



Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Universidad del Perú. Decana de América

Facultad de Química e Ingeniería Química

Escuela Académico Profesional de Química

Uso del nebulizador ultrasónico con el espectrómetro de emisión óptica por plasma inducido (ICP OES) para mejorar los límites de detección en la cuantificación de metales en muestras de aguas y aguas residuales

TESIS

Para optar el Título Profesional de Químico

AUTOR

Mario Robertho LAGOS OROVILLA

ASESOR

Raúl Eriberto CURIHUAMÁN LOVATÓN

Lima, Perú

2016



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

Referencia bibliográfica

Lagos, M. (2016). *Uso del nebulizador ultrasónico con el espectrómetro de emisión óptica por plasma inducido (ICP OES) para mejorar los límites de detección en la cuantificación de metales en muestras de aguas y aguas residuales*. [Tesis de pregrado, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Química e Ingeniería Química, Escuela Académico Profesional de Química]. Repositorio institucional Cybertesis UNMSM.



UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS
(Universidad del Perú, DECANA DE AMÉRICA)

FACULTAD DE QUÍMICA E INGENIERÍA QUÍMICA

ESCUELA ACADÉMICO PROFESIONAL DE QUÍMICA

Central: 619 7000 anexos 1230 Telefax: 1209
Ciudad Universitaria – Calle Germán Amezaga 375 – Lima 1

“Año de la consolidación del Mar de Grau”

ACTA DE TITULACIÓN POR TESIS

Los suscritos miembros del Jurado, nombrados por la Dirección de la Escuela Académico Profesional de Química, bajo la Presidencia del Mg. NEPTALÍ ALE BORJA (Presidente), la Quím. JENNY LUZ ALVAREZ BAUTISTA (Miembro) y el Quím. RAÚL ERIBERTO CURIHUAMÁN LOVATÓN (Asesor), habiendo presentado para tal efecto la TESIS, titulada “USO DEL NEBULIZADOR ULTRASÓNICO CON EL ESPECTRÓMETRO DE EMISIÓN ÓPTICA POR PLASMA INDUCIDO (ICP OES) PARA MEJORAR LOS LÍMITES DE DETECCIÓN EN LA CUANTIFICACIÓN DE METALES EN MUESTRAS DE AGUAS Y AGUAS RESIDUALES”, después de SUSTENTADA Y APROBADA la TESIS elaborada por el Bachiller en Química: MARIO ROBERTHO LAGOS OROVILLA; para optar el TÍTULO PROFESIONAL de QUÍMICO, acordaron calificarlo con la NOTA de:

Dieciséis

(LETRA)

16

(NÚMERO)

Ciudad Universitaria, 27 de abril del 2016


Mg. NEPTALÍ ALE BORJA
PRESIDENTE


Quím. JENNY LUZ ALVAREZ BAUTISTA
MIEMBRO


Quím. RAÚL ERIBERTO CURIHUAMÁN LOVATÓN
ASESOR


Dr. MARIO CERONI GALEOSO
DIRECTOR DE LA E.A.P. DE QUÍMICA



A MI MADRE,

A MIS HERMANOS,

A MI FAMILIA.

.

AGRADECIMIENTO

Mi profundo agradecimiento a mi asesor de tesis, Qco. Raúl Curihuamán Lovatón. Su apoyo, comentarios, consejos y sobre todo, sus conocimientos, compartidos conmigo, fueron muy importantes para la realización de esta tesis.

ÍNDICE

RESUMEN

I.	INTRODUCCIÓN	1
1.1.	Objetivos	2
1.1.1.	General	2
1.1.2.	Específicos	2
II.	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	3
2.1	Naturaleza del espectro de emisión atómica e iónica	3
2.1.1.	Tipos de espectro de emisión	3
2.1.2.	Origen de los espectros de emisión	4
2.1.3.	Intensidad de las líneas espectrales	7
2.2	Principios de generación del plasma acoplado inductivamente (ICP).	10
2.2.1.	Naturaleza del plasma	10
2.2.2.	El plasma acoplado por inducción (ICP)	11
2.2.3.	Zonas del plasma	13
2.2.4.	Ionización y excitación	14
2.3	Componentes del espectrómetro de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP OES)	16
2.3.1.	Sistema de introducción de muestras	17
2.3.2.	Fuente de emisión del ICP	47
2.3.3.	Sistema óptico	51
2.3.4.	Detectores de estado sólido	56
2.4	Configuración de vista del plasma - ICP OES	60

III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	63
3.1 Reactivos, materiales y equipos	63
3.2 Preparación de reactivos y estándares de trabajo	67
3.2.1. Ácidos diluidos y solución de lavado ICP OES	67
3.2.2. Estándares de curva de calibración multielemental - Método A	67
3.2.3. Estándares de curva de calibración multielemental –Método B	69
3.2.4. Estándar Interno ISTD	71
3.2.5. Estándar de control de verificación de instrumento – ICV	71
3.2.6. Solución intermedia N° 1 para determinación de límites de detección	71
3.2.7. Solución intermedia N° 2 para determinación de límites de detección – Método A	71
3.2.8. Solución intermedia N° 3 para determinación de límites de detección – Método B	72
3.2.9. Materiales de referencia certificados	75
3.3 Desarrollo de Metodologías	78
3.3.1. Método A: ICP OES - Nebulizador concéntrico	79
3.3.2. Método B: ICP OES – Nebulizador ultrasónico	84
IV. RESULTADOS	87
4.1 Ensayos preliminares	87
4.1.1. Configuración del ICP OES y parámetros instrumentales	87
4.1.2. Intensidades del ICP OES utilizando nebulizador concéntrico y nebulizador ultrasónico	89
4.2 Método A: ICP OES - Nebulizador concéntrico	92
4.2.1. Determinación del límite de detección instrumental (LDI)	92
4.2.2. Determinación de LDM y LC	94
4.2.3. Evaluación de veracidad del método A	102
4.3 Método B: ICP OES – Nebulizador ultrasónico	137
4.3.1. Determinación del límite de detección instrumental (LDI)	137

4.3.2. Determinación de LDM y LC	138
4.3.3. Evaluación de veracidad del método B	141
4.4 Comparación de límites de detección: Métodos A y B	147
V. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	148
5.1 Ensayos preliminares	148
5.1.1. Intensidades del ICP OES utilizando nebulizador concéntrico y nebulizador ultrasónico	148
5.2. Método A: ICP OES - Nebulizador concéntrico	149
5.2.1. Determinación de LDM y LC	149
5.2.2. Evaluación de veracidad del método A	150
5.3. Método B: ICP OES – Nebulizador ultrasónico	151
5.3.1. Determinación de LDM y LC	151
5.3.2. Evaluación de veracidad del método B	152
5.4. Comparación final de límites de detección: Métodos A y B	153
VI. CONCLUSIONES	154
VII. RECOMENDACIONES	155
VIII. BIBLIOGRAFÍA	156
ANEXOS	162

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama de niveles de energía representando transiciones energéticas: a y b representan procesos de excitación, c es el proceso de ionización, d es el proceso de ionización/excitación, e representa la emisión iónica y f, g, h representan la emisión atómica (Tomado de la ref. 3).....	5
Figura 2: Diagramas de niveles de energía del Mg (Tomado de la ref. 1)	6
Figura 3: Regiones del espectro electromagnético (Tomado de la ref. 4)...	10
Figura 4: Zonas del plasma (Tomado de las ref. 1 y 2).....	13
Figura 5: Componentes principales del ICP OES (Tomado del Software ICP Expert II de Agilent Technologies).....	17
Figura 6: Procesos que experimenta el aerosol de la muestra cuando ingresa al plasma (Tomado de la ref. 3)	19
Figura 7: Intensidad de las líneas de Si 288nm, H 486 nm y Ar 416 nm, medidos simultáneamente después de inyectar gotitas de 52 µm de una solución de silicio. Se promedió la intensidad de 93 gotitas. El flujo del gas de transporte fue de 0.18L/min. (Tomado de la ref. 9).....	20
Figura 8: Diagrama de distribución de tamaño de partícula: (a) nebulizador de flujo cruzado, (b) Nebulizador concéntrico de flujo estándar y (c) Nebulizador concéntrico de micro flujo (Tomado de ref. 5).....	23
Figura 9: Proceso del aerosol antes de alcanzar el plasma (Tomado de ref. 10).....	25
Figura 10: Aerosol típico en un sistema de introducción de muestras de ICP (Tomado de ref. 14)	26
Figura 11: Mecanismo de formación del aerosol por oscilación de ligamentos. (4.A) a una velocidad del gas de 30 m/s; (4.B) a una velocidad del gas de 60 m/s (Tomado de la referencia 10).....	29

Figura 12: Modelo de generación de aerosol mediante laminado de superficie líquida en la configuración concéntrica (Tomado de la ref. 10) ..	30
Figura 13: Principios geométricos en la generación de aerosol de los nebulizadores neumáticos más utilizados. (a) Nebulizador concéntrico; (b) nebulizador de flujo Cruzado; (c) Nebulizador de altos sólidos; (d) nebulizador de paso paralelo (Tomado de la ref. 6).....	31
Figura 14: Nebulizador SeaSpray de Glass Expansion (Tomado de la ref.17)	32
Figura 15: Nebulizador de flujo cruzado PFA de Savillex. El orificio de gas del nebulizador y el orificio de la muestra están posicionados en 90° (Tomado de la ref. 18)	33
Figura 16: Nebulizador cerámico VeeSpray de Glass Expansion, (Tomado de ref. 19)	34
Figura 17: Nebulizador Mira Mist de teflón fabricado por Burgener (Tomado de ref. 20)	34
Figura 18: Diseño del nebulizador de flujo paralelo y concéntrico	35
Figura 19: Procesos posibles de formación de aerosol: (a) Efecto geiser; (b) Fenómeno de cavitación (Tomado de ref. 21)	37
Figura 20: Nebulizador ultrasónico (Tomado de la ref.23)	38
Figura 21: Aerosol obtenido por un nebulizador concéntrico (Tomado de la ref.23)	38
Figura 22: Esquema de un nebulizador ultrasónico con un sistema de desolvatación (tomado de la ref. 23).....	39
Figura 23: Cámara de nebulización de doble paso (tomado de la ref. 24).	41
Figura 24: Cantidades de aerosol depositado en diferentes áreas y cantidad del aerosol que sale de la cámara de nebulización de doble paso (Tomado de ref. 26)	42

Figura 25: Cámara de nebulización de paso simple (Tomado de ref. 15)..	43
Figura 26: Cámara de nebulización de paso simple con bola de impacto (Tomado de ref. 15)	44
Figura 27: Cámara de nebulización ciclónica de vidrio, volumen 50 mL (Tomado de ref. 25)	45
Figura 28: Cámara de nebulización ciclónica de vidrio con tubo central, volumen 50 mL (Tomado de ref. 25).....	45
Figura 29: Cantidades de aerosol depositado en diferentes áreas y cantidad del aerosol que sale de la cámara de nebulización ciclónica (Tomado de ref. 27).....	46
Figura 30: Esquema de una antorcha utilizada en ICP OES (Tomado de ref. 3).....	47
Figura 31: Antorcha de cuarzo para ICP OES VARIAN vista Radial (Tomado de ref. 30)	49
Figura 32: Antorcha de cuarzo para ICP OES VARIAN vista Axial (Tomado de ref. 30)	49
Figura 33: Diagrama del ICP (Tomado de ref. 4).....	50
Figura 34: Bobinas de inducción (Tomado de la ref. 32)	51
Figura 35: Red Echelle (Tomado de la ref. 4)	52
Figura 36: Monocromador Echelle (Tomado de ref. 4)	53
Figura 37: Plano de salida que muestra el arreglo de dos dimensiones producido por el montaje echelle (Tomado de ref. 3).....	54
Figura 38: Espectrómetro Echelle (tomado de ref. 33)	55
Figura 39: Espectrómetro Echelle (Tomado de Agilent Technologies ref. 34)	55

Figura 40: Condensador óxido de metal – Silicio (MOS) (Tomado de ref. 3)	57
Figura 41: Absorción del fotón por la red cristalina del silicio y la formación de pares electrón – agujero (Tomado de ref. 3)	57
Figura 42: Imagen de la superficie del CID de Thermo Scientific (Tomado de ref. 36)	58
Figura 43: Detector CCD, cobertura de longitud de onda de 167 - 785 nm Agilent Technologies (Tomado de ref. 34)	59
Figura 44: Vista radial del plasma (Orientación vertical) (tomado de ref. 37)	60
Figura 45: Vista axial del plasma (Orientación horizontal) (tomado de ref. 37)	61
Figura 46: Diagrama de vista dual (axial y radial) (tomado de ref. 37)	62
Figura 47: Prueba T de 1 muestra para Al 308.215nm	104
Figura 48: Prueba T de 1 muestra para As 188.980 nm	105
Figura 49: Prueba T de 1 muestra para Ba 455.403 nm	106
Figura 50: Prueba T de 1 muestra para Be 234.861 nm	107
Figura 51: Prueba T de 1 muestra para B 249.678 nm	108
Figura 52: Prueba T de 1 muestra para Cd 226.502 nm	109
Figura 53: Prueba T de 1 muestra para Cr 283.563 nm	110
Figura 54: Prueba T de 1 muestra para Co 238.892 nm	111
Figura 55: Prueba T de 1 muestra para Cu 324.754 nm	112
Figura 56: Prueba T de 1 muestra para Fe 238.204 nm	113
Figura 57: Prueba T de 1 muestra para Pb 220.353 nm	114

Figura 58: Prueba T de 1 muestra para Li 610.365 nm	115
Figura 59: Prueba T de 1 muestra para Mn 257.610 nm	116
Figura 60: Prueba T de 1 muestra para Mo 202.032 nm	117
Figura 61: Prueba T de 1 muestra para Ni 231.604 nm.....	118
Figura 62: Prueba T de 1 muestra para V 292.401 nm.....	119
Figura 63: Prueba T de 1 muestra para Zn 206.200 nm	120
Figura 64: Prueba T de 1 muestra para Al 308.215 nm	121
Figura 65: Prueba T de 1 muestra para As 188.980 nm	122
Figura 66: Prueba T de 1 muestra para Ba 455.403 nm.....	123
Figura 67: Prueba T de 1 muestra para Be 234.861 nm.....	124
Figura 68: Prueba T de 1 muestra para B 249.678 nm.....	125
Figura 69: Prueba T de 1 muestra para Cd 226.502 nm.....	126
Figura 70: Prueba T de 1 muestra para Cr 283.563 nm	127
Figura 71: Prueba T de 1 muestra para Co 238.892 nm.....	128
Figura 72: Prueba T de 1 muestra para Cu 324.754 nm.....	129
Figura 73: Prueba T de 1 muestra para Fe 238.204 nm	130
Figura 74: Prueba T de 1 muestra para Pb 220.353 nm.....	131
Figura 75: Prueba T de 1 muestra para Mn 257.610 nm	132
Figura 76: Prueba T de 1 muestra para Mo 202.032 nm	133
Figura 77: Prueba T de 1 muestra para Ni 231.604 nm.....	134
Figura 78: Prueba T de 1 muestra para V 292.401 nm.....	135

Figura 79: Prueba T de 1 muestra para Zn 206.200 nm	136
Figura 80: Prueba T de 1 muestra para As 188.980 nm	143
Figura 81: Prueba T de 1 muestra para Pb 220.353 nm.....	144
Figura 82: Prueba T de 1 muestra para As 188.980 nm	145
Figura 83: Prueba T de 1 muestra para Pb 220.353nm.....	146

LISTA DE TABLAS

Tabla 1: Diferentes tipos de nebulizadores utilizados en espectrometría atómica (Tomados de ref. 15).....	28
Tabla 2: Ácidos inorgánicos grado traza y agua tipo I.....	63
Tabla 3: Estándares de calibración monoelemento para ICP OES	63
Tabla 4: Estándares de calibración multielemento para ICP OES	64
Tabla 5: Estándar de verificación de desempeño instrumental para ICP OES	65
Tabla 6: Materiales de referencia certificados	66
Tabla 7: Materiales de laboratorio	66
Tabla 8: Equipos de laboratorio y gas utilizado	66
Tabla 9: Concentración de estándares de calibración método A	70
Tabla 10: Soluciones intermedias N ^o 1 y N ^o 2 para determinación de LDM (Método A)	73
Tabla 11: Solución intermedia N ^o 3 para determinación LDM (Método B) .	74
Tabla 12: Concentraciones de materiales de referencia certificados	77
Tabla 13: Blancos fortificados - LDM (Método A)	82
Tabla 14: Blancos fortificados –LDM (Método B)	85
Tabla 15: Configuración del ICP OES	87
Tabla 16: Parámetros instrumentales método A y B	88
Tabla 17: Intensidades (cts/s) - Método A.....	89
Tabla 18: Intensidades (cts/s) - Método B.....	90

Tabla 19: Comparación de intensidades entre los métodos A y B	91
Tabla 20: Límites de detección instrumental método A (1)	92
Tabla 21: Límites de detección instrumental método A (2)	93
Tabla 22: LDM y LC Método A - Día 1 (1)	94
Tabla 23: LDM y LC Método A - Día 1 (2)	95
Tabla 24: LDM y LC Método A - Día 2 (1)	96
Tabla 25: LDM y LC Método A - Día 2 (2)	97
Tabla 26: LDM y LC Método A - Día 3 (1)	98
Tabla 27: LDM y LC Método A - Día 3 (2)	99
Tabla 28: Promedio final LDM y LC Método A (1)	100
Tabla 29: Promedio final LDM y LC Método A (2)	101
Tabla 30: Evaluación de veracidad con MRC Clean Water Metals (MRC 032) – Marca ERA	102
Tabla 31: Evaluación de veracidad con MRC Effluent Trace Metals (MRC 034) - Marca ERA	103
Tabla 32: Límite de detección instrumental método B.....	137
Tabla 33: LDM y LC (Método B).....	139
Tabla 34: Promedio final LDM y LC (Método B)	140
Tabla 35: Evaluación de veracidad con MRC Clean Water Metals (MRC 033) – Marca ERA.....	141
Tabla 36: Evaluación con MRC Clean Water Metals (MRC 033) – DILUIDO 3 VECES.....	142

Tabla 37. Evaluación de veracidad con MRC Effluent Trace Metals (MRC 034) - Marca ERA 142

Tabla 38: Comparativo final de LDM y LC de los métodos A y B 147

LISTA DE ABREVIACIONES

AAS	Espectrometría de absorción atómica
AES	Espectrometría de emisión atómica
AFS	Espectrometría de fluorescencia atómica
CCD	Dispositivo de carga acoplada
CID	Dispositivo de inyección de carga
CTD	Dispositivo de transferencia de carga
Desvest	Desviación estándar
cts/s	Cuentas por segundo
ADC	Convertidor analógico - digital
cm	Centímetro
ICP OES	Espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente
ICP MS	Espectrometría de masa por plasma acoplado inductivamente
kHz	Kilohertz
L	Litro
LDI	Límite de detección instrumental
LDM	Límite de detección del método
LC	Límite de cuantificación
MRC	Material de referencia certificado
min	Minuto
mL	Mililitro

mm	Milimetro
mHz	Megahertz
ms	Milisegundo
nm	Nanómetro
PFA	Perfluoroalcóxido
ppb	Parte por billón
ppm	Parte por millón
RF	Radiofrecuencia
RSD	Desviación estándar relativa
seg	Segundo
SBR	Relación señal/background
TDS	Sólidos disueltos totales
USN	Nebulizador ultrasónico
µL	Microlitro
µm	Micrómetro
UV	Ultra violeta
W	Watts

RESUMEN

En los últimos años, las nuevas legislaciones nacionales e internacionales, establecen nuevos límites de detección para la cuantificación de metales a niveles traza, en muestras de suelos, aguas y aguas residuales.

