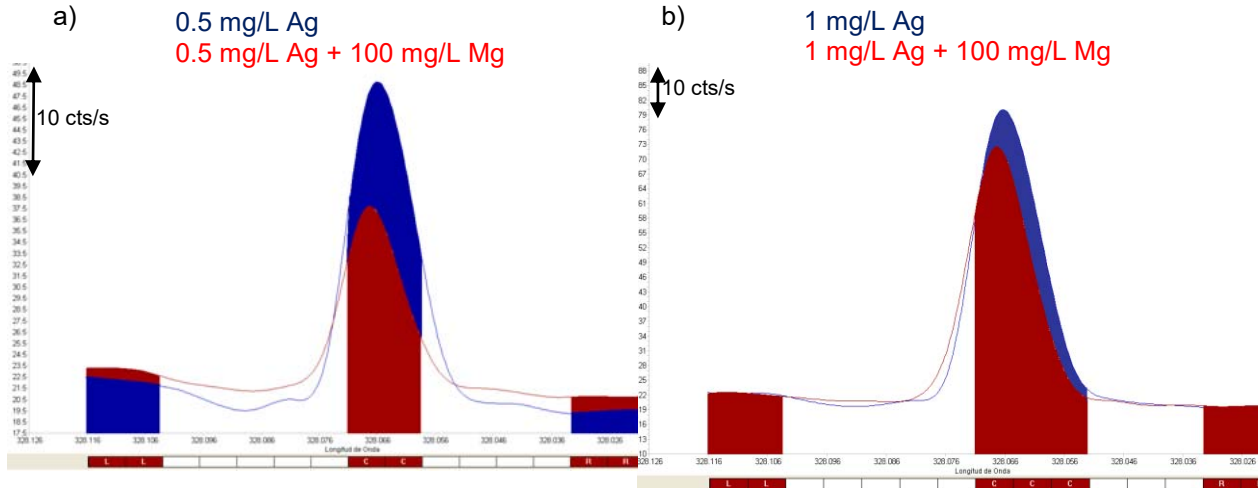


Figura 29 Gráfico de sub-mosaico de Ag en la línea 328.0 nm a) 0.5 mg/L de Ag con y sin 100 mg/L Mg b) 1 mg/L de Ag con y sin 100 mg/L Mg

5.2.2.7 INTERFERENCIAS PRODUCIDAS POR MANGANESO

De acuerdo a los datos de la tabla 32, solamente las líneas de TI 190.8 nm y V 292.4 nm presentaron interferencia en presencia de Mn en 100 mg/L.

Tabla 32 Recopilación de datos de concentraciones y recobro de los EN, generadas por la presencia de Mn.

Concentración		Ag	As	Ba	Be	Cd	Cd	Ni	Pb	Se	TI	V
Analito + Interferente	(nm)	328.0	189.0	455.4	313.0	214.4	228.8	221,6	220.3	196.0	190.8	292.4
t)0.5 mg/LQCS + 100 mg/L Mn	Media	0.53	0.53	0.55	0.54	0.51	0.53	0.53	0.55	0.53	<LD	0.59
	%R	106.5	105.24	110.14	108.1	102.12	106.25	105.97	109.85	106.84	NA	117.24
u)1 mg/L QCS +100 mg/L Mn	Media	0.99	0.92	0.94	0.93	0.89	0.92	0.92	0.94	0.9	<LD	1
	%R	99.06	91.88	93.7	92.83	89.15	91.51	91.75	93.95	89.99	NA	99.51

Aunque los dos niveles de concentración de TI analizados son mayores a 0.18 mg/L (que es el límite de cuantificación de TI en el método, sección 5.1.3 Tabla 17) ambos niveles exhiben un valor menor al límite de detección. Para analizar la causa de ese resultado se decidió obtener el gráfico de sub-mosaico de 1 mg/L de TI, y con ello identificar el tipo de interferencia espectral que produce este comportamiento.

El gráfico de color verde de la Figura 30 muestra la disolución que contiene el analito con el interferente. En el se observa que del lado izquierdo de la línea de fondo hay un pico (resaltado en el recuadro amarillo) que no existe en el de la disolución de TI (color azul). De la literatura sabemos que el Mn tiene una línea de emisión en $\lambda=190.7$ nm [49], entonces podemos decir que; el pico del gráfico verde es producto de la alta concentración de Mn y es lo que provoca la desviación compleja que hace que la media de fondo sea de mayor magnitud, ocasionando que el pico corregido sea de menor intensidad.

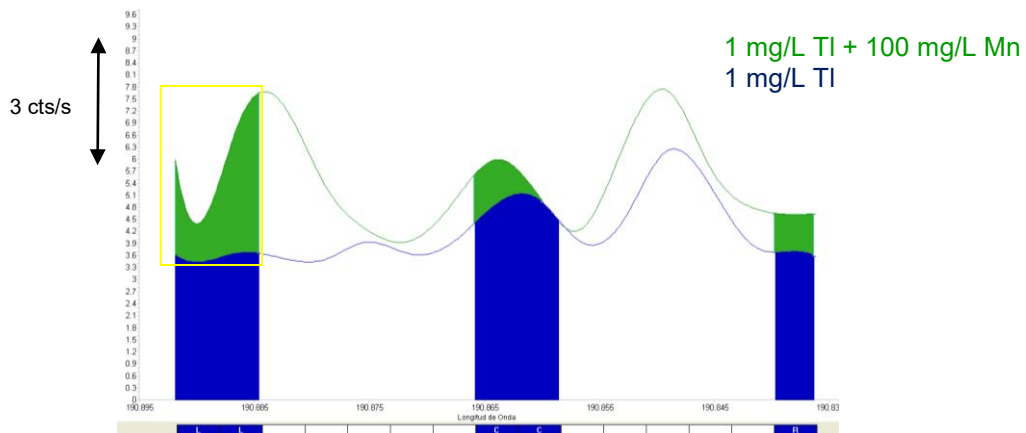


Figura 30 Gráfico de sub-mosaico de TI en concentración de 1.0 mg/L en la longitud de onda 190.8 nm

Los datos de la Tabla 32 son evidencia de que hay interferencias negativas cuando existen concentraciones de manganeso de 100 mg/L en una muestra que contiene TI. Para delimitar lo anterior, se decidió analizar dos disoluciones de concentraciones mayores a 1 mg/L de TI. Se prepararon y leyeron en el instrumento disoluciones de 5 mg/L y de 10 mg/L de TI con 100 mg/L de Mn. En la figura 31 a/b se muestran los gráficos de sub-mosaico de ambas disoluciones comparadas con las disoluciones de la misma concentración sin interferente.