Por otro lado, la literatura científica y los fabricantes de instrumentos analíticos muestran aplicaciones de mejora en los límites de detección del Espectrómetro de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP OES) al utilizar un nebulizador ultrasónico. Esta mejora se debe, a su alta eficiencia de transporte (10-20%), en comparación con el nebulizador neumático (1-2%).

El presente trabajo, demuestra la efectividad del nebulizador ultrasónico para mejorar los límites de detección del ICP OES axial. Para ello se aplicó inicialmente el método EPA 200.7, este método utiliza un nebulizador concéntrico (neumático) como parte del sistema de introducción de muestra del ICP OES (método A). Aplicando este método, se obtuvo un LDM de 0.0062 mg/L para arsénico y 0.0040 mg/L para plomo.

Al utilizar el nebulizador ultrasónico acoplado al ICP OES axial (método B) se obtuvo un LDM de 0.0007 mg/L para arsénico y 0.0005 mg/L para plomo.

Al comparar ambos métodos, se observa que el uso del nebulizador ultrasónico en conjunto con el ICP OES (método B), permite mejorar 8 veces los LDM de los elementos arsénico y plomo obtenidos con el método A.

La veracidad del método fue comprobada, utilizando materiales de referencia certificados, marca ERA, en matrices tipo agua de consumo y agua residual. Los resultados de las pruebas t de 1 muestra, ejecutadas a través del software Minitab, muestran valores de P value > 0.05 , esto nos permite concluir que los valores encontrados experimentalmente, son equivalentes estadísticamente a los valores certificados del material de referencia, concluyendo que el método B es veraz.

I. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP OES) es una de las técnicas instrumentales más utilizadas en el análisis elemental. Esta técnica, permite cuantificar simultáneamente unos 70 elementos, con niveles de detección desde niveles de ppb hasta %, en menos de 3 minutos. Debido a su alta productividad y gran versatilidad, es utilizada en diferentes aplicaciones; ambientales, farmacéuticas, metalúrgicos, minería, petroquímicos, entre otros.

En los últimos tiempos, las nuevas legislaciones nacionales e internacionales, establecen nuevas exigencias para la cuantificación de metales a niveles traza, en muestras de suelos, aguas y aguas residuales; esto debido al impacto o influencia directa de los metales en el ecosistema y la salud humana.

De acuerdo a esto, muchas instituciones encargadas de evaluar dichos parámetros, incluyendo los laboratorios comerciales, tienen que hacer grandes inversiones y adecuar su laboratorio para adquirir nuevos equipos de análisis elemental que permitan obtener límites de detección a niveles de ppb y ppt.

Por otro lado, la literatura científica y los diferentes fabricantes de instrumentos analíticos muestran la aplicación y el avance de nuevas tecnologías y/o nuevos accesorios utilizados para mejorar los límites de detección en la cuantificación de metales traza. Este es el caso del accesorio denominado “nebulizador ultrasónico”, el cual es acoplado a los sistemas de ICP OES para mejorar los límites de detección; esta mejora se debe, a su alta eficiencia de transporte (% del aerosol generado por el nebulizador que alcanza el plasma) de 10-20%, en comparación con el nebulizador neumático que tiene una eficiencia de transporte de sólo 1-2%.

El presente trabajo, pretende establecer un método alternativo, asequible para mejorar límites de detección utilizando un nebulizador ultrasónico acoplado al ICP OES de vista axial. Para ello, primero se ejecuta el método

normalizado EPA 200.7 “Determination of Metals and Trace Elements in Water and Wastes by Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry”, Revision 4.4 (1994), este método utiliza un nebulizador neumático como parte del sistema de introducción de muestras del ICP OES; para el presente trabajo este método es identificado como método A.

Los resultados obtenidos por este método EPA 200.7, son comparados con los requerimientos de límites de detección del laboratorio. Aquellos elementos que no cumplen con los límites de detección requeridos, son analizados nuevamente por el método B; este último método, utiliza un nebulizador ultrasónico acoplado al ICP OES. Finalmente, se comparan los límites de detección obtenidos entre ambos métodos

Dentro de este marco, se plantea los siguientes objetivos:

1.1. Objetivos

1.1.1. General

Demostrar la eficacia del nebulizador ultrasónico para mejorar los límites de detección del espectrómetro de emisión óptica por plasma acoplado Inductivamente (ICP OES) de vista axial, en los análisis de metales traza en muestras de aguas y aguas residuales.

1.1.2. Específicos

Comparar la sensibilidad y límites de detección del ICP OES de vista axial utilizando sistemas de introducción de muestras con nebulizador neumático (concéntrico) y nebulizador ultrasónico.

Verificar el desempeño analítico del nebulizador ultrasónico acoplado al ICP OES de vista axial utilizando materiales de referencia certificados en matrices acuosas.

II. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Naturaleza del espectro de emisión atómica e iónica

Las técnicas de espectrometría de emisión están basadas en la producción y detección de las líneas espectrales producidas por elementos excitados en estado de vapor atómico.²

2.1.1. Tipos de espectro de emisión^{1,2}

Cuando se suministra energía térmica o eléctrica a una muestra, se pueden producir fundamentalmente tres tipos de espectros de emisión: espectros *continuos*, espectros de *bandas* y espectros de *líneas*. Un *espectro continuo* está producido por una emisión ininterrumpida de energía emitida por un sólido incandescente en una región del espectro. El espectro continuo depende de la temperatura y no de la composición química de la muestra, por lo que no es útil para el análisis espectroquímico. Un *espectro de bandas* se caracteriza por grupos de líneas tan próximas entre sí que aparecen en el espectro como bandas continuas. Las bandas están producidas por moléculas excitadas que no se disocian en átomos individuales en las condiciones de excitación.

Un *espectro de líneas* es específico de un elemento y está producido por átomos excitados del elemento. Las líneas espectrales se producen cuando los electrones externos o de valencia, de un elemento en estado de vapor atómico, pasan de un estado excitado de energía al estado fundamental. Debido a que los átomos poseen solo niveles de energía electrónicos, la energía es discontinua y los espectros aparecen como líneas discretas que se emiten a determinadas longitudes de onda. Las longitudes de onda de las líneas del espectro son características del elemento emisor y la intensidad de la emisión depende de la concentración del elemento, por lo que un espectro de emisión proporciona información cualitativa y cuantitativa de la composición elemental de la muestra.

2.1.2. Origen de los espectros de emisión.¹⁻⁵

Un átomo con todos sus electrones localizados en orbitales disponibles de menor energía, se dice que se encuentra en su estado *fundamental* y es en este estado, en el que normalmente existe cada átomo. Cuando se suministra energía al átomo en estado fundamental, ya sea por colisión con otra partícula (electrón, átomo, ión o molécula) o por absorción de radiación electromagnética, pueden ocurrir dos eventos principalmente; la energía suministrada puede incrementar la energía cinética del átomo o el átomo puede absorber la energía y pasar a un estado *excitado (menos estable)*. En este proceso de excitación, un electrón del átomo en estado basal es promovido hacia un orbital superior de mayor energía. El electrón permanece en estado excitado por muy breve tiempo; después 10^{-8} segundos retorna a un orbital de menor energía (estado menos excitado) debido a la pérdida de energía originada por colisiones con otras partículas o por emisión de una radiación electromagnética.

Si la energía absorbida por el átomo es suficientemente alta, el electrón puede ser separado completamente del átomo, generando un ión cargado positivamente; la energía requerida para este proceso de ionización se llama potencial de ionización y es diferente para cada elemento. Los iones también tienen estado fundamental y excitado a través del cual pueden absorber y emitir energía por los mismos procesos de excitación y de decaimiento como un átomo (Figura1).

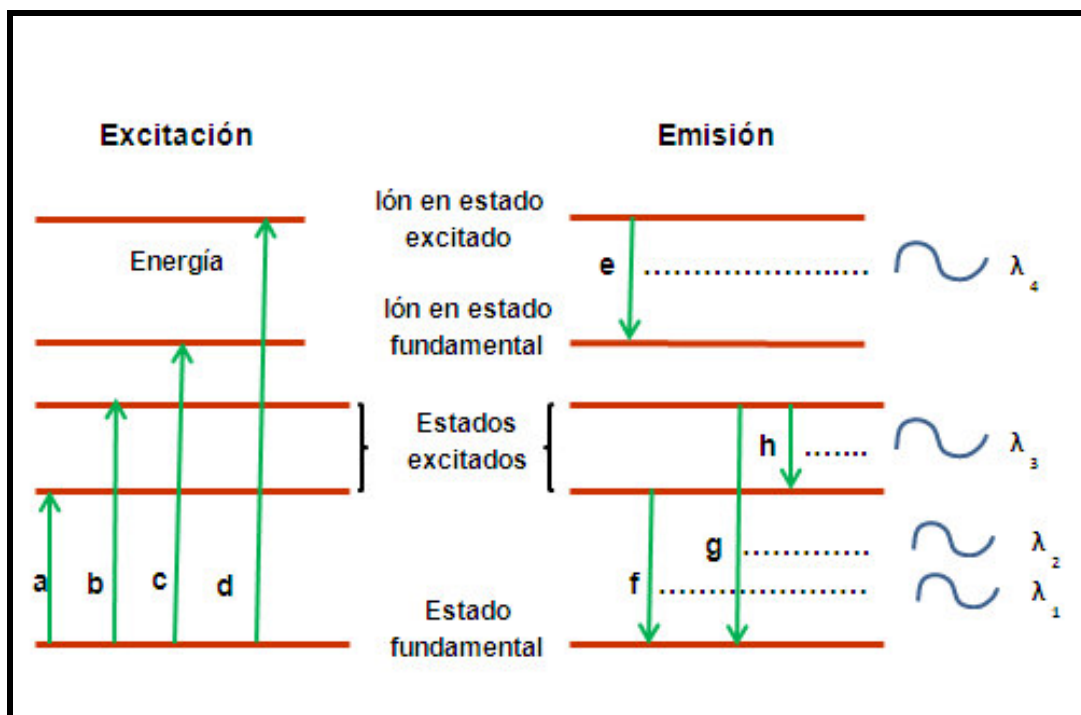


Figura 1: Diagrama de niveles de energía representando transiciones energéticas: **a** y **b** representan procesos de excitación, **c** es el proceso de ionización, **d** es el proceso de ionización/excitación, **e** representa la emisión iónica y **f**, **g**, **h** representan la emisión atómica (Tomado de la ref. 3).

La figura 2, muestra el diagrama simplificado de niveles de energía del Mg. En este diagrama, la energía va en aumento de abajo hacia arriba. Si la energía suministrada es suficiente para formar un ión, una nueva escala se inicia desde cero y es utilizada para los niveles de energía del ión en la parte superior del diagrama.

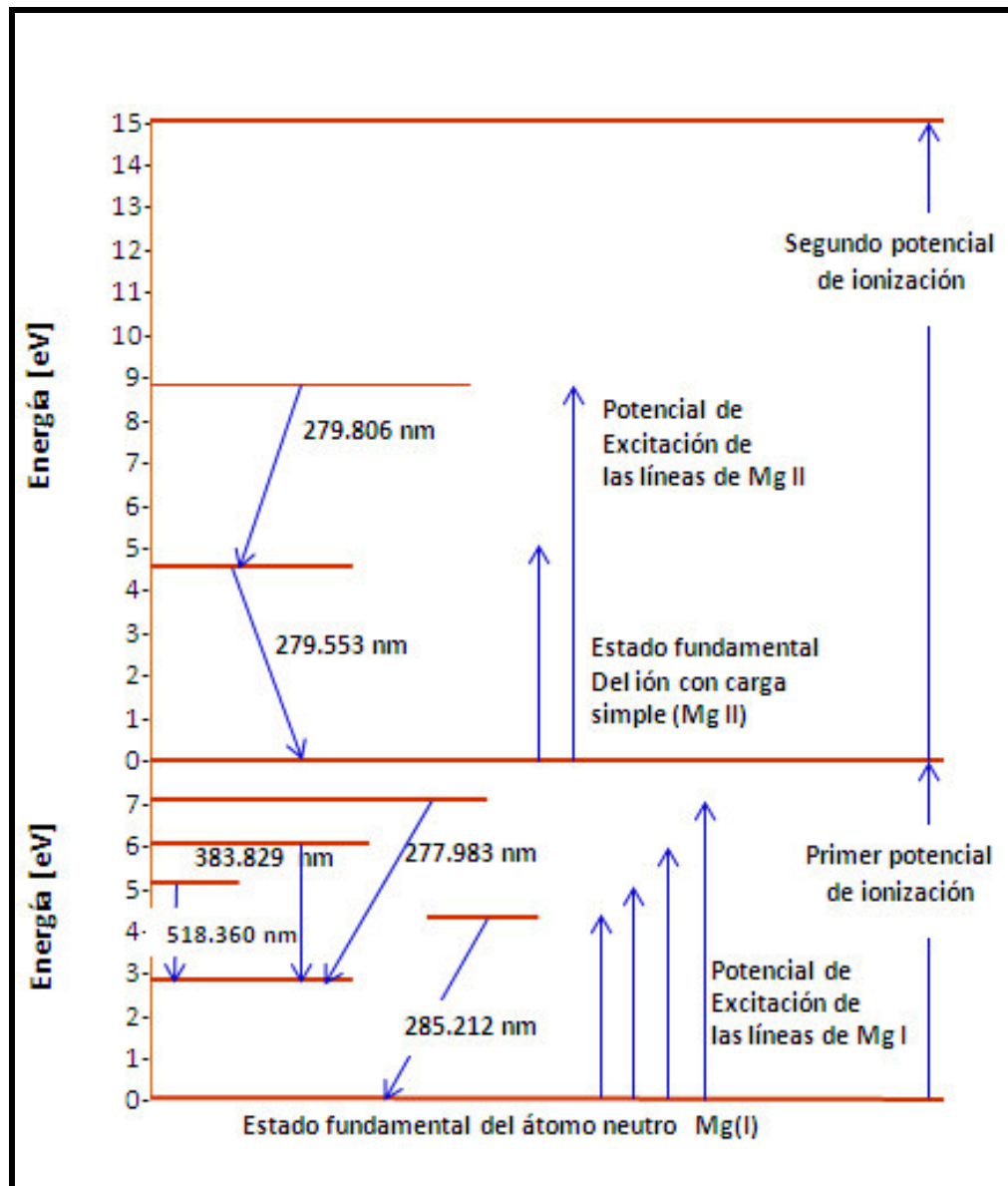


Figura 2: Diagramas de niveles de energía del Mg (Tomado de la ref. 1)

Las figuras mostradas líneas arriba, representan diagramas simplificados de los niveles de energía de un átomo, las flechas verticales representan las transiciones de energía o cambios en la cantidad de energía de un electrón. Las transiciones en un átomo o ión pueden ser ya sea por radiación (Implica absorción o emisión de radiación electromagnética) o térmica (implica transferencia de energía a través de colisiones con otras partículas).

Si la transición ocurre entre un nivel superior E_m y un nivel inferior E_k , la diferencia de energía, emitida como radiación electromagnética, está relacionada con la frecuencia de la radiación (ν), según las ecuaciones (1) y (2):

$$E_m - E_k = h\nu \quad (1)$$

$$E_m - E_k = h\frac{c}{\lambda} \quad (2)$$

Donde:

$E_m - E_k$: Diferencia de energía entre los niveles superior e inferior

h : Constante de Planck ($h = 6.626 \times 10^{-34}$ Js)

ν : Frecuencia de radiación en Hertz (Hz) o ciclos s^{-1}

c : Velocidad de la luz ($c = 299792458$ m s^{-1})

λ : Longitud de onda (1 nm = 10^{-9} m)

Esta relación, basada en la teoría cuántica de Planck, es la ecuación básica de la espectroscopia de emisión en la cual es evidente la relación entre la energía de la transición electrónica y la longitud de onda a la que aparece la línea espectral.²

2.1.3. Intensidad de las líneas espectrales^{2,4,5}

El análisis cuantitativo de un elemento a través de su espectro de emisión solo es posible cuando puede relacionarse la intensidad de la línea espectral con la concentración del elemento emisor. La intensidad de la línea espectral es proporcional a:

- La diferencia de energía entre el estado superior de energía E_m y el estado más bajo E_k de la transición.
- La población de electrones n_m que se encuentra en el estado energético E_m
- El número de transiciones posibles entre E_m y E_k por unidad de tiempo. Este valor se expresa como probabilidad de transición A .

Por lo tanto, la intensidad de la emisión es proporcional a (ecuación 3):

$$I \approx (E_m - E_k) A n_m \quad (3)$$

La relación entre la población de átomos entre niveles fue descrita por Boltzman (ecuación 4):

$$\frac{n_m}{n_k} = \frac{g_m \exp\left(\frac{-E_m}{kT}\right)}{g_n \exp\left(\frac{-E_k}{kT}\right)} \quad (4)$$

Donde:

- n_m : número de átomos en estado excitado
 n_k : número de átomos en el estado fundamental
 k : constante de Boltzman ($k= 1.380 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)
 T : temperatura de la fuente de radiación
 g_m / g_n : Factores pesos estadísticos

Utilizando la ecuación de Boltzman que relaciona la población de n_m con la población total N de los niveles de los átomos (o iones), la intensidad de la línea puede escribirse como (ecuación 5):

$$I = \phi \left(\frac{h c g_m A N}{4 \pi \lambda Z} \right) \exp \left(\frac{-E_m}{kT} \right) \quad (5)$$

Donde ϕ es un coeficiente que tiene en cuenta que la emisión es isotrópica sobre un ángulo sólido de 4π estereorradianes.

Cuando la temperatura de la fuente es constante, la función de partición Z es constante y el número de átomos (o iones) será proporcional a la concentración C . Además para una línea de un elemento analizado, g_m , A , λ y E_m son constantes.

Por lo tanto, la intensidad de la línea (I) es proporcional a la concentración C (ver ecuación 6):

$$I = Cte \bullet C \quad (6)$$

Esta ecuación es la base del análisis cuantitativo en espectrometría de emisión.

2.1.4. Región de longitud de onda en espectrometría atómica^{1,3,4}

La emisión de radiación electromagnética se presenta mayormente en la región espectral ultravioleta (UV) / Visible, Sin embargo, longitudes de onda de regiones espectrales adyacentes son superpuestas; por tanto, la región de longitud de onda más utilizada en espectrometría atómica es aproximadamente desde 160 hasta 850 nm.^{1,3,4}

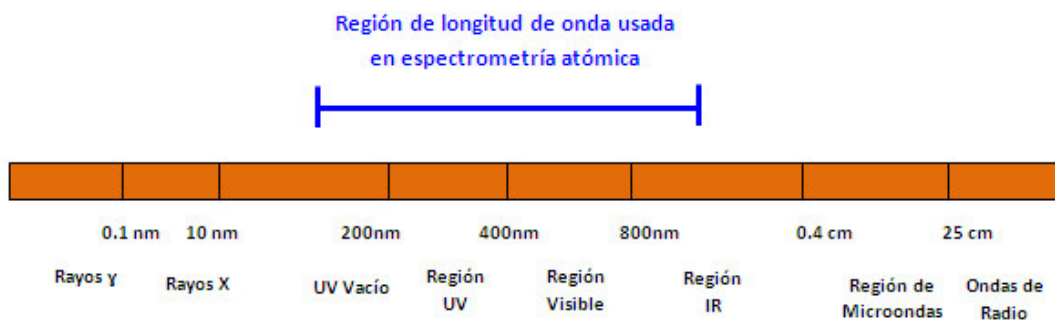


Figura 3: Regiones del espectro electromagnético (Tomado de la ref. 4)

2.2 Principios de generación del plasma acoplado inductivamente (ICP).

2.2.1. Naturaleza del plasma^{2,5}

Un plasma es un gas ionizado que es macroscópicamente neutro, es decir con el mismo número de partículas positivas (iones) y partículas negativas (electrones). Si un gas monoatómico (X) es usado, un plasma puede ser descrito por el siguiente equilibrio (ecuación 7):

$$X = \sum_{n=1}^q X^{n+} + \sum_{n=1}^q n e \quad (7)$$

Donde X^{n+} es un ión con n cargas y e es el electrón.

Por otro lado, desde el punto de vista de la espectrometría atómica un plasma se describe como un gas parcialmente ionizado cuya temperatura y energía es suficientemente elevada para atomizar, ionizar y excitar la mayoría de los elementos del Sistema Periódico.

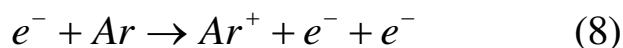
El gas utilizado para generar el plasma (ICP) es argón. Como cualquier gas noble; el argón es un elemento monoatómico con una alta energía de ionización (15.76eV) y es químicamente inerte. En consecuencia:

- El argón emite un espectro simple en comparación con una llama donde se observan espectros moleculares.
- El argón tiene la capacidad para excitar e ionizar la mayoría de los elementos de la tabla periódica.
- No hay compuestos estables que se formen entre el argón y los analitos. No obstante, se pueden formar algunas especies de moléculas excitadas o ionizadas inestables como por ejemplo ArH; estas especies generalmente se disocian después de su desexcitación.

2.2.2. El plasma acoplado por inducción (ICP)^{1,2,5}

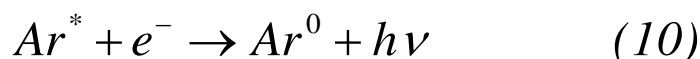
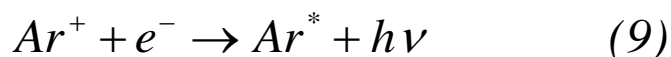
El plasma ICP se forma mediante el acoplamiento de la energía suministrada por un generador de radiofrecuencia (RF) con el gas plasmógeno de argón a través de un campo magnético producido por la bobina de inducción que rodea la parte superior de la antorcha donde se genera el plasma.

Inicialmente el plasma se siembra con electrones a través de la descarga de un Tesla, el campo magnético producido por el generador de radiofrecuencia (RF) acelera los electrones (e) y alcanzan una energía suficiente para ionizar los átomos gaseosos (Ar) presentes en el plasma (ecuación 8):



Las posteriores colisiones con otros átomos gaseosos hacen que se propague la ionización y por lo tanto que el plasma se sustente por sí mismo. Los iones y electrones generados interactúan en el campo magnético oscilante que hará que se muevan siguiendo trayectorias circulares, produciéndose el calentamiento óhmico del argón por la resistencia de los mismos al movimiento. En la zona de inducción del plasma que es la más caliente se alcanzan temperaturas de 8 000 – 10 000 K.

En el plasma de argón las principales especies presentes son: Ar (argón neutro), Ar^{+} (argón ionizado), Ar^{*} (argón excitado), Ar^{+*} (argón ionizado y excitado), Ar^m (argón metaestable), e^{-} (electrones). La presencia de estas especies da lugar a fenómenos de recombinación radiante del tipo (ecuaciones 9 y 10):



La radiación de fondo es producido principalmente por procesos de recombinación radiante en la región ultravioleta (UV), mientras que las radiaciones de frenado también son consideradas en una parte de la región visible.

En espectrometría de emisión, una fuente (plasma) tendrá las siguientes funciones:

- Atomizar la muestra para obtener el analito en átomos libres que permitan realizar el análisis cuantitativo.
- Permitir una ionización parcial de los átomos del analito.
- Permitir la excitación de átomos e iones hacia estados de mayor energía.

2.2.3. Zonas del plasma.^{1,2,3}

La figura 4 muestra un esquema de la antorcha donde se genera el plasma y las principales zonas que se distinguen en un plasma ICP:

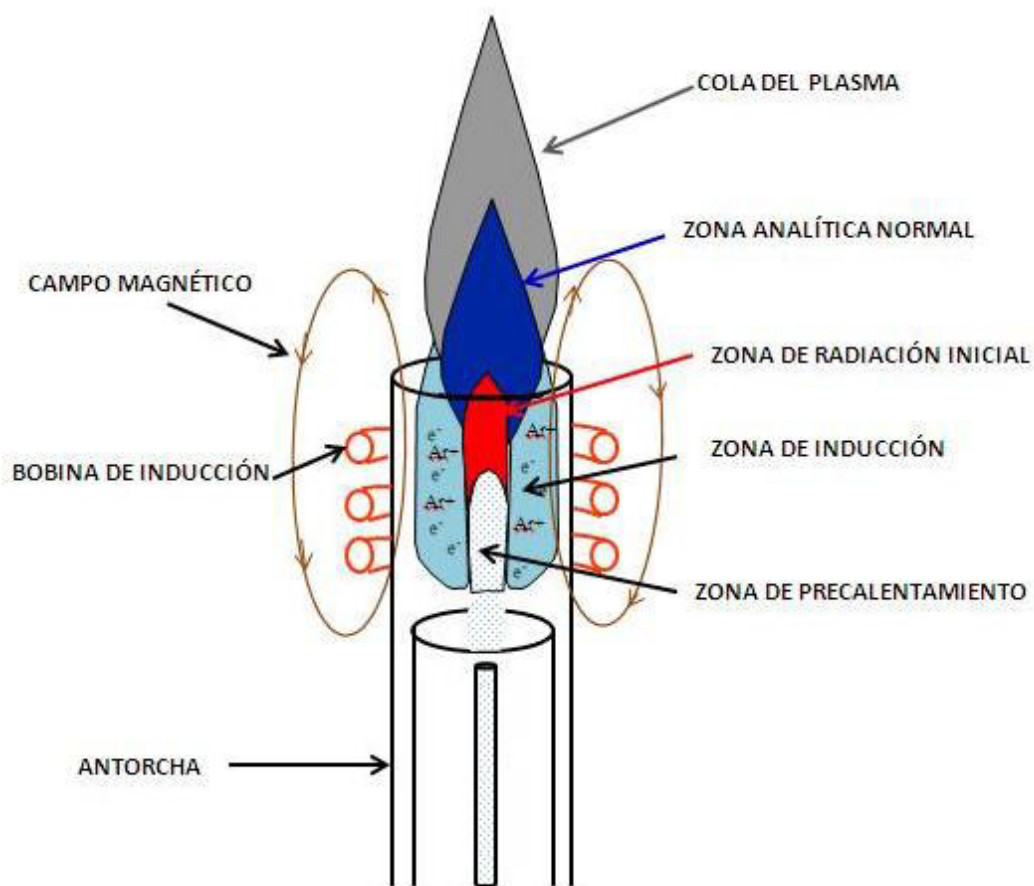


Figura 4: Zonas del plasma (Tomado de las ref. 1 y 2)

La *zona de inducción* (núcleo del plasma) es la parte donde la energía de la bobina de inducción es acoplada. Esta es la zona más caliente del plasma. El núcleo del plasma suministra energía a las otras zonas del plasma, particularmente al aerosol de la muestra, la cual es introducida a través del gas de transporte (gas nebulizador). La muestra y el gas de transporte ingresan al plasma a la temperatura ambiente aproximadamente y son calentadas muy rápidamente. La primera zona del plasma, se denomina

zona de precalentamiento, en esta zona, la muestra ingresada como aerosol pasa por los procesos de desolvatación, sublimación y atomización. La siguiente zona es denominada *zona de radiación inicial*, en esta zona los átomos formados son excitados y emiten una radiación característica del analito. En esta zona también ocurre la ionización, los iones excitados también emiten radiaciones características del analito. Las transiciones iónicas predominan en la *zona analítica normal*, la cual está localizada fuera del núcleo del plasma. Finalmente, los iones se recombinan con los electrones para formar átomos y los átomos reaccionan con otros para formar moléculas. Esta zona es denominada *cola del plasma*.

2.2.4. Ionización y excitación.^{2,5-8}

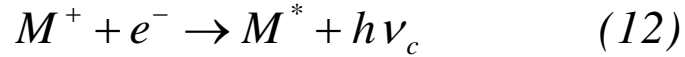
El plasma actúa como una reserva de energía proporcionada por el campo del generador de radiofrecuencia (RF), esta energía es transferida hacia el analito (M). La atomización de una muestra es un proceso relativamente largo (del orden de unos pocos milisegundos), mientras que la ionización y excitación son procesos muy rápidos.

Las especies generadas en el plasma, no sólo son iones de Ar^+ y electrones, e^- , sino también átomos de argón excitados, Ar^* , argón metaestable Ar^m .

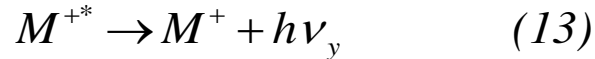
Existen un rango amplio de mecanismos propuestos para entender los procesos de excitación en el ICP, sin embargo los dos mecanismos más utilizados para describir la excitación son la recombinación por ionización radiante secuencial e impacto electrónico:

El proceso de excitación por recombinación de ionización radiante secuencial, consiste de dos etapas: Ionización Penning (ecuación 11) y recombinación del ión generado con un electrón (ecuación 12).

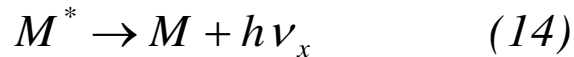




M, es el átomo del metal, e^- es un electrón, $h\nu_c$ es un fotón, el asterisco (*) indica un estado excitado. Si el ión generado en la etapa Penning es excitado, este se desexcita y emitirá una radiación característica (ecuación 13).

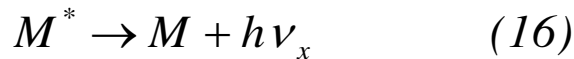
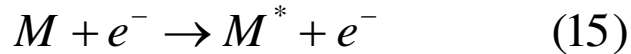


De igual manera, el átomo producido por la recombinación ión-electrón probablemente se excitará y emitirá una radiación característica (ecuación 14).

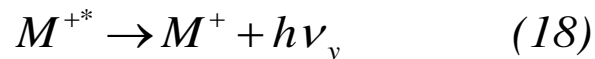
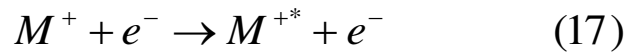


El proceso de excitación por impacto de electrón, también puede ser considerado un proceso constituido por dos etapas:

Proceso para el átomo del metal (ecuaciones 15 y 16):

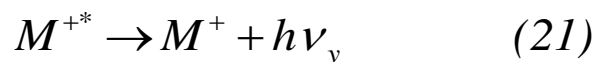
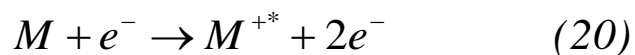
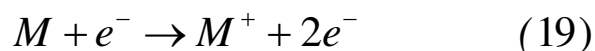


Proceso para el ión del metal (ecuaciones 17 y 18):



La excitación del ión por impacto de electrón, en ausencia de cualquier tipo de interacción Penning, será descrito por un proceso de tres etapas. Este mecanismo se iniciará por una ionización por impacto de electrón del átomo

del metal para producir el ión en estado fundamental (ecuación 19) o en una especie excitada (ecuación 20).



Si el ión en estado excitado se produce directamente de esta manera o por impacto de electrones (ecuación 17) su desexcitación radiactiva producirá un fotón (ecuación 21).