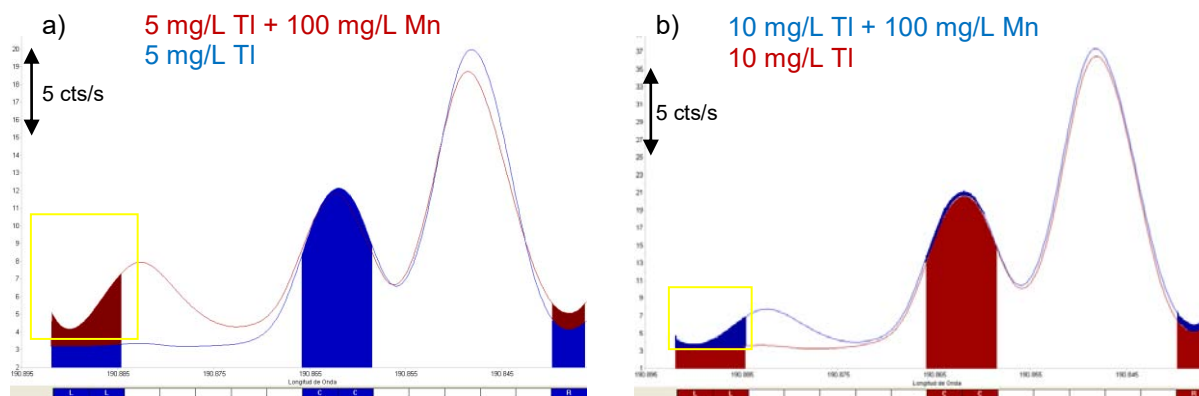


Figura 31 Gráfico de sub-mosaico de TI en la longitud de onda de TI 190.8 nm a) 5 mg/L de TI con y sin 100 mg/L de Mn b) 10 mg/L de TI con y sin 100 mg/L de Mn

El recobro de la disolución de 5 mg/L de TI + 100 mg/L de Mn fue de 73.10% y el de 10 mg/L de TI + 100 mg/L de Mn fue de 91.83%, en la Figura 31a se puede observar que persiste la interferencia tipo DCF ya que hay un pico presente en el lado izquierdo de fondo, y en la figura 31 b se puede ver que aún se encuentra presente el mismo pico, sin embargo, por los valores de recobro obtenidos podemos decir que la interferencia tendrá menos impacto conforme la concentración de TI aumente.

Por lo que, se debe tener precaución en la determinación de TI en la λ de 190.8 nm cuando haya concentraciones parecidas a 100 mg/L de Mn en las muestras, ya que; podría implicar severos falsos negativos en la concentración de TI.

El segundo elemento que sufrió interferencias debidas al Mn fue el V. En la Figura 32 se presentan los gráficos de sub-mosaico generados por la disolución que sólo contiene el analito (color azul) y la disolución que contiene tanto Mn como V (color naranja).

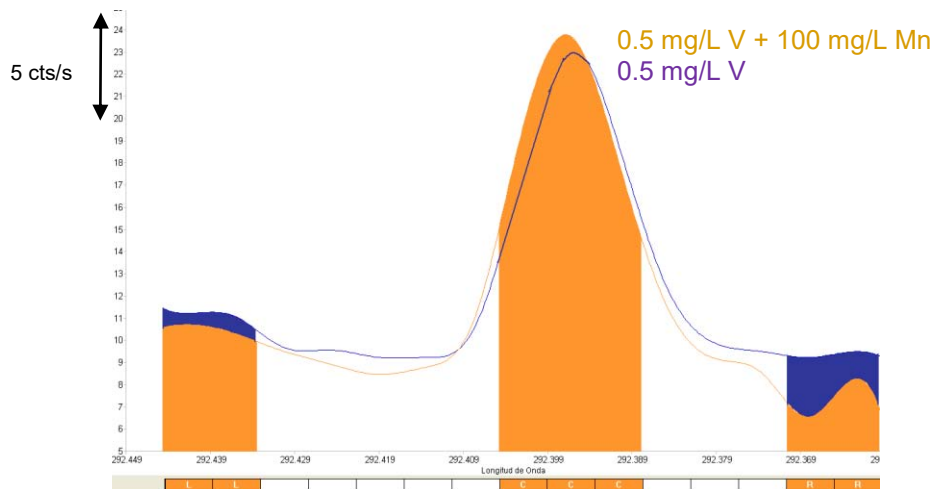


Figura 32 Gráfico de sub-mosaico de V en $\lambda=292.4$ nm

A partir de la comparación de los gráficos, podemos decir que la presencia de Mn provoca una interferencia espectral de tipo desviación simple de fondo. Esta interferencia Mn/V, también se observó en la serie 1, sin embargo; de acuerdo a los datos obtenidos en la Tabla 32, la interferencia no será significativa cuando el analito este en una concentración igual o mayor a 1 mg/L.

5.2.2.8 INTERFERENCIAS PRODUCIDAS POR NÍQUEL

En la Tabla 33 se muestran los valores del promedio y porcentaje de recobro de los EN, cuando se evaluaron con disoluciones que contenían 100 mg/L de Ni.

Tabla 33 Recopilación de datos de concentraciones y recobro de los EN, generadas por la presencia de Ni.

Concentración	Elemento	Ag	As	Ba	Be	Cd	Cd	Ni	Pb	Se	Tl	V
Analito + Interferente	(nm)	328.0	189.0	455.4	313.0	214.4	228.8	221.6	220.3	196.0	190.8	292.4
w)0.5 mg/L QCS	Media	0.53	0.54	0.55	0.54	0.51	0.48	92.7	0.56	0.5	0.49	0.53
+ 100 mg/L Ni	%R	105.88	107.19	110.07	108.74	102.68	96.00	92.23	111.7	99.56	97.42	106.54
x)1 mg/L QCS	Media	0.94	0.97	0.96	0.95	0.92	0.9	92.40	0.99	0.91	0.91	0.96
+100 mg/L Ni	%R	94.3	96.8	95.74	95.09	92.35	89.53	91.48	98.69	90.8	90.69	95.63

Cuando se analizó la serie 1 se pudo ver que el Ni no produjo interferencias aún cuando se encontraba en 1000 mg/L. A partir de la Tabla 33, podemos afirmar que el Ni tampoco provoca interferencias cuando es analizado en conjunto con el analito.

5.2.2.9 INTERFERENCIAS PRODUCIDAS POR TALIO

Cuando hay 100 mg/L de TI en la disolución, se presentan interferencias que disminuyen los valores de concentración de dos elementos normados. En la tabla 34, se muestran los valores de concentración y porcentaje de recobro de dichos elementos.

Tabla 34 Recopilación de datos de concentraciones y recobro de los EN, generadas por la presencia de TI.