2.3 Componentes del espectrómetro de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP OES).^{3,4}

El espectrómetro de emisión óptica por plasma inducido consta de cuatro componentes principales (Figura 5):

- Sistema de introducción de muestras (*Bomba peristáltica, cámara de nebulización, nebulizador*)
- Fuente de emisión del ICP (*Plasma y Generador de radiofrecuencia*)
- Sistema óptico (*Policromador*)
- Detector y sistema de lectura

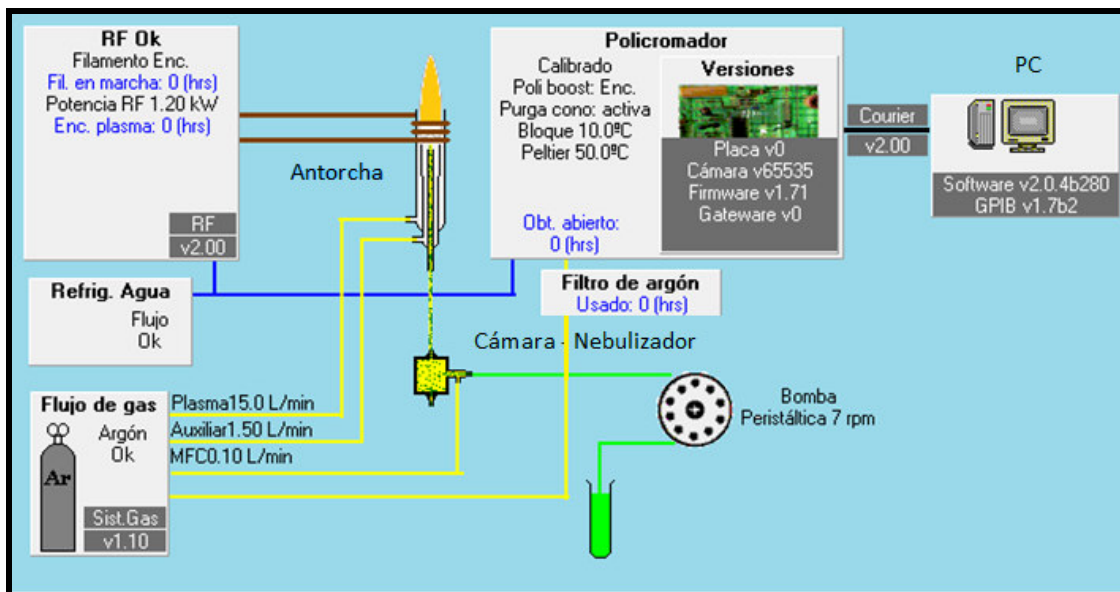


Figura 5: Componentes principales del ICP OES (Tomado del Software ICP Expert II de Agilent Technologies).

De acuerdo a la figura 5, una bomba peristáltica introduce la muestra líquida hacia el nebulizador, el cual genera un aerosol suspendido en argón. Este aerosol es transportado por una corriente de argón hacia el plasma para su desolvatación, vaporización, atomización y/o ionización y excitación de los analitos presentes en la muestra. Los átomos e iones excitados emiten radiaciones características, las cuales son dirigidas hacia el sistema óptico para su separación de acuerdo a sus longitudes de onda. Finalmente; estas radiaciones son transmitidas hacia el detector, el cual convierte la energía luminosa en corriente eléctrica, para su cuantificación.

2.3.1. Sistema de introducción de muestras.^{4-6,9}

La forma más común de transportar las muestras líquidas hasta el plasma es en forma de aerosol, el cual es generado por un nebulizador; sin embargo, también es posible el análisis directo de muestras sólidas y de gases. Las

técnicas de generación de hidruros y vapor frío también son aplicadas a la espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente.

Cuando el aerosol de la muestra ingresa al canal central del plasma experimentará los procesos de desolvatación, volatilización y atomización (Figura 6) a una temperatura entre 6 000 – 7 000 K por un período de pocos milisegundos.

La *desolvatación* es la evaporación del solvente de las gotas, obteniendo una suspensión de aerosol seco, es decir partículas desolvatadas. Durante el proceso de evaporación, las gotitas y partículas secas están rodeadas de una nube de vapor del solvente. Cuando el solvente se evapora, éste se encuentra cerca a su punto de ebullición, el cual se encuentra muy por debajo de la temperatura del plasma.

En la *volatilización* se produce la conversión del aerosol seco en un gas o un vapor. Las partículas del soluto tienen un amplio rango de puntos de ebullición, estos valores son comparables con las temperaturas alcanzadas dentro del plasma.

La *atomización* es la conversión de los analitos volatilizados en átomos en estado basal.

Una vez obtenidos los átomos en estado basal, se produce una ionización parcial; luego, estos átomos e iones son excitados. El periodo de tiempo para los tres primeros procesos está en el orden de milisegundos, mientras que los procesos de excitación e ionización son mucho más rápidos

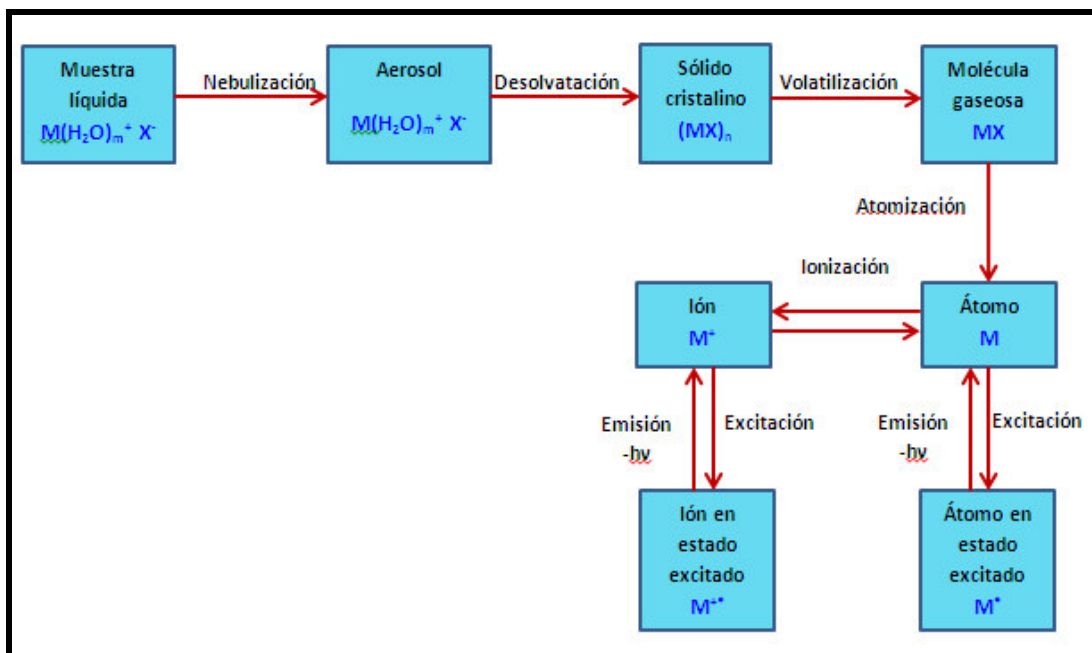


Figura 6: Procesos que experimenta el aerosol de la muestra cuando ingresa al plasma (Tomado de la ref. 3)

La cantidad de disolvente en el aerosol y el número de gotas grandes que no son desolvatadas completamente por plasma, pueden afectar la excitación e ionización.

Los efectos de la desolvatación y atomización del analito durante la emisión óptica son mostrados en la figura 7; en esta figura, el inicio de la desolvatación puede ser tomado desde el inicio de la intensidad del Hidrógeno. A medida que la gota está ingresando a la zona del plasma, ésta zona es enfriada por los procesos de desolvatación, disociación de las moléculas del agua, y por la excitación e ionización de sus productos (átomos de hidrógeno y oxígeno), en estas condiciones (flujo de gas de transporte: 0.18L/min) el tiempo de desolvatación fue aproximadamente 2 ms. La disminución de la intensidad de emisión de la línea de Ar se debe al enfriamiento de la zona del plasma donde ocurre la desolvatación, disociación, excitación e ionización.

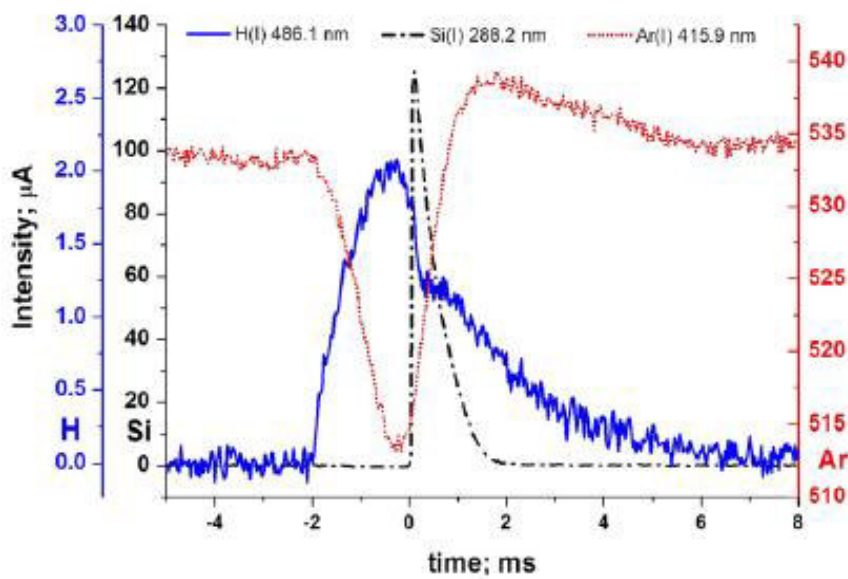


Figura 7: Intensidad de las líneas de Si 288nm, H 486 nm y Ar 416 nm, medidos simultáneamente después de inyectar gotitas de $52 \mu\text{m}$ de una solución de silicio. Se promedió la intensidad de 93 gotitas. El flujo del gas de transporte fue de $0.18\text{L}/\text{min}$. (Tomado de la ref. 9).

2.3.1.1 Generación del aerosol líquido

- **Necesidad de usar aerosoles.**¹⁰

Los aerosoles constituyen la forma más sencilla de introducir muestras líquidas en medios tales como llamas o plasmas.

Un aerosol líquido es un conjunto de gotas provenientes de una masa líquida suspendidas en una fase gaseosa cuyos diámetros abarcan un intervalo amplio.

Una de las características más importantes de los aerosoles es su elevada relación superficie-volumen. La importancia de esta propiedad radica en que cuanto mayor sea este cociente, más efectiva será la evaporación del disolvente facilitando la vaporización de la muestra.

Las funciones de un aerosol en espectrometría atómica son:

- Convertir la masa líquida en una forma que pueda ser convenientemente introducida en una célula de atomización de alta temperatura.
- Asegurar que la distribución de tamaño de gota sea lo suficientemente fina para que se produzca una rápida evaporación del disolvente en la célula de atomización
- Asegurar que el analito que queda una vez que se haya evaporado el disolvente, esté en partículas lo suficientemente pequeñas como para que produzca totalmente su vaporización en el corto espacio de tiempo que transcurre mientras éste pasa a través de la célula de atomización.

Para la producción de un aerosol a partir de una masa de líquido se requiere el aporte de una cantidad de energía. El proceso puede ser considerado como aquél en el que se crea una nueva superficie en contra

de la tensión superficial, la cual mantiene a los líquidos con una relación superficie-volumen mínima.

- **El aerosol ideal.**^{5,6,11}

Un sistema de introducción ideal debe proporcionar gotas finas con diámetros $\leq 10 \mu\text{m}$; gotas con diámetros cercanos a $25 \mu\text{m}$ nunca serán desolvatadas totalmente. Adicionalmente, éste mismo sistema, formado por un nebulizador estándar y una cámara de nebulización, suministrará aproximadamente $20 \mu\text{L}/\text{min}$ ($20 \text{ mg}/\text{min}$) de aerosol líquido hacia el plasma acompañado de un flujo de masa equivalente de vapor.

El modelo más apropiado para predecir el tamaño de gotas ha sido descrito por Gras et al. (ecuación 22)

$$D_{3,2} = 0.48d_l \left(\frac{\sigma_l}{\rho_g V^2 d_l} \right)^{0.5} \left(\frac{Q_l \rho_l}{Q_g \rho_g} \right)^{0.53} + 0.15d_l \left(\frac{\eta_l}{\sigma_l \rho_l d_l} \right)^{0.49} \left(\frac{Q_l \rho_l}{Q_g \rho_g} \right) \quad (22)$$

Donde:

d_l es el diámetro de salida del líquido (cm)

σ_l es la tensión superficial del líquido (dina/cm)

ρ_l y ρ_g son las densidades del líquido y gas, respectivamente (g/cm^3)

V es la diferencia en velocidad entre el líquido y gas (cm/s)

Q_l y Q_g son los caudales del líquido y gas, respectivamente (cm^3/s)

η_l es la viscosidad del líquido (poise)

Esta ecuación muestra que para producir un aerosol primario fino se requiere:

- ✓ Una alta proporción de gas - líquido (De acuerdo a la limitación del flujo del canal central del plasma)
- ✓ Un diámetro pequeño del canal del líquido (Sin embargo, este debe ser lo suficientemente grande para evitar un bloqueo)
- ✓ Una menor área de canal de flujo para maximizar V
- ✓ Baja viscosidad
- ✓ Baja tensión superficial
- ✓ Una alta densidad del gas (El argón es más eficiente que el He)

Los aerosoles finos producidos, considerando estos requerimientos, mejoran la eficiencia de transporte y límites de detección.

La figura 9 muestra las distribuciones de tamaño de gota del aerosol primario para algunos nebulizadores comunes.

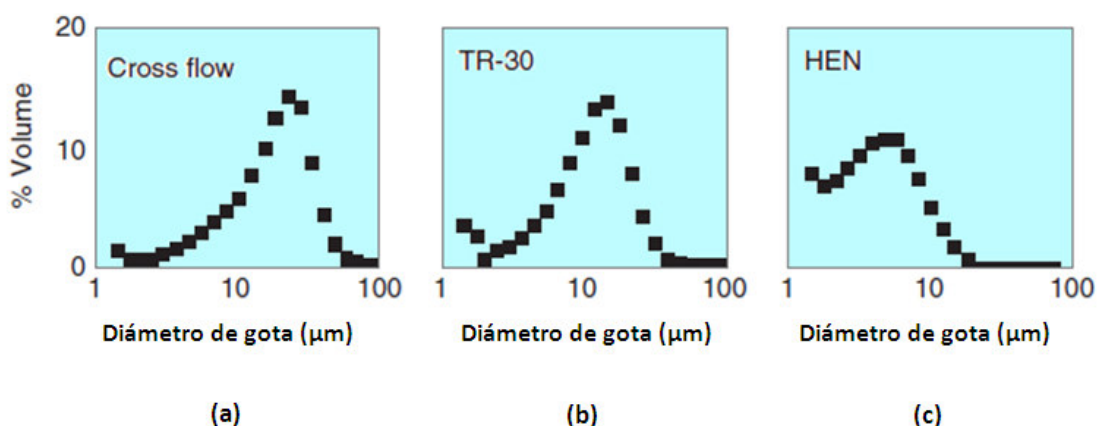


Figura 8: Diagrama de distribución de tamaño de partícula: (a) nebulizador de flujo cruzado, (b) Nebulizador concéntrico de flujo estándar y (c) Nebulizador concéntrico de micro flujo (Tomado de ref. 5)

- **Fenómenos de transporte en espectrometría atómica.**^{10,12,13,14}

Por el término “fenómenos de transporte” se entiende al conjunto de procesos que tienen lugar desde que la muestra es aspirada hasta que alcanza el plasma.

Los aerosoles pueden ser generados de diversas formas. La más ampliamente utilizada es la del tipo neumático, en la que el aerosol se forma por la interacción entre la corriente líquida de la disolución y una gaseosa a alta velocidad. Al aerosol que ha sido generado inicialmente se le denomina *aerosol primario*. Justo en el momento en que se forma el aerosol primario se empieza a producir la evaporación del disolvente. La intensidad de la evaporación dependerá de las características del disolvente, temperatura del medio, tamaño de las gotas, etc.

Inmediatamente después de la nebulización y paralelamente a la evaporación tiene lugar otro fenómeno por el cual se tiende a la formación de gotas mayores por fusión de gotas de menor tamaño, este proceso se denomina *coalescencia*.

Una vez generado el aerosol primario, éste ha de atravesar la cámara de nebulización. En este punto, existe una diferencia entre las técnicas de llama y plasma; en la técnica de llama las cámaras de nebulización suelen contener superficies de impacto para generar un *aerosol denominado secundario*, el cual es más fino que el primario. Sin embargo en la técnica de plasma no es común el uso de dichas superficies.

El aerosol secundario sufrirá una serie de transformaciones generadas por colisiones contra las paredes de la cámara, pérdidas gravitacionales, por turbulencias y centrifugacionales.

Después de todos estos procesos, el aerosol resultante se denomina *aerosol terciario* y es el que finalmente llega hacia el plasma. De sus características va a depender en gran medida la intensidad de la señal analítica.

Las figuras 9 y 10 muestran los procesos que el aerosol experimenta antes de alcanzar el plasma.

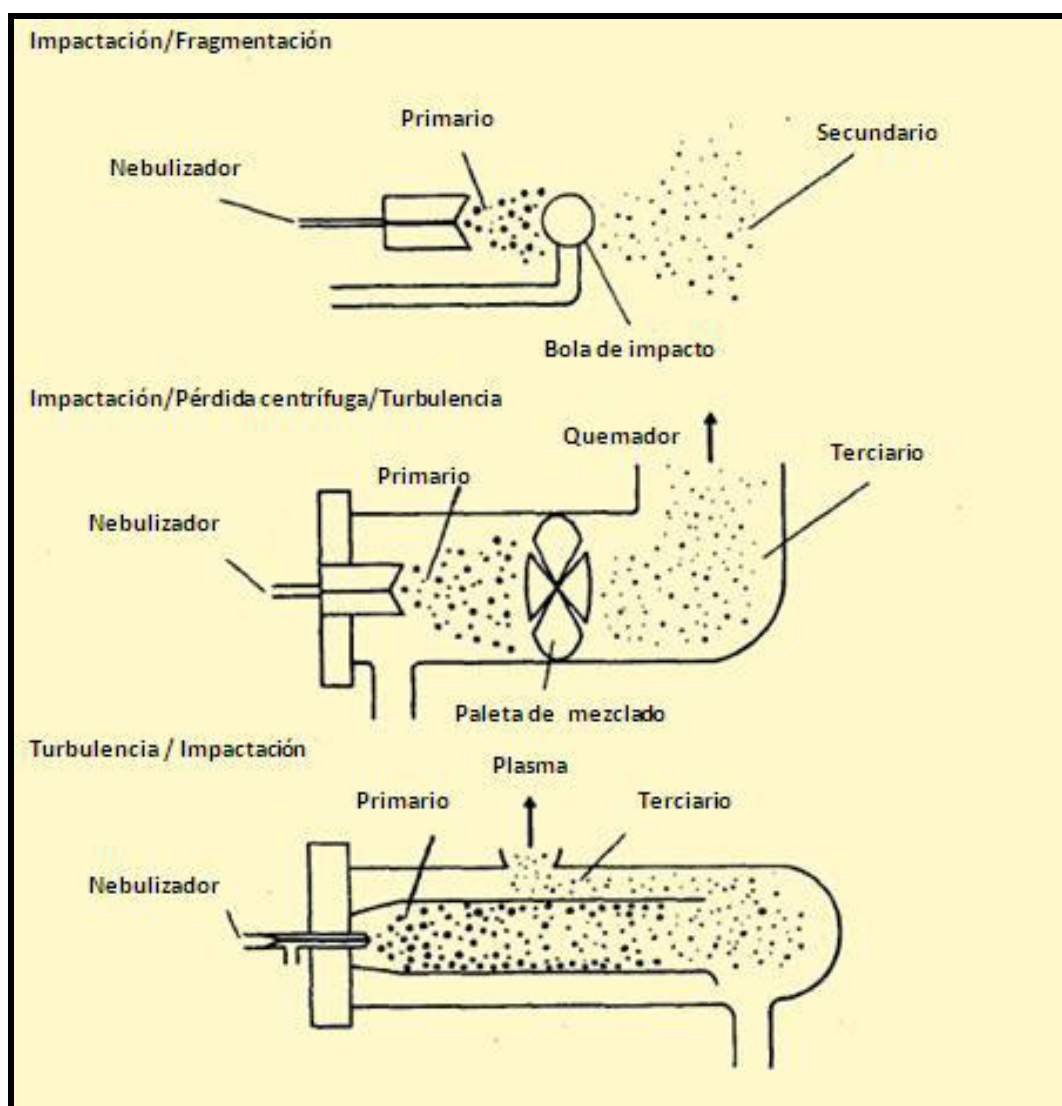


Figura 9: Proceso del aerosol antes de alcanzar el plasma (Tomado de ref. 10)

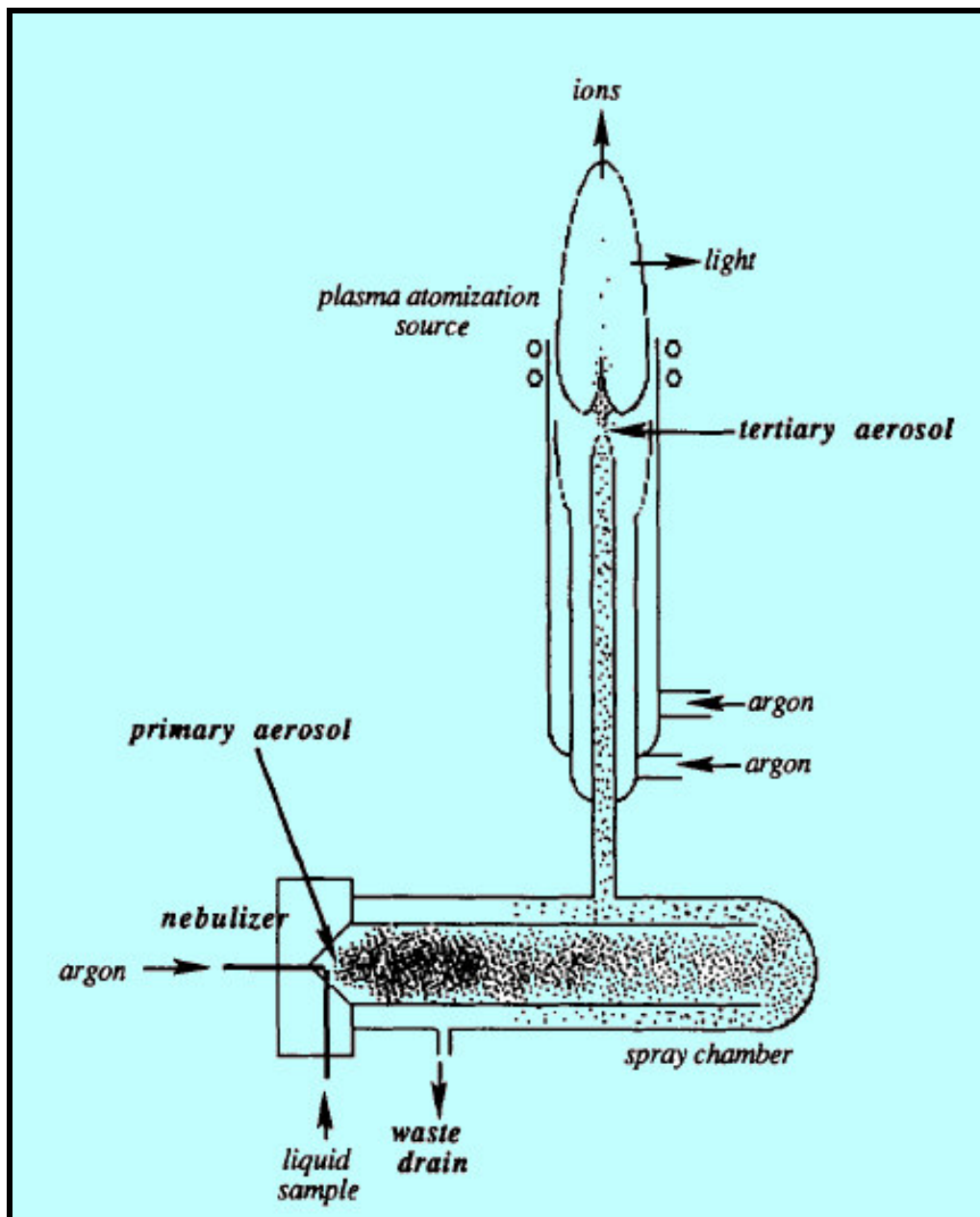


Figura 10: Aerosol típico en un sistema de introducción de muestras de ICP (Tomado de ref. 14)

2.3.1.2 Nebulizadores.^{10,14-16}

En la técnica de ICP, el sistema de introducción de muestras líquidas está constituido por un nebulizador, una cámara de nebulización y un sistema inyector de muestra.

La elección del tipo de nebulizador utilizado en ICP para el análisis de muestras líquidas es crítica. Esta técnica está condicionada por las características del aerosol generado por el nebulizador y por ende, por el sistema de introducción de muestras.

El tamaño de partícula es una característica importante del aerosol producido por cualquier fuente e indica la calidad del aerosol. Un aerosol ideal debe tener gotas con diámetros $<10 \mu\text{m}$ y ser monodisperso; es decir, las gotas deben tener diámetros idénticos.

Básicamente, el proceso de nebulización consiste en la transformación de un volumen de líquido en un conjunto de gotas suspendidas en un gas. Los mecanismos de nebulización se basan en la generación de una inestabilidad sobre la superficie del líquido. Para ello, se aporta una cierta cantidad de energía a la masa líquida, la cual es utilizada para vencer las fuerzas de cohesión del líquido (tensión superficial, viscosidad, etc.).

Dependiendo de la naturaleza y tipo de energía que se utiliza para generar la inestabilidad, hay diferentes mecanismos de nebulización y, por tanto, diferentes tipos de nebulizadores (Tabla 1).

Tabla 1: Diferentes tipos de nebulizadores utilizados en espectrometría atómica (Tomados de ref. 15).

TIPO DE NEBULIZADOR	TIPO DE ENERGÍA	PROCEDENCIA DE LA ENERGÍA
Neumático	Cinética	Energía cinética procedente de una corriente gaseosa (aire o argón) a elevada velocidad.
Térmico	Calor	Energía cinética procedente del vapor del disolvente de la disolución a nebulizar (calentamiento térmico de una corriente líquida seguido de la expansión adiabática del vapor generado).
Hidráulico	Hidráulica	Energía cinética de la vena líquida la cual es obligada a pasar por un orificio.
Ultrasónico	Ultrasonidos	Energía ultrasónica de un transductor piezoeléctrico que vibra a frecuencias en la región de los ultrasonidos.
Electrostático (Electrospray)	Electrostática	Diferencia de potencial aplicada entre un capilar metálico a través del cual se bombea la muestra líquida y un electrodo.
Rotatorio	Centrífuga	Superficie horizontal o cóncava capaz de girar a frecuencias elevadas.

Los nebulizadores más utilizados para la introducción de muestras líquidas en las técnicas basadas en ICP son los nebulizadores neumáticos debido, fundamentalmente, a su fácil manejo, robustez y bajo costo. Otro sistema también utilizado es el nebulizador ultrasónico. El resto de nebulizadores se

han utilizado en menor grado y, en ocasiones, en aplicaciones muy concretas.

- **Nebulizadores neumáticos**^{6,10,11,14-16}

Los nebulizadores neumáticos son aquellos en los que el aerosol se produce como consecuencia de la interacción entre una corriente líquida y otra gaseosa a alta velocidad. La corriente gaseosa transfiere a la líquida parte de su energía cinética, empleándose ésta en la generación de una mayor superficie líquida mediante la formación de gotas (aerosol).

Los estudios fotográficos realizados para gotas del orden del milímetro de diámetro muestran que cuando una corriente líquida interacciona con una gaseosa a elevada velocidad en un nebulizador, se produce la formación de ligamentos. Estos ligamentos llegan a ser inestables moviéndose en uno y otro sentido muy rápidamente, dando lugar a la fragmentación del líquido en gotas. En la figura 11 se muestra el proceso de formación del aerosol en base al modelo de la oscilación de ligamentos.

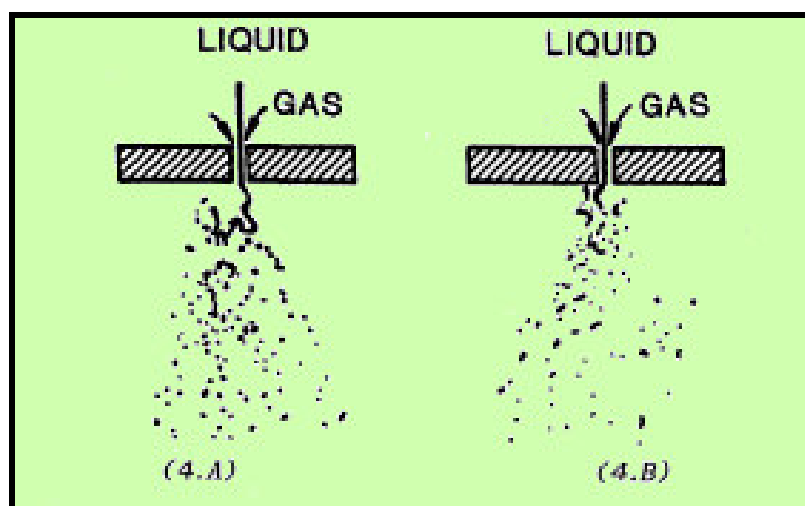


Figura 11: Mecanismo de formación del aerosol por oscilación de ligamentos. (4.A) a una velocidad del gas de 30 m/s; (4.B) a una velocidad del gas de 60 m/s (Tomado de la referencia 10).

En base a resultados experimentales se ha supuesto que la formación del aerosol tiene lugar mediante un laminado de la corriente líquida, produciéndose ligamentos a partir de las inestabilidades creadas sobre la superficie del líquido por efecto del gas de nebulización. En la figura 12 se muestra un esquema de este mecanismo para el caso en el que la interacción entre la corriente líquida y gaseosa tenga lugar de forma concéntrica.

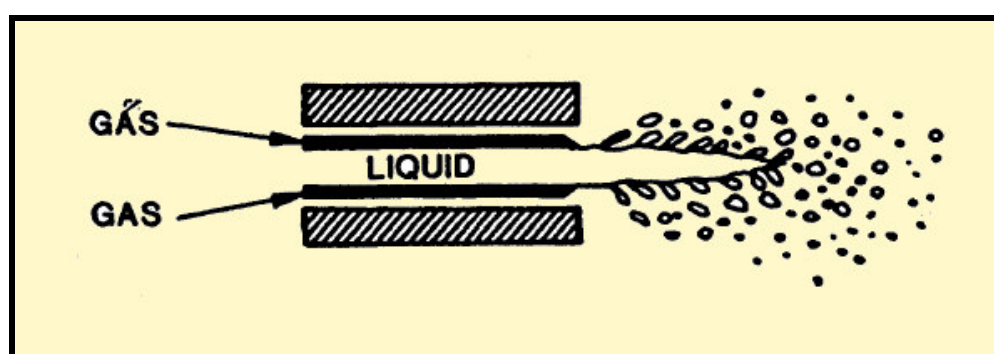


Figura 12: Modelo de generación de aerosol mediante laminado de superficie líquida en la configuración concéntrica (Tomado de la ref. 10)

Los nebulizadores neumáticos comunes generan un aerosol poli-disperso con un rango amplio de tamaño de gotas que van desde submicras hasta decenas de micras o incluso cientos de micras (diámetro). Estos nebulizadores tienen una eficiencia de transporte (% de muestra introducida inicialmente que alcanza el plasma) de 1.5-2%.

Los aerosoles para ICP OES e ICP MS son generados neumáticamente de acuerdo las diferentes interacciones geométricas gas-líquido. De acuerdo a esto, hay muchos nebulizadores neumáticos que han sido desarrollados. Algunos diseños de nebulizadores neumáticos que han sido descritos ampliamente son:

- ✓ Nebulizador concéntrico, fabricando en vidrio u otros materiales alternativos
- ✓ Nebulizador de flujo cruzado, que pueden ser diseñadas con punta fija o ajustable
- ✓ Nebulizador de surco en V (Nebulizador de altos sólidos), estos nebulizadores permiten trabajar soluciones con altos contenidos de sales.
 - ❖ Nebulizador de paso paralelo
 - ❖ Nebulizador de alta presión.

La figura 13 muestra esquemas simplificados de los nebulizadores neumáticos más utilizados en ICP OES.

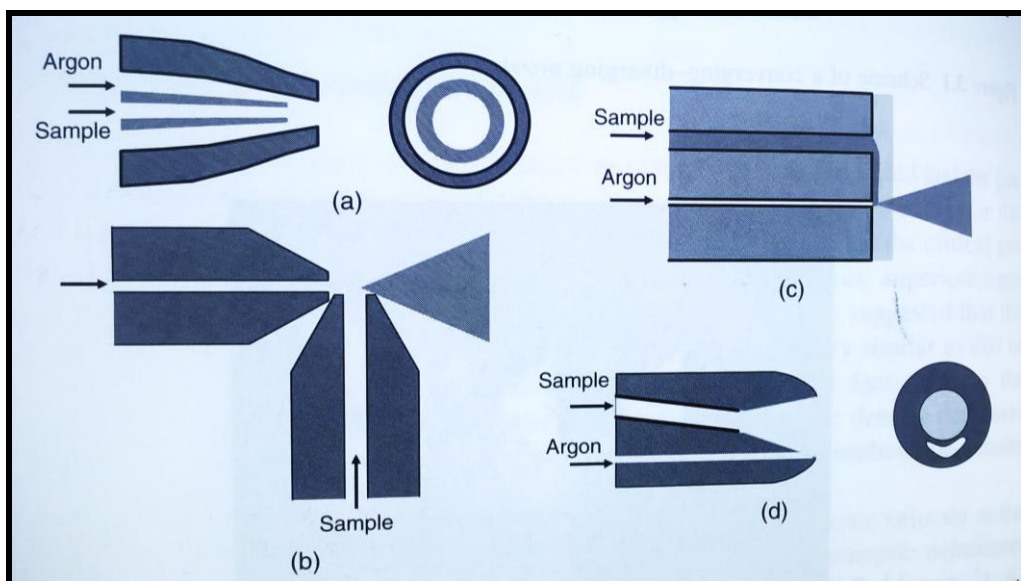


Figura 13: Principios geométricos en la generación de aerosol de los nebulizadores neumáticos más utilizados. (a) Nebulizador concéntrico; (b) nebulizador de flujo Cruzado; (c) Nebulizador de altos sólidos; (d) nebulizador de paso paralelo (Tomado de la ref. 6)

En el diseño del *nebulizador concéntrico* (Figura 13.a) el gas causa una ruptura en la zona más externa del líquido, el cual fluye por un capilar concéntrico a la conducción de la corriente gaseosa. Las gotas son separadas tangencialmente de la superficie del líquido. La geometría de dicha interacción es anular. La figura 14 muestra los nebulizadores concéntricos fabricados por Glass Expansion. Estos diseños, fabricados en vidrio borosilicato, presentan una tolerancia a sólidos disueltos totales (TDS) hasta 20%, tolerancia a partículas hasta 75 μm y caudal estándar disponible de 0.4mL/min hasta 2mL/min.