Concentración		Ag	As	Ba	Be	Cd	Cd	Ni	Pb	Se	TI	V
Analito + Interferente	(nm)	328.0	189.0	455.4	313.0	214.4	228.8	221.6	220.3	196.0	190.8	292.4
z)0.5 mg/L QCS + 100 mg/L TI	Media	0.53	0.52	0.54	0.54	0.50	0.51	0.52	0.53	0.49	101.14	0.52
	%R	106.56	103.12	108.54	108.74	99.66	102.51	104.67	106.9	97.7	100.5	104.78
a*)1 mg/L QCS +100 mg/L TI	Media	0.88	0.89	0.90	0.90	0.87	0.88	0.90	0.91	0.83	91.98	0.90
	%R	88.33	89.25	89.89	90.39	86.55	88.41	90.25	90.71	82.52	91.06	90.16

Los gráficos de sub-mosaico en las líneas de emisión del Cd $\lambda=214.4$ nm y Se $\lambda=196.0$ nm presentaron el mismo tipo de interferencia. Por lo que se eligió sólo presentar los del Se, ya que este es el que tiene el porcentaje de recobro mucho menor al establecido.

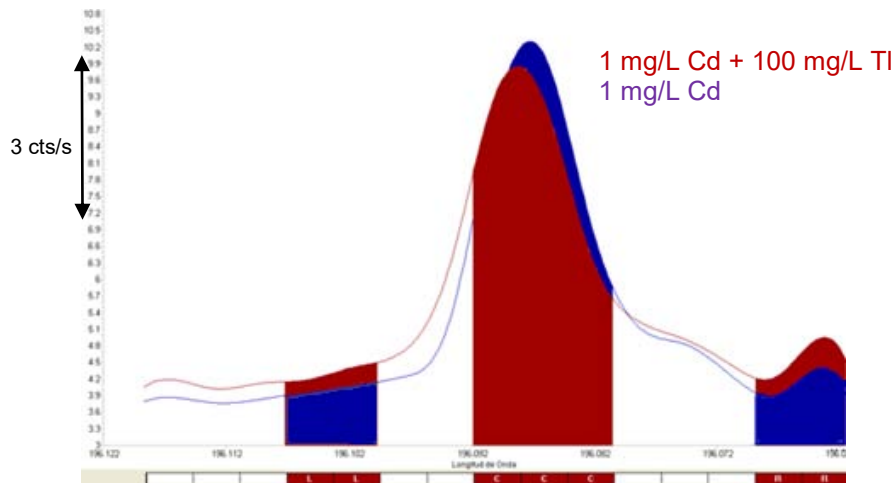


Figura 33 Gráfico de sub-mosaico de Se en $\lambda=196.0$ nm

Como se puede apreciar en la Figura 33, la presencia de TI en la disolución genera una disminución del área del pico del analito, que da un porcentaje de recobro de 82.52%, aunado a esto, también podemos ver que hay una interferencia espectral de tipo desviación simple de fondo.

5.2.2.10 INTERFERENCIAS PRODUCIDAS POR VANADIO

De acuerdo a la Tabla 35, hay cuatro elementos propensos a tener interferencia en presencia de vanadio.

Tabla 35 Recopilación de datos de concentraciones y recobro de los EN, generadas por la presencia de V.

Concentración	Elemento	Ag	As	Ba	Be	Cd	Cd	Ni	Pb	Se	TI	V
Analito + Interferente	(nm)	328.0	189.0	455.4	313.0	214.4	228.8	221.6	220.3	196.0	190.8	292.4
c*)0.5 mg/L QCS +100 mg/L V	Media	<LD	0.53	0.54	0.61	0.51	0.53	0.53	0.54	0.49	0.34	97.21
	%R	NA	106.07	107.84	121.32	101.98	105.70	106.66	107.56	97.12	67.47	96.72
d*)1mg/L QCS +100 mg/L V	Media	0.40	0.96	0.94	1.05	0.95	0.95	0.97	0.97	0.88	0.75	97.77
	%R	40.40	96.27	94.16	104.83	94.53	94.57	97.34	96.97	87.96	75.43	96.80

Para detectar el tipo de interferencia que provoca la disminución de la concentración en la línea de emisión de Ag $\lambda=328.0$ nm, evaluamos los gráficos solapados de la disolución 1 mg/L de Ag.

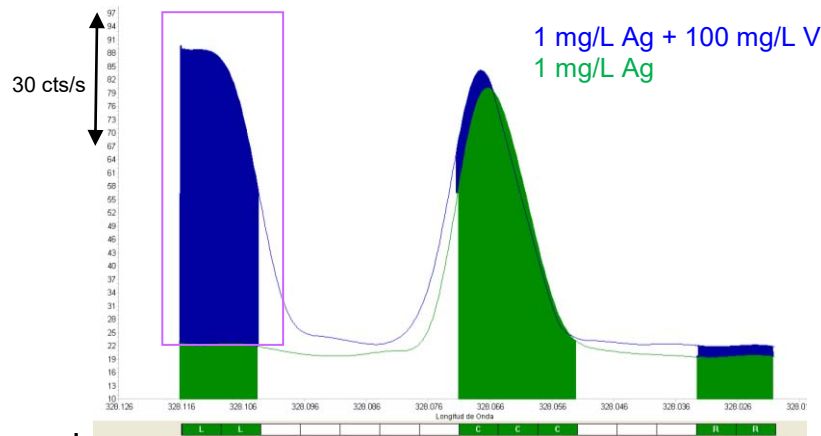


Figura 34 Gráfico de submosaico de Ag en concentración de 1.0 mg/L en la longitud de onda 328.0 nm

Analizando los gráficos se puede ver claramente que la disolución con interferente (color azul) presenta un aumento significativo en el fondo del lado izquierdo (recuadro morado), lo que provoca una media de fondo mucho mayor a la de la disolución sin interferente. El pico corregido de la disolución con interferente es de 8.36 cts/s, mientras que la de la disolución sin interferente tiene una intensidad de 36.35 cts/s. La diferencia es de 27.99 cts/s, claramente podemos decir que mientras haya una concentración alta de V, esta interferencia disminuirá los valores de concentración de Ag.

En la Figura 35, el área de la señal de 0.5 mg/L Be + 100 mg/L V tiene un pico corregido de 1194.80 cts/s. y el de la de 0.5 mg/L de Be uno de 1087.34 cts/s.