Figura 14: Nebulizador SeaSpray de Glass Expansion (Tomado de la ref.17)

En el caso del *nebulizador de flujo cruzado* (Figura 13.b) la interacción entre las corrientes líquida y gaseosa es perpendicular. El capilar que transporta la muestra líquida se coloca verticalmente y el capilar que transporta el gas horizontalmente. Este diseño permite que el flujo del líquido impacte contra la corriente del gas de alta velocidad y las gotas sean liberadas perpendicularmente a la dirección del flujo de líquido.

En este diseño, la interacción entre las corrientes líquidas y gaseosa es menos efectiva en los nebulizadores de flujo cruzado que en los nebulizadores concéntricos, lo cual hace que se obtengan aerosoles más gruesos y den lugar a menores eficiencias de transporte (aproximadamente 2%).

La figura 15 muestra el nebulizador de flujo de cruzado PFA fabricado por Savillex. Este diseño permite obtener un caudal de 400 $\mu\text{l}/\text{min}$ para ICP MS y de 1 000 $\mu\text{l}/\text{min}$ para ICP-OES. El diámetro del orificio de la muestra es de 0.5mm y 0.76 mm, para caudales de 400 y 1 000 $\mu\text{l}/\text{min}$ respectivamente. Este diseño es sólo compatible con cámaras de nebulización tipo Scott.



Figura 15: Nebulizador de flujo cruzado PFA de Savillex. El orificio de gas del nebulizador y el orificio de la muestra están posicionados en 90° (Tomado de la ref. 18)

El *Nebulizador de surco en V* (Nebulizador de altos sólidos - Figura 13.c). Está formado por un bloque de plástico en el que se ha practicado un surco en forma de V, con una cierta inclinación y dos perforaciones. La disolución sale por el orificio superior y por gravedad resbala por el fondo del surco inclinado hasta alcanzar el orificio inferior de salida del gas. Esta interacción genera el aerosol.

La figura 16 muestra el nebulizador cerámico VeeSpray fabricado por Glass Expansion. Este diseño presenta una tolerancia a sólidos disueltos totales (TDS) hasta 30%, tolerancia a partículas hasta 300 μm y caudal estándar disponible de 0.6mL/min hasta 3mL/min. El caudal de mejor desempeño está entre 1.5 -2.5 mL/min



Figura 16: Nebulizador cerámico VeeSpray de Glass Expansion, (Tomado de ref. 19)

Nebulizador de paso paralelo (Figura 13.d), el mecanismo de generación del aerosol, es en parte como un nebulizador concéntrico, aunque hay algunas modificaciones recientes con un cambio ligero en la geometría de interacción gas-líquido. Su diseño se basa en dos conductos paralelos y juntos a través de los cuales se suministran la muestra líquida y la corriente gaseosa hasta la punta del nebulizador donde se produce la interacción de ambas corrientes y la generación del aerosol.

En la figura 17 se muestra el nebulizador Mira Mist de teflón fabricado por Burgener. Este diseño permite trabajar con caudales entre 0.2 mL/min a 2.5 mL/min y manejar altos niveles de partículas en la muestra. El capilar de ingreso de muestra tiene un diámetro interno de 500 μm .



Figura 17: Nebulizador Mira Mist de teflón fabricado por Burgener (Tomado de ref. 20)

La figura 18 compara el diseño del nebulizador de flujo paralelo Mira Mist y el nebulizador concéntrico.

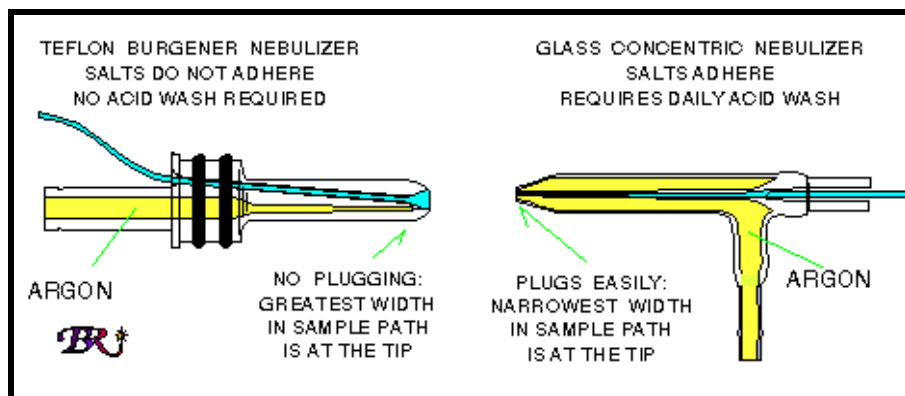


Figura 18: Diseño del nebulizador de flujo paralelo y concéntrico

- **Nebulizador ultrasónico** ^{5,10,15,21,22}

Un nebulizador ultrasónico (Ultrasonic nebulizer, USN) utiliza ondas de ultrasonido para la generación del aerosol, en lugar de un flujo de gas (Nebulizador neumático). En este nebulizador, un generador de ultrasonido impulsa un transductor piezoeléctrico a una frecuencia entre 200 kHz y 10 MHz. Las ondas son generadas normalmente en la superficie del cristal piezoeléctrico.

El aerosol se genera por efecto de la transferencia de la energía acústica a la muestra líquida a través del transductor piezoeléctrico que vibra a su frecuencia característica. Cuando la disolución entra en contacto con el transductor se generan ondas longitudinales en el interior de la misma, que crecen en dirección perpendicular a la superficie de la muestra generando ondas capilares en la superficie del líquido.

La longitud de onda de las ondas superficiales viene dada por la ecuación 23:

$$\lambda = \left(\frac{8\pi\sigma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \quad (23)$$

Siendo λ la longitud de onda de las ondas capilares, σ la tensión superficial de la muestra, ρ densidad del líquido, y f frecuencia ultrasónica.

Las crestas de las ondas tienen amplitud suficiente para que se produzcan inestabilidades, generándose a partir de ella el aerosol, el cual es transportado por una corriente auxiliar de gas argón. El diámetro de gota promedio puede ser obtenido de la ecuación 24:

$$D = 0.34\lambda \quad (24)$$

Como se puede observar en las ecuaciones (23) y (24), el diámetro medio depende de las propiedades del líquido y de la frecuencia de vibración.

A una frecuencia de 1.35 MHz (parámetro para el transductor piezoeléctrico) el diámetro medio de las gotas obtenidas por el nebulizador ultrasónico es aproximadamente 5 μm .

A diferencia de los nebulizadores neumáticos, los nebulizadores ultrasónicos pueden generar aerosoles con tamaños de gotas más uniformes y pequeñas. Este tamaño de partícula permite una alta eficiencia de transporte y por ende, permitirá que una mayor fracción del aerosol inicial alcance el plasma.

La eficiencia de transporte (% de muestra introducida inicialmente que alcanza el plasma) de un nebulizador ultrasónico es de 10-20% en

comparación con los nebulizadores neumáticos que alcanzan una eficiencia de transporte sólo de 1-2%.

La figura 19 muestra los posibles mecanismos para la formación del aerosol al utilizar el nebulizador ultrasónico.

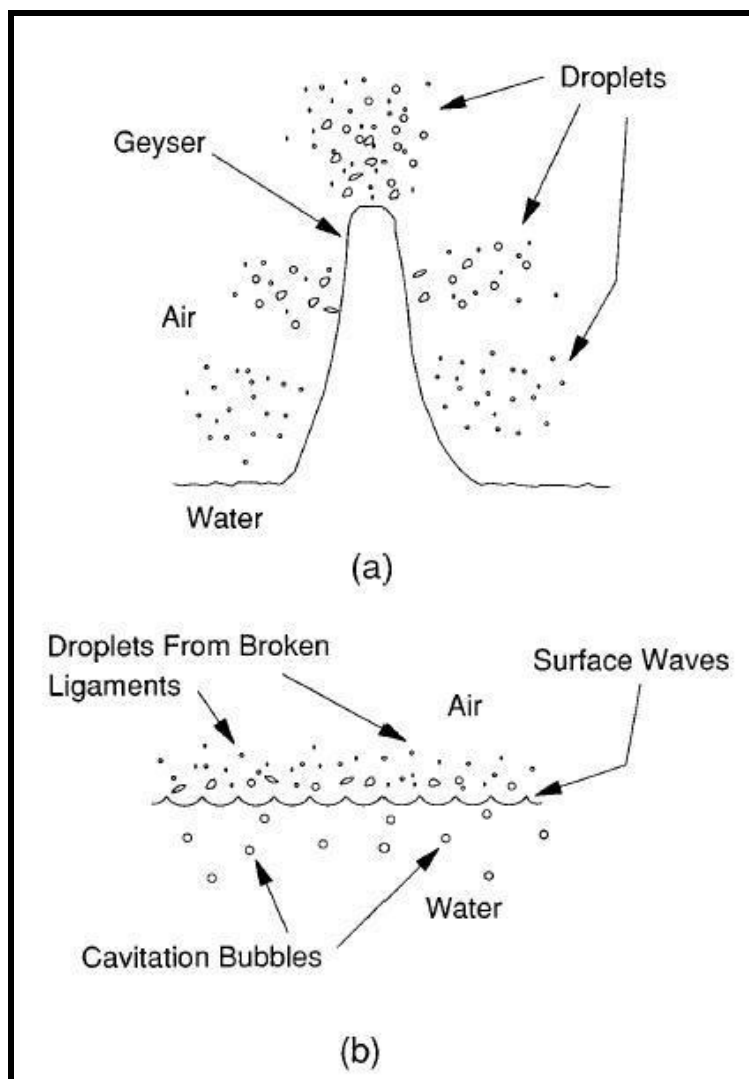


Figura 19: Procesos posibles de formación de aerosol: (a) Efecto geiser; (b) Fenómeno de cavitación (Tomado de ref. 21)

Las figuras 20 y 21 muestran un nebulizador ultrasónico y el aerosol obtenido por el mismo. (Fabricado por Teledyne CETAC Technologies).



Figura 20: Nebulizador ultrasónico (Tomado de la ref.23)



Figura 21: Aerosol obtenido por un nebulizador ultrasónico (Tomado de la ref.23)

La eficiencia de transporte del aerosol generado por un USN es mayor que un nebulizador neumático, esto genera una mayor carga de disolvente en el plasma, el cual puede ser enfriado o apagado por la elevada carga de disolvente. Esto hace imprescindible el uso de un sistema de desolvatación. La desolvatación se consigue calentando el aerosol para evaporar el disolvente del aerosol. El vapor resultante y las partículas secas se pasan a través de un condensador para eliminar la mayor cantidad de disolvente. Un sistema de drenaje integrado remueve el solvente condensado y cualquier exceso de muestra líquida.

Después de pasar por el condensador, las partículas secas del aerosol son arrastradas por el gas del nebulizador hacia el plasma.

La figura 22 muestra un esquema del nebulizador ultrasónico con un sistema de desolvatación fabricado por Teledyne CETAC Technologies.

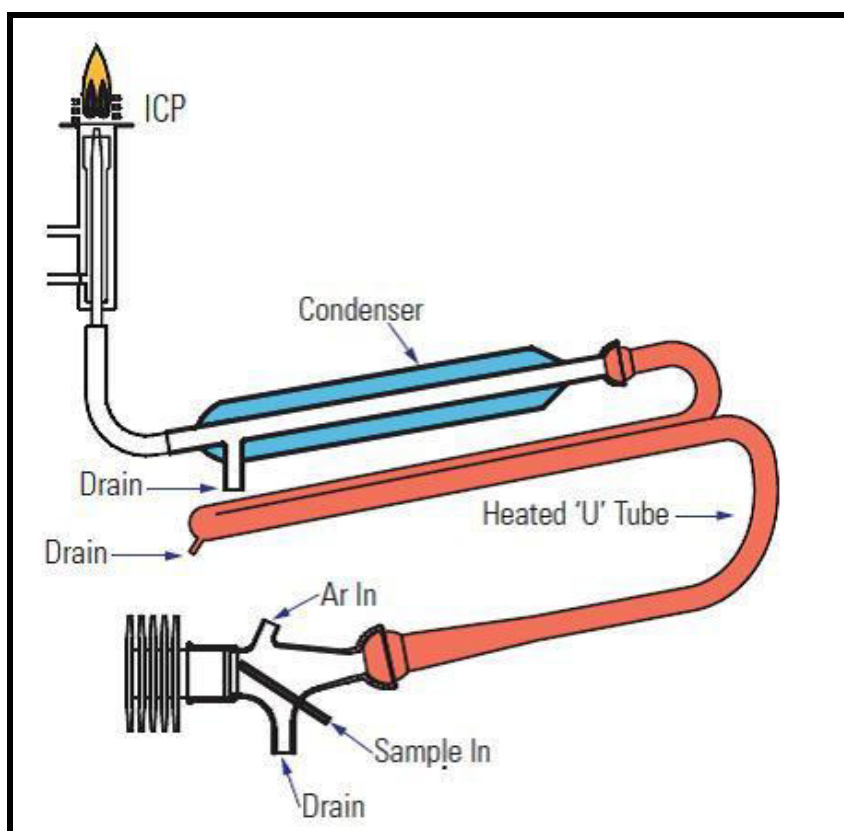


Figura 22: Esquema de un nebulizador ultrasónico con un sistema de desolvatación (tomado de la ref. 23).

2.3.1.3 Cámaras de nebulización^{6,15,26,27}

Generalmente, la mayoría de los nebulizadores producen aerosoles primarios con una amplia distribución de tamaños de gotas (aerosoles polidispersos) con diámetros desde sub micras ($< 1\mu\text{m}$) hasta $100\mu\text{m}$ o superiores. Por ello, después del nebulizador, el siguiente dispositivo en un sistema de introducción de muestras líquidas es la cámara de nebulización, cuya principal función es actuar como un “filtro” adecuando las características del aerosol generado por un nebulizador a los requerimientos de la fuente de atomización.

Una cámara de nebulización ideal debería remover todas las gotas $> 10\mu\text{m}$, debido a que estas gotas no podrán ser vaporizadas completamente debido al tiempo de residencia corto en el plasma; adicionalmente las gotas más finas deberían salir de la cámara sin pérdida alguna. Para los análisis por ICP OES, se requiere gotas con diámetros $< 10\mu\text{m}$, porque sólo estas gotas pequeñas podrán ser completamente vaporizadas y por ende ionizadas durante el tiempo de residencia corto en el plasma.

La cámara de nebulización se encarga de eliminar las gotas de mayor tamaño e igualar las velocidades de las gotas a la del gas portador eliminando las gotas con velocidades elevadas y haciendo el flujo lo más laminar posible. El aerosol que emerge de la cámara de nebulización, y es transportado al plasma a través del tubo inyector recibe el nombre de aerosol terciario.

Cuando el aerosol atraviesa las cámaras de nebulización utilizadas comúnmente en las técnicas de plasma, se pueden perder hasta un 98-99% de la muestra nebulizada.

Las cámaras de nebulización más utilizadas en espectrometría de plasma son:

- **Cámara de nebulización de doble paso**^{15,16}

La cámara de nebulización de doble paso, paso inverso o tipo Scott está formada por dos tubos concéntricos de los cuales el exterior está cerrado en su parte final. Sin embargo, el tubo interno tiene su parte final abierta lo que permite separar los dos flujos del aerosol que circulan en sentido opuesto, reduciendo las turbulencias y evitando la condensación del aerosol en el nebulizador. El aerosol debe recorrer el tubo interno, hacer un giro de 180° y recorrer aproximadamente la misma distancia en sentido inverso para ser finalmente introducido en la base del plasma.

La figura 22 muestra una cámara de nebulización de doble paso de cuarzo, fabricada por Meinhard.



Figura 23: Cámara de nebulización de doble paso (tomado de la ref. 24).

En esta cámara, las gotas de mayor diámetro serán eliminadas en primer lugar por impactos contra las paredes del tubo interior y posteriormente por impactos inerciales contra la pared final de la cámara de nebulización. Sólo las gotas de menor inercia, suficientemente pequeñas y con una velocidad adecuada, serán capaces de seguir las trayectorias del gas y realizar el giro de 180° requerido. El recorrido del aerosol a través de esta cámara es más

largo, hecho que favorece el proceso de evaporación del disolvente. Al mismo tiempo, cuanto mayor es el tiempo que permanece el aerosol en la cámara de nebulización también serán mayores las pérdidas por gravedad.

Estudios recientes han simulado el transporte del aerosol en cámaras de nebulización de doble paso. La cantidad de muestra (nebulizada) depositada en diferentes áreas es presentada en la figura 23. El 89.4% de la muestra introducida fue depositada en la superficie del tubo interno y sólo 5.6% fue depositado en el tubo externo. El 1.9% del aerosol fue depositado en la superficie del nebulizador y sólo el 0.1% fue depositado en la zona cercana a la punta del nebulizador. La cantidad de muestra retenida en el domo (cúpula) fue sólo de 2.0%. Finalmente, sólo el 1% de la muestra inicial logra salir de la cámara y es transportada hacia el ICP. Este valor puede ser comparado con el valor de 1.9% hallado experimentalmente para la eficiencia de transporte.