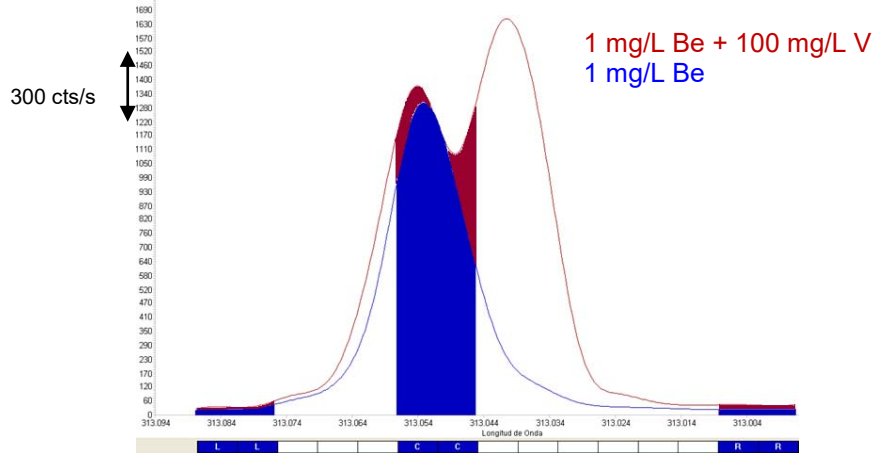


Figura 35 Gráfico de sub-mosaico de Be en la longitud de onda 313.0 nm en concentración de 0.5 mg/L + 100 mg/L de V

Como se aprecia en la Figura 35, hay un cambio en la forma del pico de la señal generada por el Be y la del Be con V. En el gráfico rojo se observa que el V genera un pico muy cercano al del Be, (lo que en este trabajo se nombra solapamiento espectral parcial) que genera una unión de las señales, causando una desviación compleja de fondo, dando como consecuencia un aumento en la intensidad y por ende en la concentración. Este pico generado por el V se encuentra reportado como la línea de emisión en $\lambda=313.026$ nm [36] y es el responsable de que en la serie 1 existiera una concentración falsa aparente positiva de Be, aun cuando sólo había V en la disolución.

La Figura 36 contiene los gráficos de sub-mosaico en la longitud de onda del Se, podemos observar que el grafico color azul cielo, que contiene el analito y el interferente, muestra una interferencia de tipo desviación simple de fondo.

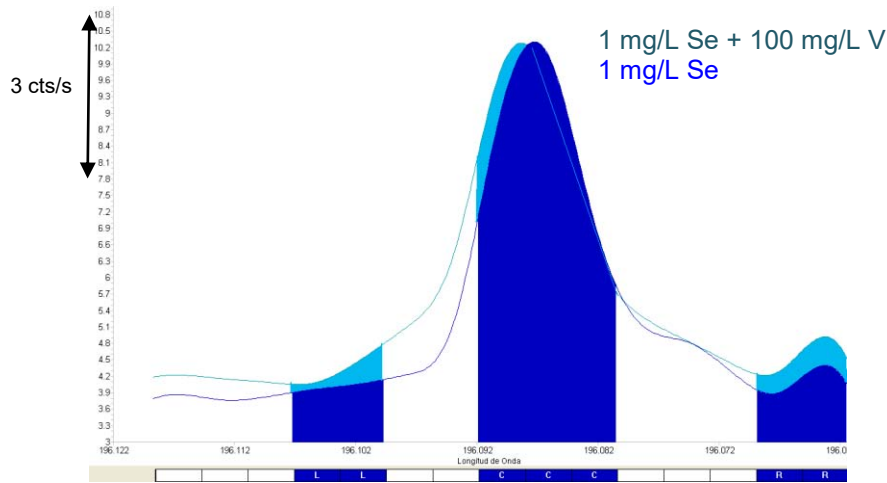


Figura 36 Gráficos de submosaico de Se en $\lambda=196.0$ nm

El mismo tipo de interferencia espectral se presenta en el caso V/TI, en la Figura 37a/b se exhiben los gráficos de sub-mosaico de la línea de TI $\lambda=196.0$ nm en presencia de V como interferente.

En la Figura 37a se encuentra sombreada de color azul el gráfico de la disolución de 0.5 mg/L de TI + 100 mg/L de V y de color verde el de 0.5 mg/L de TI, se observa claramente que la interferencia espectral es una desviación simple de fondo. En la Figura 37b el analito ahora tiene una concentración de 1 mg/L, sin embargo; la DSF sigue presente. De acuerdo al análisis de ambos gráficos y a los datos de recobro, se concluye que está interferencia seguirá estando presente aun cuando la concentración de analito aumente.

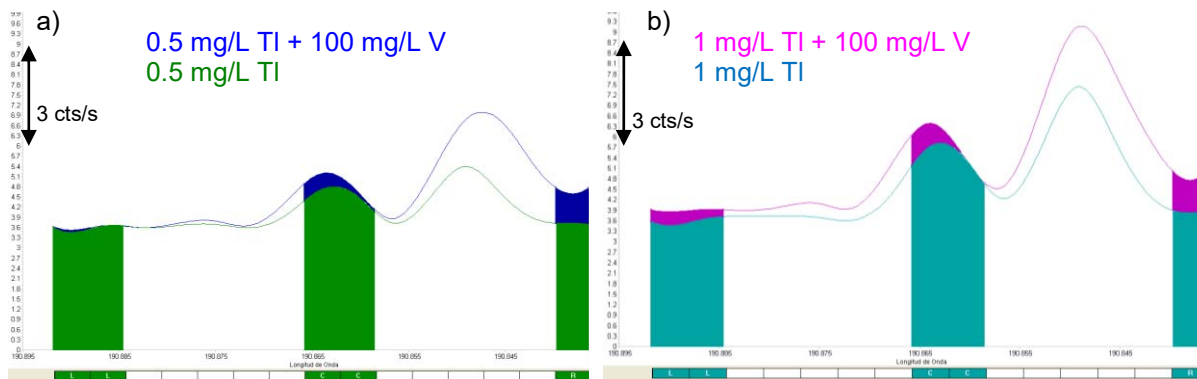


Figura 37 Gráfico de sub-mosaico de TI en la longitud de onda 292.4 nm a) TI en concentración de 0.5 mg/L con y sin 100 mg/L de V b) TI en concentración de 1 mg/L con y sin 100 mg/L de V

5.2.3 TIPOS DE INTERFERENCIAS PRESENTES EN LAS SERIE 2A Y 2B

Con el análisis de cada interferencia espectral encontrada en el apartado anterior, se construye la tabla 36 que recopila las interferencias encontradas. En ella se reporta el nivel de concentración de analito, el símbolo de los elementos involucrados, el tipo de interferencia de acuerdo a la clasificación especificada en los antecedentes [16] y si esa interferencia produce una concentración aparente positiva o negativa, también se incluye una columna en donde se indica si la misma interferencia se hizo presente en la evaluación de la serie 1 (En donde sólo se obtuvo la concentración aparente del interferente en ausencia del analito).

Las siglas que se usaran en la tabla de forma simplificada son:

- i. DSF Desviación simple de fondo.
- ii. DCF Desviación compleja de fondo.
- iii. VPF Variación de pendiente de fondo.
- iv. SED Solapamiento espectral directo
- v. SEP Solapamiento espectral parcial

El resultado experimental se relacionará con el tipo de interferencia. Por ejemplo se pudo observar un SEP solapamiento espectral parcial que dio como consecuencia una DCF o una DSF, que se acotara como SEP→DCF o DSF.

Con una paloma (✓) se marcan las interferencias que sí se presentaron en la serie 1. Con un tache (x) se marcan las interferencias que no se presentaron en el estudio de la serie 1.

Tabla 36 Recopilación de información de las interferencias encontradas en la evaluación de las series 2a y 2b

Concentración de analito (mg/L)	Interferente /Analito	Tipo de Interferencia espectral	Concentración aparente	% Recobro	Presente en la Serie 1
0.5	Al/As	DSF	Positiva	117.93%	x
0.5	Al/Be	SED	Positiva	118.94%	x
0.5	Al/Pb	SED /VPF	Positiva	112.08%	x
0.5	Cr/Ag	DSF	Negativa	74.32%	x
0.5	Cr/As	SEP→DCF	Positiva	130.12%	✓
1				124.98%	
1	Cr/Ba	SED	Positiva	115.78%	x
1	Cr/Be	SED	Positiva	117.54%	x
1	Cr/Cd 214.4 nm	SED	Positiva	115.94%	x
1	Cr/Cd 228.8 nm	SED	Positiva	117.34%	x
1	Cr/Ni	SED	Positiva	114.08%	x
1	Cr/Pb	DSF	Positiva	117.32%	x
1	Cr/Se	DSF	Positiva	114.06%	x
0.5	Cr/V	VPF	Negativo	32.96%	x
1				75.72%	
0.5	Cu/Ag	DSF	Positiva	113.98%	x
0.5	Cu/Ba	DSF	Positiva	113.56%	x
0.5	Cu/Be	DSF	Positiva	113.68%	x
0.5	Cu/ Cd 228.8 nm	DSF	Positiva	112.07%	x
0.5	Cu/Ni	DSF	Positiva	114.49%	x
0.5	Cu/Pb	SED/DSF	Positiva	125.78%	✓
0.5	Mg/Ag	DSF	Negativa	48.57%	x
1				82.44%	
0.5	Mn/Tl	DCF	Negativa	<LD	x
1				<LD	
0.5	Mn/V	DSF	Positiva	117.24%	✓
1	Tl/Cd 214.4 nm	DSF	Negativa	86.55 %	x
1	Tl/Se	DSF	Negativa	82.52%	x
0.5	V/Ag	VPF	Negativa	<LD	x
1				40.40%	
0.5	V/Be	SEP→DCF	Positiva	121.32%	✓
1	V/Se	DSF	Negativa	87.96%	x
0.5	V/Tl	DSF	Negativa	67.47%	x
1				75.43%	

De la Tabla 36 podemos notar que la interferencia espectral que se presentó con mayor frecuencia fue la de tipo desviación simple de fondo, dicha interferencia puede causar concentraciones aparentes tanto positivas como negativas

Se puede ver que las interferencias tipo solapamiento espectral directo y parcial son las que más repercuten en los valores aparentes falsos positivos de concentración de los analitos, esto sucede en el caso de Cu/Pb , Cr/As , Mn/V y V/Be.

Por otro lado, las interferencias tipo desviación de pendiente de fondo y desviación compleja de fondo son las que repercuten en mayor medida a los valores aparentes falsos negativos de concentración de los analitos. Tal es el caso de Mn/Tl y V/Ag. En donde las interferencias traen como consecuencia que los valores obtenidos de 0.5 y 1 mg/l de analito sean menores al LD de las líneas de los elementos Tl y Ag.

En los datos de la Tabla 36 destaca el Cr como elemento interferente, ya que es el único elemento que provoca los cuatro tipos de interferencias espectrales DSF, DCF, SED y VPF. Una de las razones por la que el Cr es responsable de dichos tipos de interferencia, es que tiene líneas de emisión muy cercanas a las líneas de emisión de los diez EN

En la Figura 38 se muestra un gráfico de columna en el que a partir de la información de la Tabla 36, se muestra el número de veces en las que se presentó una interferencia en la longitud de onda de los elementos normados.

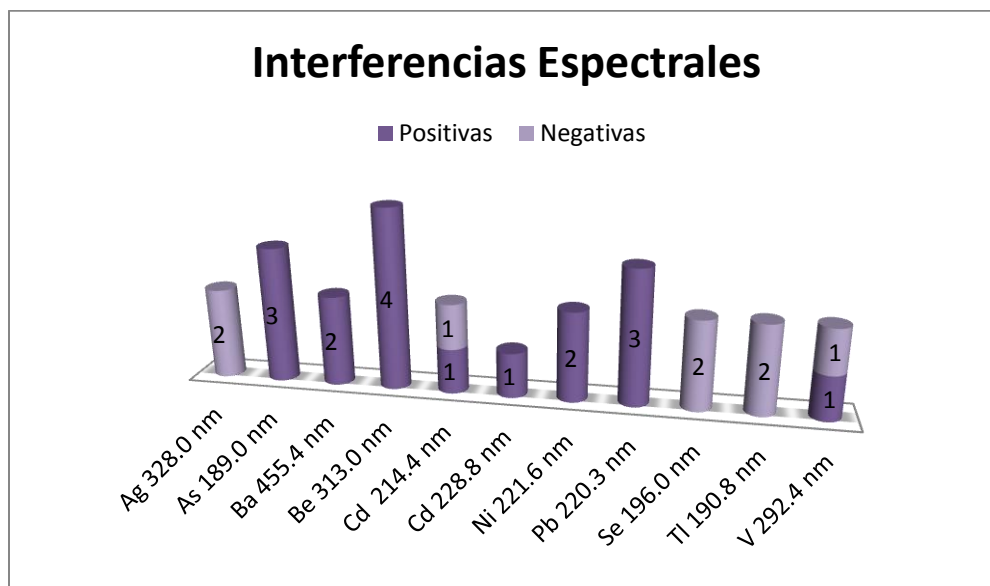


Figura 38 Frecuencia en la que se presentaron interferencias en los elementos normados.