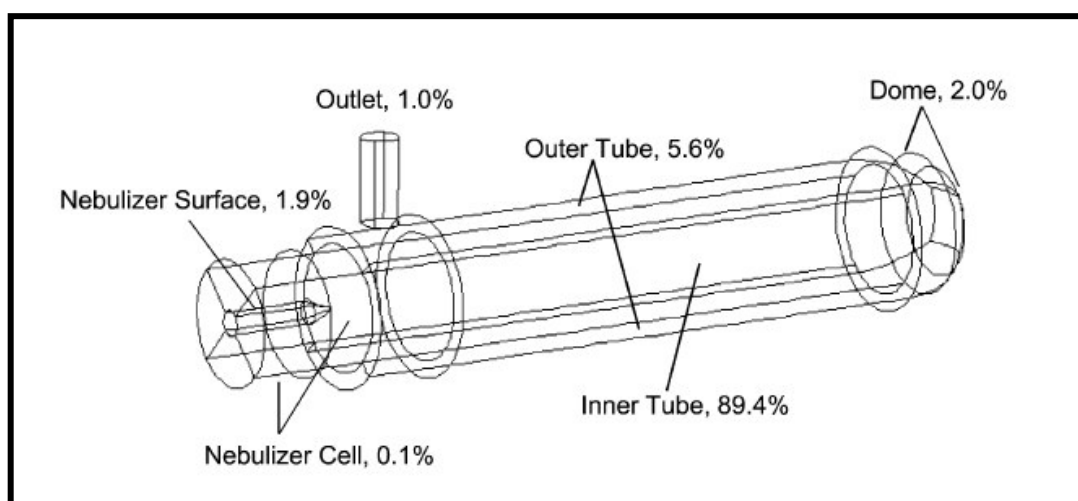


Figura 24: Cantidades de aerosol depositado en diferentes áreas y cantidad del aerosol que sale de la cámara de nebulización de doble paso (Tomado de ref. 26)

- **Cámara de nebulización de paso simple**¹⁵

La cámara de nebulización de paso simple consiste en una conducción horizontal con forma cilíndrica o cónica a través de la cual se hace pasar el aerosol.

En las cámaras de paso simple la trayectoria del aerosol es mucho menos tortuosa que en las cámaras de doble paso. Las colisiones de las gotas contra las paredes internas de la cámara y la gravedad son las principales causas de pérdida de aerosol. El resultado, es un transporte de gotas de mayor tamaño al plasma, lo cual puede conducir a un aumento de la señal analítica pero también a una degradación de la estabilidad de la señal y al deterioro de las características térmicas del plasma como consecuencia de una excesiva carga de disolvente. Por ello se recomienda utilizar este tipo de cámara acoplada a micro nebulizadores o nebulizadores que no necesiten un “filtrado” importante del aerosol (por ejemplo que generen aerosoles muy finos).

La figura 25 muestra una cámara de nebulización de paso simple fabricado de vidrio y con un volumen interno de 30 mL.



Figura 25: Cámara de nebulización de paso simple (Tomado de ref. 15)

Cuando se trabaja con nebulizadores convencionales, es necesario la introducción de una superficie de impacto para que las características del aerosol terciario sean lo suficientemente pequeñas y adecuadas para el análisis por plasma inducido.

La figura 26 muestra una cámara de nebulización de paso simple con bola de impacto, fabricado en vidrio y de 28 mL de volumen interno



Figura 26: Cámara de nebulización de paso simple con bola de impacto (Tomado de ref. 15)

- **Cámara de nebulización ciclónica**^{15,27}

En las cámaras ciclónicas, el aerosol se introduce de forma tangencial a la pared de la misma y en su interior adquiere una trayectoria circular descendente. Este movimiento produce una fuerza centrífuga la cual actúa sobre las gotas y tiende a expulsarlas hacia las paredes internas de la cámara. Cuando el aerosol alcanza la base inferior de la cámara, cambia su dirección, iniciando un espiral ascendente concéntrico hasta que las gotas alcancen la salida de la cámara que conecta con el inyector de la cámara.

Las figuras 27 y 28 muestran cámaras de nebulización ciclónicas de vidrio, fabricados por Glass Expansion.

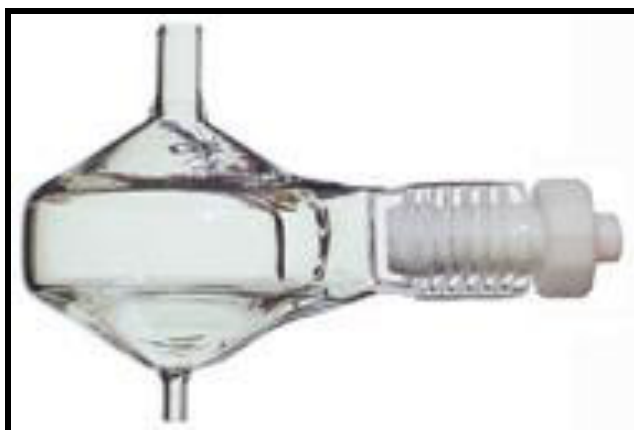


Figura 27: Cámara de nebulización ciclónica de vidrio, volumen 50 mL (Tomado de ref. 25)



Figura 28: Cámara de nebulización ciclónica de vidrio con tubo central, volumen 50 mL (Tomado de ref. 25)

En esta última cámara, el tubo central situado en el interior de la cámara actúa como un segundo separador de gotas gruesas y el resultado final es una reducción del tamaño de gota medio del aerosol y de la carga de disolvente que llega al plasma, como consecuencia también se reduce el transporte de analito y sensibilidad.

Estudios recientes han simulado el transporte del aerosol en cámaras de nebulización ciclónicas. La figura 29 muestra la cantidad de muestra depositada en diferentes áreas de la cámara ciclónica. La mayor proporción de la muestra (36.3%) es atrapada en la superficie de impacto, el cual está ubicado en la parte frontal del nebulizador. El 17.3% de la muestra original fue depositada en las tres cuartas partes del anillo de la cámara. Esto significa que más de la mitad de la muestra (53.6%) se pierde en la superficie curvada entre la parte superior e inferior de la cámara. Una proporción relativamente grande fue depositada en la parte inferior de la cámara (29.5%), mientras que en la parte superior se encontró solo un 14.9%. Finalmente, sólo el 2.0% del aerosol generado, sale de la cámara de nebulización a través de la zona de salida. Este valor (eficiencia de transporte) se refiere al rendimiento del aerosol, el cual es usualmente obtenido cuando se emplea un nebulizador estándar en conjunto con una cámara de nebulización ciclónica. Experimentalmente se determinó un 2.4% de eficiencia de transporte en este sistema.

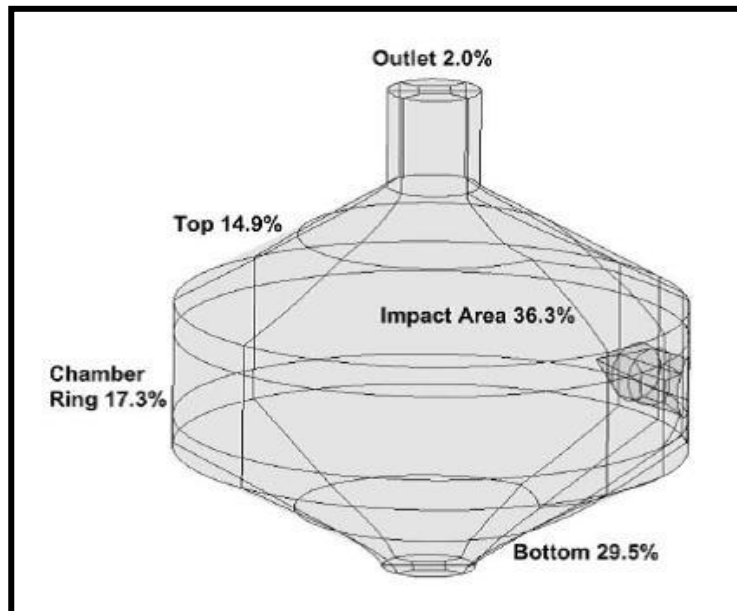


Figura 29: Cantidades de aerosol depositado en diferentes áreas y cantidad del aerosol que sale de la cámara de nebulización ciclónica (Tomado de ref. 27)

2.3.2. Fuente de emisión del ICP

2.3.2.1 Antorchas^{3,5,28,29}

Las antorchas están formadas por tres tubos concéntricos, este diseño permite el ingreso del gas argón para formar el plasma y la inyección del aerosol de la muestra. La separación estrecha entre los tubos externos permite que el gas salga a una velocidad alta. Este diseño también permite una circulación del gas en forma de espiral, a medida que avanza fuera de la antorcha.

La figura 30 muestra un esquema de una antorcha estándar utilizado en ICP OES.

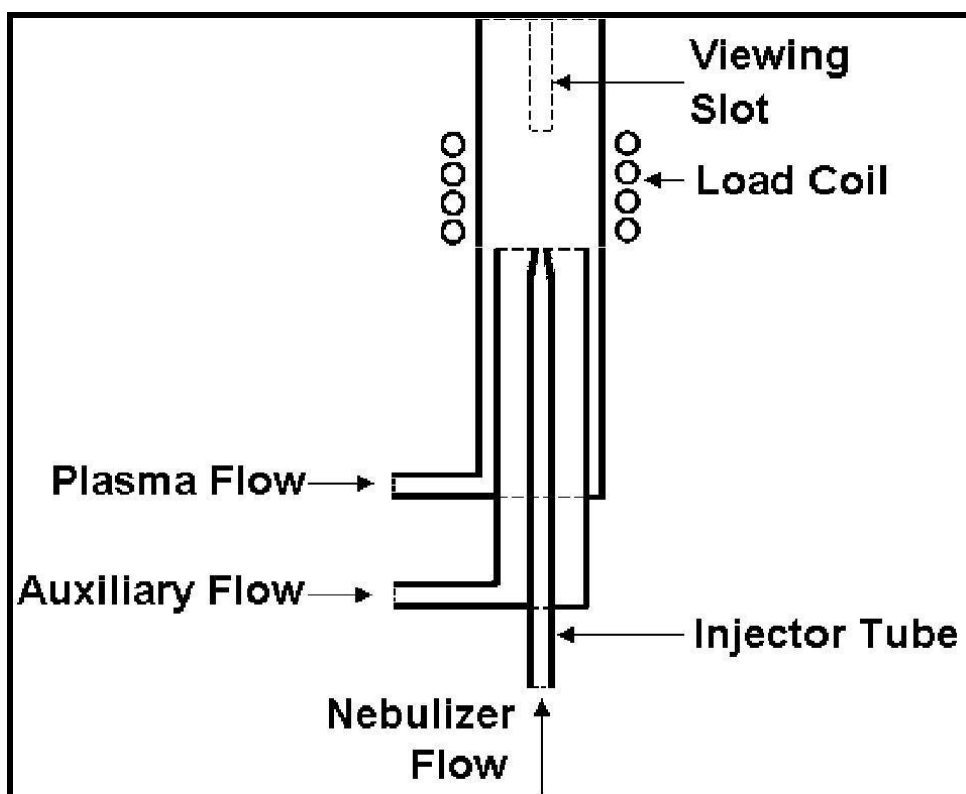


Figura 30: Esquema de una antorcha utilizada en ICP OES (Tomado de ref. 3)

En este diseño, el gas que circula entre los tubos más externos, es denominado “flujo de gas refrigerante”, “flujo de gas plasma” o más recientemente “flujo de gas externo”. Este gas es utilizado para mantener fría la pared de cuarzo de la antorcha y también para formar el plasma. Dependiendo del fabricante y en operaciones estándar de análisis, el rango del flujo de gas externo puede estar entre 11 – 15 L/min.

El gas que circula entre el segundo tubo y el tubo inyector es denominado “flujo de gas auxiliar” o “flujo de gas intermedio”. Bajo condiciones de operación estándar, el rango de flujo de gas intermedio está entre 0.5 - 2 L/min. La función de este gas es levantar el plasma, esto permite alejar la base del plasma de los extremos de los tubos auxiliares e inyector, evitando de esta manera que estos tubos se fundan.

El flujo de gas que transporta el aerosol de la muestra hacia el plasma, es inyectada a través del tubo central o “inyector”. Bajo condiciones de operación estándar y dependiendo del tipo de nebulizador, el rango de este flujo de gas es de 0.5 -1.5 L/min, este flujo de gas que es utilizado también para la nebulización, puede penetrar y hacer un agujero en el plasma. Debido a que este flujo de gas transporta la muestra hacia el plasma, es denominado “flujo de gas muestra”, “flujo de gas de nebulizador” o más recientemente “flujo de gas interno”.

Las figuras 31 y 32 muestran antorchas de cuarzo para ICP OES marca VARIAN modelos SERIES 700 (Fabricante Meinhard).



Figura 31: Antorcha de cuarzo para ICP OES VARIAN vista Radial (Tomado de ref. 30)

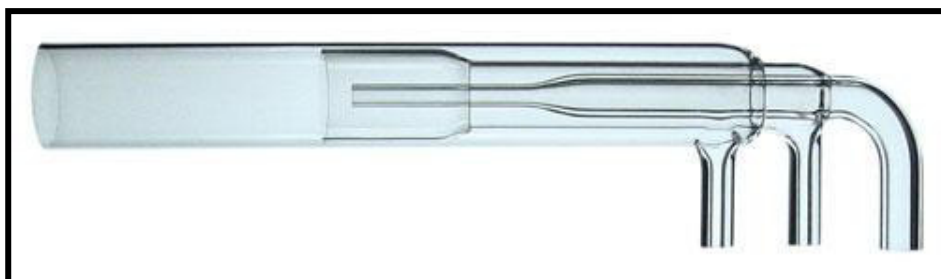


Figura 32: Antorcha de cuarzo para ICP OES VARIAN vista Axial (Tomado de ref. 30)

2.3.2.2 Generador de radiofrecuencia^{4,5,31}

El generador de radiofrecuencia es un dispositivo que es utilizado para suministrar la energía requerida para generar y mantener el plasma. La frecuencia de funcionamiento son generalmente de 27.12MHz o 40.68MHz y la potencia requerida oscila entre 600 a 1 800 W. La potencia aplicada depende del tipo de matriz analizado (muestra), dimensiones de la antorcha, etc.

Aunque muchos generadores tienen la capacidad de alcanzar una potencia hasta de 2 000W; generalmente la potencia de operación requerida para los análisis en muestras acuosas está en el rango de 950 – 1 400W. La potencia es transferida hacia el gas argón a través de una bobina de inducción (fabricada generalmente de cobre) que rodea la parte superior de la antorcha. La corriente de alta frecuencia que fluye en la bobina de inducción genera un campo magnético cuyas líneas de fuerza siguen una trayectoria elíptica (figura 33). El campo magnético induce un campo eléctrico en la región de la bobina. Para formar el plasma, es necesario realizar una “siembra” de electrones a través de una descarga tesla. La bobina de inducción es enfriada con agua para disipar el exceso de calor.

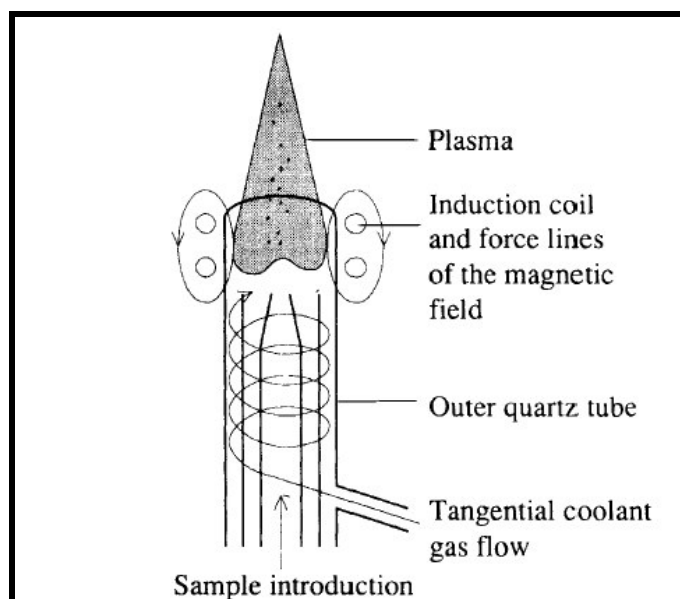


Figura 33: Diagrama del ICP (Tomado de ref. 4).

La figura 34 muestra las bobinas de inducción fabricadas por Glass Expansion.



Figura 34: Bobinas de inducción (Tomado de la ref. 32)

2.3.3. Sistema óptico^{1,4,5}

Una vez que el aerosol de la muestra alcanza el plasma, la radiación emitida por átomos e iones de la muestra, son separadas espectralmente por el sistema óptico, y sus longitudes de onda respectivas son medidas por uno o más detectores.

La separación espectral (dispersión) generalmente se realiza por gratings (redes) de difracción de acuerdo a la ecuación 25:

$$n\lambda = d (\text{sen}\alpha \pm \text{sen}\beta) \quad (25)$$

Donde n es el orden óptico, λ es la longitud de onda, d es la distancia entre 2 ranuras del grating de difracción, α es el ángulo de la radiación incidente y β es el ángulo de la radiación difractada.

Estos dispositivos de dispersión son incorporados dentro del sistema óptico llamado espectrómetro. La función del espectrómetro es aislar la longitud de onda de interés de la radiación emitida de la fuente del plasma. La gran mayoría de estas longitudes de onda se encuentran en la región 160-860 nm. Por lo tanto, un espectrómetro ideal debería tener la capacidad de determinar todas las longitudes de onda de esta región. La sensibilidad puede ser mejorada a longitudes de onda por debajo de 200 nm, purgando el espectrómetro con argón, nitrógeno o mediante el uso de una bomba de vacío. Esto ayuda a mejorar la sensibilidad en los elementos de As a 196.696 nm y 188.979 nm, de Al a 167.017 nm, entre otros.