De acuerdo a la Figura anterior podemos notar que el Be es el elemento que presentó un mayor número de interferencias, le sigue $As=Pb>Ag=Ba=Cd$ ^{214.4 nm} $=Ni=Se=TI=V>Cd$ ^{228.8 nm}.

De todas las interferencias encontradas en la series 2a y 2b, cuatro concuerdan con las interferencias encontradas en la serie 1, estas interferencias son: Cr/As, Cu/Pb, Mn/V y V/Be. El análisis de sub-mosaico en las λ de los analitos anteriores, permitió detectar que; las interferencias encontradas en la serie 1 se deben a solapamientos espectrales directos o parciales, ya que ahora sabemos que ambos casos provocan concentraciones aparentes positivas.

En el análisis de la serie 2 en comparación con el de la serie 1, es notorio el aumento de interferencias espectrales detectadas, ya que aún a nivel de concentración de interferente de 100 mg/L fue posible identificar 28 interferencias espectrales. En la serie 2, el 32% de las interferencias detectadas provocaron una concentración falsa aparente negativa y el otro 78% una concentración falsa aparente positiva.

Con base en los resultados experimentales, sabemos que la razón por la que no fue posible detectar las 28 interferencias de la serie 2 en la serie 1; se debe a que existen interferencias espectrales como la desviación simple o compleja de fondo que impiden que el analito tenga una respuesta proporcional a su concentración, ya que provocan que la concentración aparente del analito sea menor al LD.

Conforme a los resultados que se obtuvieron se puede decir que las interferencias que tendrían un mayor impacto en la alteración de los resultados son la SED y SEP porque son las que propician que existan valores falsos aparentes positivos y que provocarían que no se dieran resultados confiables.

6. CONCLUSIONES

Se lograron identificar las interferencias espectrales que presenta el instrumento IRIS INTREPID II XSP, en las longitudes de onda de los elementos normados: arsénico, bario, berilio, cadmio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y vanadio, a las condiciones de operación actuales.

En el estudio de interferencias espectrales en el que sólo se evaluó el interferente en las longitudes de onda de interés (sin presencia del analito) con concentración de interferente de 100, 200 y 1000 mg/L, se encontraron cinco líneas propensas a sufrir interferencias espectrales que provocan concentraciones aparentes falsas positivas, estas líneas son:

La línea de emisión de As 189.0 nm, en presencia de Cr.

La línea de emisión de Be 313.0 nm, en presencia de V.

La línea de emisión de Pb 220.0 nm, en presencia de Cu y de manera independiente cuando hay Fe, ambos en ausencia de Pb.

La línea de emisión de Se 196.0 nm, en presencia de Mn.

La línea de emisión de V 291.4 nm, en presencia de Mn.

Las concentraciones aparentes encontradas en este trabajo, provocadas por interferencias de tipo espectral en la evaluación de la serie 1, fueron menores a 1 mg/L. Aún cuando fueron analizadas a un nivel de concentración de 1000 mg/L.

Cuando se efectuó la evaluación de la serie 2 a/b: “analito + interferente”, se encontraron elementos que presentaron interferencias que provocaron concentraciones aparentes positivas y negativas, en las longitudes de onda empleadas en el método.

Los elementos que mostraron una tendencia a presentar interferencias que causan concentraciones falsas aparentes negativas se clasifican por tipo de interferencia en:

a) Desviación simple de fondo DSF:

- i. Ag $\lambda=328.0$ nm con Cr y Mg
- ii. Cd $\lambda=214.4$ nm con Tl
- iii. Se $\lambda=196.0$ nm con Tl
- iv. Tl $\lambda=190.8$ nm con V

b) Variación de pendiente de fondo VPF:

- i. Ag $\lambda=328.0$ nm con V

Los elementos que mostraron una tendencia a presentar interferencias que causan concentraciones falsas aparentes positivas se clasifican por tipo de interferencia en:

a) Desviación simple de fondo DSF:

- i. As $\lambda=189.0$ nm con Al y Cu
- ii. Ba $\lambda=455.4$ nm con Cu
- iii. Be $\lambda=313.0$ nm con Cu
- iv. Cd $\lambda=214.4$ nm con Tl
- v. Cd $\lambda=228.8$ nm con Cu
- vi. Ni $\lambda=221$.nm con Cu
- vii. Pb $\lambda=220.3$ nm Cr
- viii. Se $\lambda=196.0$ nm Cr
- ix. V nm con Mn

b) Desviación compleja de fondo DCF

- i. As $\lambda=189.0$ nm con Cr
- ii. Tl $\lambda=190.8$ nm con Mn
- iii. Be $\lambda=313.0$ nm con V

c) Solapamiento espectral directo

- i. Cd $\lambda=228.8$ nm con Cr
- ii. Ba $\lambda=455.4$ nm con Cr
- iii. Be $\lambda=313.0$ nm con Al y Cr
- iv. Cd $\lambda=214.4$ nm con Cr
- v. Ni $\lambda=221.6$ nm con Cr
- vi. Pb $\lambda=220.3$ nm con Cu y Al

d) Variación de pendiente de fondo

- i. Pb $\lambda=220.3$ nm con Al
- ii. Ag $\lambda=328.0$ nm con V
- iii. V $\lambda=292.4$ nm con Cr

El elemento que fue la causa más frecuente de interferencias espectrales es el Cr, dicho elemento tiene líneas de emisión que pueden generar interferencias espectrales con nueve de los diez elementos normados (TI no presenta interferencias espectrales en presencia de Cr) y produce todos los tipos de interferencia espectral DSF, DCF, SEP y VPF. Le sigue en la lista el Cu>V>Al>Mn>Mg=TI.

La interferencia espectral más común en este trabajo, que dio como resultado concentraciones tanto falsas positivas como falsas negativas fue la desviación simple de fondo, pero se determinó que; (a excepción de V/TI, TI/Se, Mg/Ag, Cr/Ag) este tipo de interferencia no permanece constante cuando se aumenta la concentración del analito ya que no produce un cambio significativo en el analito una vez que éste se encuentra en una concentración >0.5 mg/L.

Un solo análisis de interferencias espectrales a 100 mg/L sin analito, no es suficiente para conocer todas las interferencias de un espectrómetro de emisión óptica acoplado inductivamente, se requiere un análisis como el de la serie 2a y 2b propuesto en este trabajo, ya que con este tipo de análisis se puede identificar las interferencias espectrales que provocan concentraciones falsas aparentes negativas y positivas.

7. RECOMENDACIONES

El analista debe familiarizarse con el tipo de interferencias espectrales que puede presentar su instrumento. Para evitar o corregir este tipo de error, se requiere un conocimiento de todas las interferencias espectrales que previsiblemente pueden estar presentes en la muestra.

Se debe realizar un amplio estudio de las posibles interferencias cada vez que se crea un método, la selección de la mejor línea de emisión depende del tipo de muestra. La considerable variedad de muestras no permite la selección de un simple grupo de líneas para cubrir todos los análisis para todos los elementos, para ello se deben verificar las interferencias cada 6 meses para corroborar que las líneas con las que se trabaja siguen siendo las mejores.

En el caso de IRIS INTREPID XSP II, se debe tener especial cuidado en muestras que contengan una concentración alta en Cr. (igual o mayor a 100 mg/L) ya que una muestra que contenga mucho Cr es propensa a presentar diferentes tipos de interferencias espectrales en los EN.

8. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] ISO 8402. International Organization for Standardization, International Standard: Quality Management and Quality Assurance -Vocabulary, Geneva, Switzerland., 1994.
- [2] AOAC International , Peer-verified Methods.Manual on policies and procedures., Vols. %1 de %222201-3301, Arlington.
- [3] NMX-AA-038-SCFI-2001.Análisis de agua - determinación de turbiedad en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - método de prueba., 2001.
- [4] IUPAC, Compendium of Chemical Terminology (the "Gold Book"), 2 ed., A. Wilkinson, D. McNaught y B. Scientific, Edits., Oxford, 1997.
- [5] IUPAC Analytical Chemistry Division, Compendium of Analytical Nomenclature(The IUPAC 'Orange Book'), 3 ed., J. Inczédy, T. Lengyel y B. Scientific, Edits., Oxford, 1998.
- [6] ISO, International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology (VIM), 2 ed., 1993.
- [7] ISO/IEC Guide 30, Terms and definitions used in conjunction with reference, 1992.
- [8] ISO 3534-1 , Statistics - Vocabulary and symbols. Part 1: Probability and general statistical terms., Ginebra, 1993.
- [9] CENAM-EMA, Guía Técnica de Trazabilidad Metrológica e Incertidumbre de Medida en las Mediciones Analíticas que Emplean la Técnica de Espectrofotometría de Absorción Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente., 2012.
- [10] Entidad Mexicana de Acreditación, «ema,» [En línea]. Available: <http://www.ema.org.mx/portal/index.php/ema-en-Mexico/preguntas-frecuentes.html>. [Último acceso: 17 mayo 2016].
- [11] PROFEPA, «Procuraduría federal de protección al ambiente. Aprobación de la evaluación de la conformidad.,» 2013. [En línea]. Available: <http://www.profepa.gob.mx/innovaportal/v/199/1/mx/aprobacion-.html>. [Último acceso: 22 Mayo 2016].
- [12] SEMARNAT., NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 Criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio, Diario Oficial de la federación, 2007.
- [13] G. Sposito, The chemistry of soils, New York: Oxford University Press, 1989.
- [14] EPA, *Method 200.7 Determination of metals and trace elements in water and wastes by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry*, 5 ed., Washington D.C., 2001.

- [15] R. S. Juárez, «Aplicación de la técnica analítica de espectrometría de emisión,» *ININ*, pp. 35-37.
- [16] C. B. Boss y K. J. Fredeen, *Concepts Instrumentation and techniques in inductively couple plasmaoptical emission spectrometry*, Perkin Elmer, 1993-2014.
- [17] M. Segoe S. Rd, *Methods of soil analysis Part2. Chemical and Microbiological Properties-Agronomy Monograph N.9, 2da ed., WI 53711: USA, 1982.*
- [18] G. Moore, *Introduction to Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*, Elsevier, 2012.
- [19] M. Armienta, M.I. Litter, *Metodologías analíticas para la determinación y especiación de de arsénico en aguas y suelos*, Argentina: CYTED, 2009, p. Cap.6.
- [20] J. Mora , S. Maestre, V. Hernandis, J.L. Todoli «Liquid-sample introduction in plasma spectrometry,» *Elsevier*, vol. 22, nº 3, pp. 123-132, 2003.
- [21] R. A. Scott, *Applications of Physical Methods to Inorganic and Biorganic Chemistry*, Wiley, 2007.
- [22] Verdeflex, «Verdeflex Bombas peristálticas industriales,» VF broch industria, 2014. [En línea]. Available: http://www.verderflex.com/fileadmin/files/verderflex/documents/Verderflex_Brochures/Industrial_Peristaltic_Hose_and_Tube_Pump/Bomba_Peristalticas_Industriales.pdf. [Último acceso: 7 Marzo 2016].
- [23] O. R. J, «Desarrollo de nuevos métodos de extracción en fase sólida para la preconcentración de metales traza en agua de mar: evaluación de un soporte de C-18 y de polímeros de impronta iónica. Aplicación al estudio de la Ría de Aurosa.,» de *Tesis Doctoral*, Universidad de santiago de compostela, 2009.
- [24] M. S. F. Eileen, G. M. Frame II y J. W. Robinson, *Undergraduate instrumental analysis*, 7 edición ed., CRC Press, 2014, p. 538.
- [25] N. Joachim, *ICP Emission Spectrometry, A Practical Guide"*, Alemania: Wiley VCH, 2003.
- [26] H. F. N. T. Skoog A.D., *Principles of Instrumental Analysis*, U.S.: Saunders College Publishing , 1998.
- [27] G. Tyler, «A Comparison of Radial and Axial View Plasma,» Jobin Yvon S.A.S., Horiba Group, [En línea]. Available: http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Downloads/OpticalSchool_CN/TN/ICP/A_Comparison_of_Radial_and_Axial_View_Plasma.pdf. [Último acceso: 26 Mayo 2016].
- [28] EPA, *Method 6010B. Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, Revision 2*, 1996.
- [29] T. F. Scientific, «US EPA SW-846 Method 6010B using an iCAP 6500 Duo,» Thermo Electron Limited, 2007. [En línea]. Available: an iCAP 6500 Duo. [Último acceso:

marzo 4 2016].

- [30] NMSU, «NMSU Optima 2100A,» NMSU Board of regents, 2006. [En línea]. Available:
http://web.nmsu.edu/~kburke/Instrumentation/NMSU_Optima2100A.html.
[Último acceso: 18 Abril 2016].
- [31] B. D. J., «Basic operation of the charge couple device,» de *International Conference on Technology and Applications of Charge Coupled Devices.*, Edinburgh, 1974.
- [32] Centre for Astrophysics and Planetary Science, «Introduction to CCDs,» University of Kent, [En línea]. Available:
http://astro.kent.ac.uk/~df/teaching/ph507/tel_4.pdf. [Último acceso: 19 abril 2016].
- [33] Thermo Fisher Scientific Inc., «Unique Charge Injection Device (CID) Detector Provides Superior Performance for Thermo Scientific iCAP 6000 Series ICP,» 2008. [En línea]. Available:
<https://www.thermofisher.com/content/dam/tfs/ATG/CMD/CMD%20Documents/Application%20&%20Technical%20Notes/D01577~.pdf>. [Último acceso: 19 mayo 2016].
- [34] E. A. group, 2014. [En línea]. Available: <http://www.eag.com/documents/icp-oes-ms-detection-limit-guidance-BR023.pdf> . [Último acceso: 14 Marzo 2016].
- [35] V. A. Fassel, «Analytical Inductively Coupled Plasma Spectroscopies Past, Present, and Future,» *Fresenius Z Anal Chem* , nº 324, pp. 511-518, 1986.
- [36] P. W. J. M. Boumans, «Inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy: Its present and future position in analytical chemistry,» *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie*, vol. 299, nº 5, pp. 337-361, 1979.
- [37] U. d. Jaén, «Análisis de aguas,» Universidad de Jaén, [En línea]. Available:
http://www4.ujaen.es/~mjayora/docencia_archivos/Quimica%20analitica%20ambiental/tema%2010.pdf. [Último acceso: 22 febrero 2016].
- [38] B. R. Thompson M., Analytical performance of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, NY USA: Van Nostrand Reinhold Company, 1987.
- [39] RUA, «Espectroscopia de emision y absorción atómica,» [En línea]. Available:
<http://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/8252/4/T7Abasorc.pdf>. [Último acceso: 20 Mayo 2016].
- [40] J. N. Baloyi, «Spectral Interferences in ICP-OES,» *The Southern African Institute of Mining and Metallurgy*.
- [41] P. R. Gaines, ICP Operations Guide, A Guide for using ICP-OES and ICP-MS, Inorganic Ventures, 2011.
- [42] LABQA, LABQA-PIII-ICP-01. Determinación de metales en suelos y matrices ambientales por ICP., 2013.

- [43] M. V. M. María Antonia Dosal, «Introducción a la metrología química, curvas de calibración en los métodos analíticos,» 2008. [En línea]. Available: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/CURVASDECALIBRACION_23498.pdf. [Último acceso: 22 Mayo 2016].
- [44] LABQA, «LABQA-PIII-ICP-03. Plan y validación en ensayos para la determinación de metales por ICP,» 2013.
- [45] LABQA, LABQA-PI-13 Validación de métodos analíticos, Quinta revisión ed., Mexico, 2016.
- [46] M. L. D. J. S. J. F. Horbart H. Willard, Métodos instrumentales de análisis, México, D.F.: Interamericana , 1984.
- [47] INECC-CCA, Guía para la implantación, validación y verificación del desempeño continuo de un método analítico, México, 2010, p. 27.
- [48] C. P. Vásquez, «Metodología para evaluar la competencia técnica utilizando rondas de comparación internas. un ejemplo para termometría,» *Ingeniería, Revista de la Universidad de Costa Rica*, vol. 19, nº 1, pp. 79-85, 2009.
- [49] Agilent technologies, «ICP-OES instrument software versión 7.1.0.6821».
- [50] EMA, «Manual de procedimientos: Criterios de aplicación de la norma NMX-EC-17025-IMNC-2006 / ISO/IEC 17025:2005,» [En línea]. Available: http://200.57.73.228:75/pqtinformativo/GENERAL/Carpeta_2_Criterios_evaluacion/MP-FE005_Criterios_de_aplicacion_NMX-EC-17025-IMNC-2006_2.pdf. [Último acceso: 2 Mayo 2016].
- [51] LABQA, LABQA-FTO-VICP "Parámetros de validación: Determinación de metales por ICP", 2015.
- [52] I. Rosenfeld y O. A. Beath, Selenium: Geobotany, Biogeochemistry, Toxicity and Nutrition., New York : Academic Press , 1964.

ANEXO I Preparación de disoluciones de Magnesio y Calcio.

La preparación de las soluciones estándar de Mg y Ca se realizó a partir de las sales metálicas, el ejemplo del cálculo y los datos necesarios para preparar las soluciones se muestra a continuación:

Tomando en cuenta que la suma de las fracciones mol es la unidad:

$$1 = \sum_{n=i}^n \chi_i$$

Donde χ_i es el cociente entre los moles del metal y el total de moles, entonces:

$$\chi_i = \left(\frac{\chi_i}{\sum_{n=i}^n \chi_i} \right)$$

Por lo tanto:

$$\chi_{Mg} = \left(\frac{24.31 \frac{g}{mol}}{203.31 \frac{g}{mol}} \right) = 0.1196$$

Para preparar 100 mL de estándar a 1000 mg/L

$$\begin{aligned} \left(\frac{1000 \text{ mg Mg}}{1 \text{ L}} \right) \left(\frac{1}{0.1196} \right) (0.1 \text{ L}) &= 836.3225 \text{ mg} \left(\frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \right) \left(\frac{1}{1.004} \right) \\ &= 0.8329 \text{ g de } MgCl_2 \cdot 6H_2O \end{aligned}$$

Las propiedades del carbonato de calcio y cloruro de magnesio se muestran en la Tabla 7 y 8 respectivamente, así como el resultado de la masa a pesar.

Tabla 37 Propiedades del carbonato de calcio.

Compuesto	$CaCO_3$
Pureza	100.1%
P.M. Carbonato de calcio	100.09 g/mol
P.M. Calcio	40.08 g/mol
Fracción molar	0.4004
Masa necesaria para 100.0 mL de estándar de $CaCO_3$ a 1000 mg/L	0.2495 g

Datos cloruro de magnesio hexahidratado.

Compuesto	<i>MgCl₂·6H₂O</i>
Pureza	100.4%
P.M. Cloruro de Magnesio hexahidratado	203.31 g/mol
P.M. Magnesio	24.31 g/mol
Fracción molar	0.1196
Masa necesaria para 100.0 mL de estándar de MgCl ₂ ·6H ₂ O a 1000 mg/L	0.8329 g

ANEXO II Ecuación de dilución.

Se obtiene el volumen necesario mediante la expresión matemática del cálculo para la dilución de una concentración:

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

Donde C_1 es la concentración inicial del estándar mono-elemental V_1 es el volumen inicial del estándar mono-elemental C_2 la concentración final de la dilución y V_2 el volumen final de la dilución.

Tomando en cuenta que deseamos conocer el volumen necesario para hacer diluciones despejamos V_1 de la ecuación:

$$V_1 = \frac{C_2V_2}{C_1}$$

A partir de la ecuación anterior, se prepararon por triplicado 10 soluciones mono-elementales en matraces volumétricos de 10.0 mL a diferentes concentraciones: 10, 100, 200 y 1000 mg/L.