Hasta antes de 1990, el método más utilizado para la dispersión de diferentes longitudes de onda fue mediante un grating de difracción “tradicional”, este dispositivo permitía focalizar sólo una longitud de onda en el detector en un momento determinado, necesitando rotar hacia un ángulo diferente para monitorear cualquier otra longitud de onda.

Después de 1990, el grating echelle (Figura 35) ha sido utilizado como un dispositivo de dispersión alternativo. Este dispositivo permite monitorear diferentes longitudes de onda de manera simultánea.

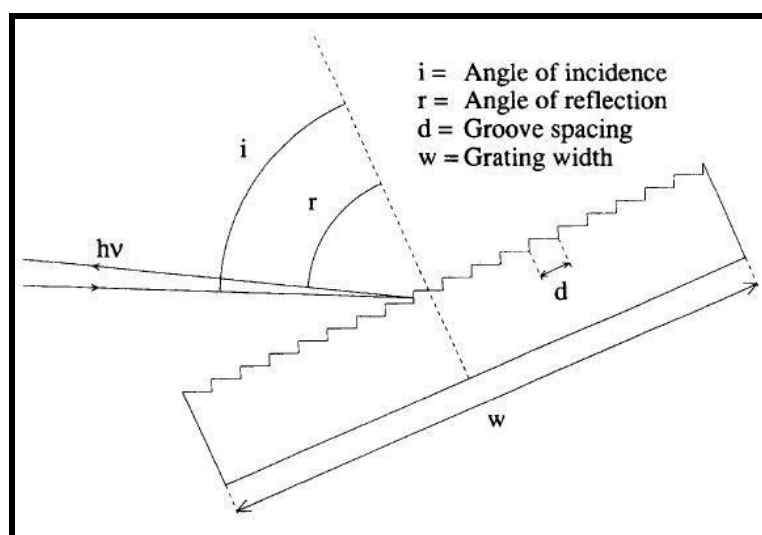


Figura 35: Red Echelle (Tomado de la ref. 4)

El prisma, es otro dispositivo utilizado en conjunto con el grating en algunos sistemas ópticos denominados Echelle (figura 36).

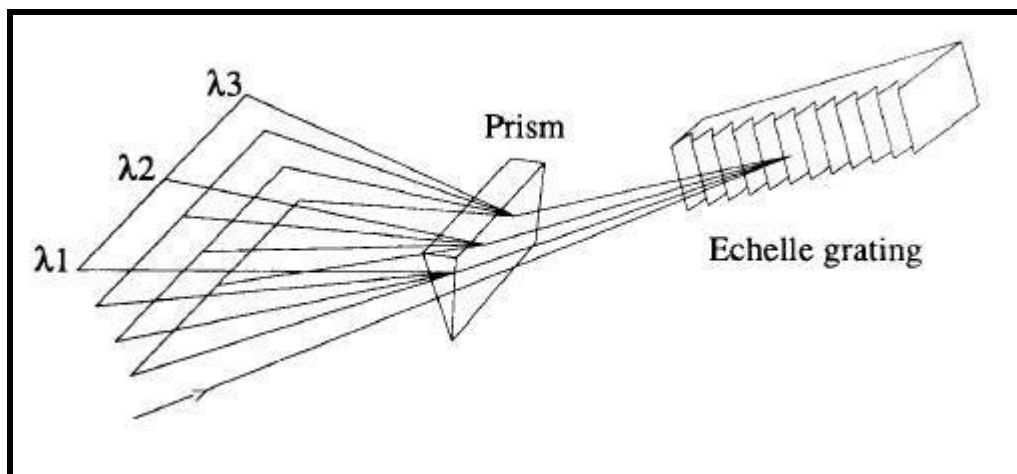


Figura 36: Monocromador Echelle (Tomado de ref. 4)

2.3.3.1 Espectrómetro Echelle ^{3,33,34}

Además del grating de difracción, dispositivo de dispersión clásico, hay otro componente óptico, el prisma, el cual dispersa la radiación policromática en sus longitudes de onda características.

En años recientes, se ha mostrado las ventajas obtenidas al combinar las características de dos sistemas de dispersión tal como un grating de difracción y un prisma, o dos grating de difracción. Los dos componentes ópticos son posicionados perpendicularmente entre sí.

Uno de los elementos dispersantes, en general, es un grating echelle. Este dispositivo separa la radiación policromática por longitudes de onda y produce múltiples órdenes espectrales superpuestas. El segundo dispositivo

dispersante, un prisma o un grating con una densidad de líneas mayor a 350 líneas/mm, separa las órdenes superpuestas en un patrón de dos dimensiones llamada echelograma (figura 33).

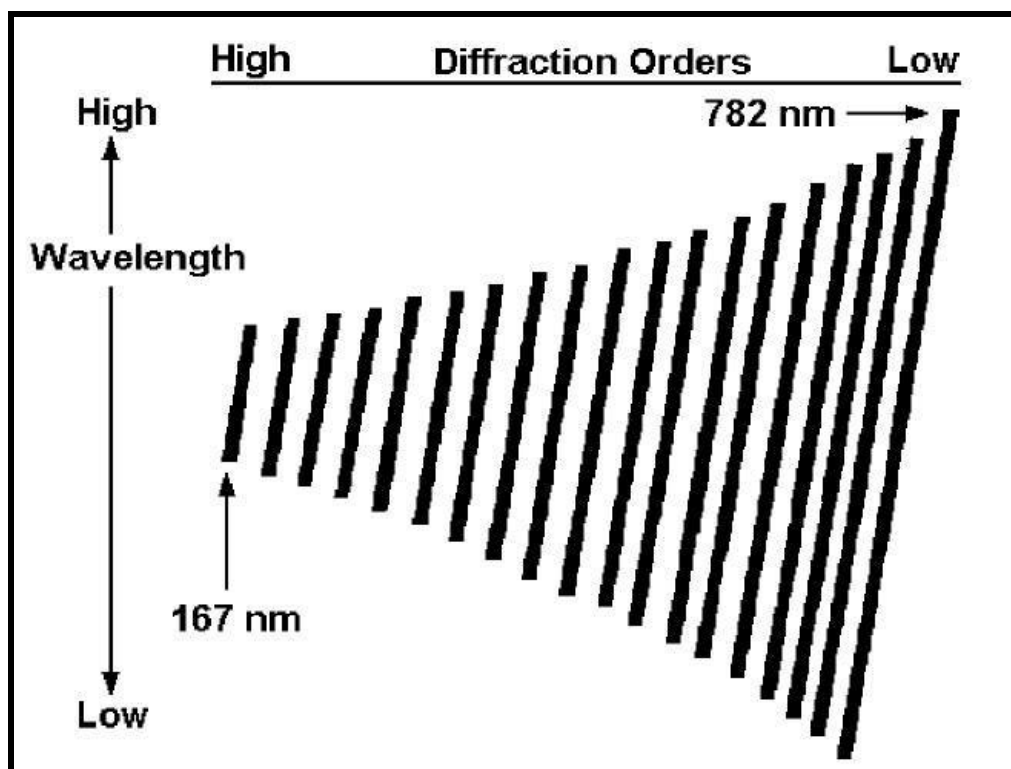


Figura 37: Plano de salida que muestra el arreglo de dos dimensiones producido por el montaje echelle (Tomado de ref. 3)

Las figuras 38 y 39 muestran diseños diferentes de espectrómetros tipo echelle.

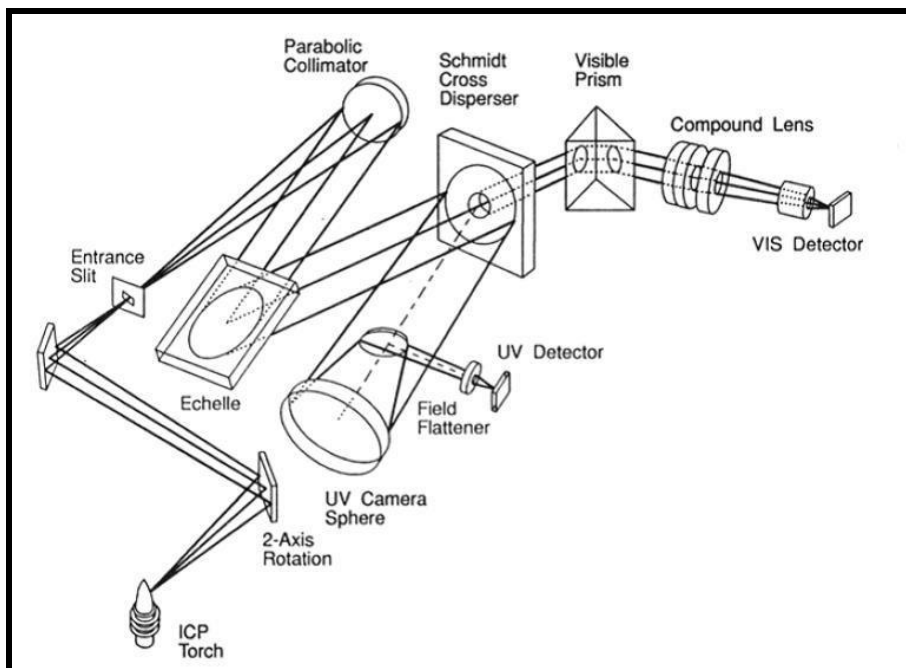


Figura 38: Espectrómetro Echelle (tomado de ref. 33)

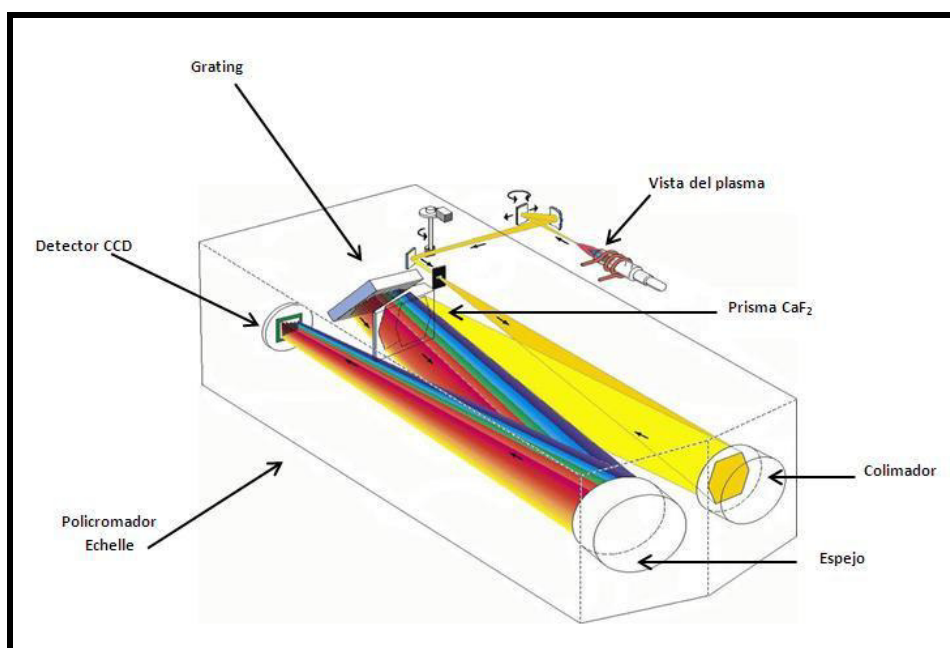


Figura 39: Espectrómetro Echelle (Tomado de Agilent Technologies ref. 34)

2.3.4. Detectores de estado sólido^{3,35,36}

Los detectores de estado sólido, dispositivos de transferencia de carga CTD, se han convertido en los detectores de elección en espectrometría de emisión óptica por plasma inducido (ICP OES), prácticamente han reemplazado a los tradicionales tubos fotomultiplicadores.

Dependiendo de la estructura del detector y la forma en que la señal es procesada, estos detectores pueden ser agrupados principalmente en dos tipos de detectores: Dispositivo de inyección de carga (CID) y dispositivo de carga acoplada (CCD).

Ambos detectores de estado sólido, están compuestos de una serie de elementos semiconductores sensibles a la radiación, silicio dopado, denominados pixeles, los cuales convierten la luz (fotones) en una carga cuantificable. Esta carga, es transferida a un amplificador de lectura para la amplificación antes de la digitalización por un convertidor analógico - digital (ADC).

De acuerdo a esto, cuando la radiación emitida desde el plasma, es introducida en el espectrómetro, éste es separado en sus longitudes de onda respectivas y son direccionadas hacia el detector. Los fotones liberan electrones en el substrato del detector, estos electrones son atrapados en los pixeles. Cada pixel es capaz de almacenar un número de electrones. La señal es entonces digitalizada y mostrada como "cuentas".

Para ilustrar los principios asociados con el CTD, se considera un bloque de silicio cristalino de muy alta pureza. Sobre este substrato de silicio (Figura 40) se coloca una capa de aislante de dióxido de silicio, SiO₂. Como se muestra en la figura 41, cada átomo de silicio del substrato está enlazado al átomo de silicio adyacente en una red tridimensional: El enlace Si-Si puede ser roto por energía de fuerza suficiente, tal como el de los fotones, con longitudes de onda del rango ultravioleta y visible. Cuando el enlace es roto, un electrón es liberado dentro de la estructura de la red y por consiguiente, también se forma un agujero. Esto se denomina un par electrón-agujero.

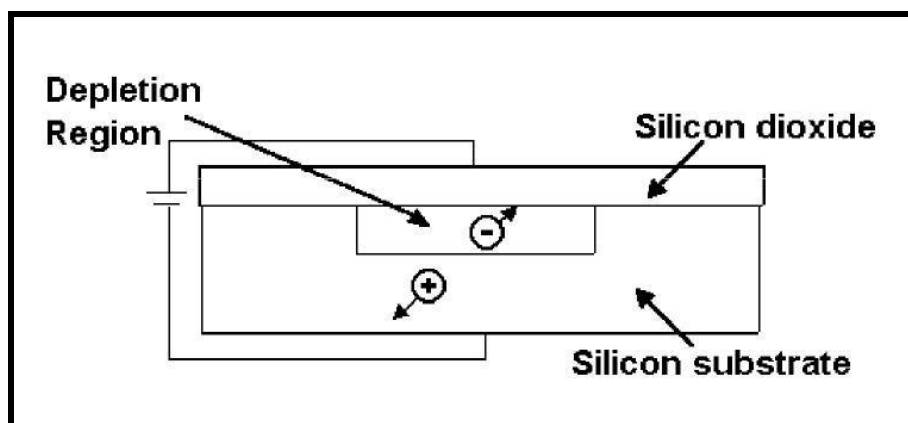


Figura 40: Condensador óxido de metal – Silicio (MOS) (Tomado de ref. 3)

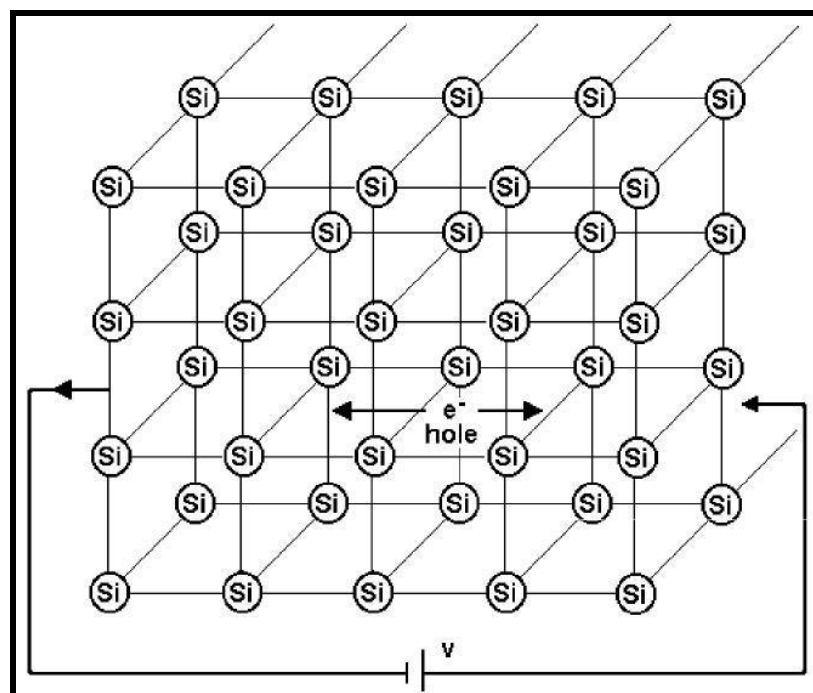


Figura 41: Absorción del fotón por la red cristalina del silicio y la formación de pares electrón – agujero (Tomado de ref. 3)

Si se aplica un voltaje a través del bloque de silicio, los electrones liberados se moverán en la dirección opuesta a la del campo eléctrico o hacia la interface del SiO_2 -Si, mientras que el agujero se mueve en la otra dirección o en la misma dirección del campo eléctrico y deja una región de agotamiento de carga positiva. Este movimiento de electrón y agujero dentro de la red cristalina, crea una corriente que es proporcional a la cantidad de fotones que incide sobre la estructura. Es decir, cuanto más luz sea absorbida por el silicio, más electrones serán capturados en la interface SiO_2 -Si.

Las figuras 42 y 43 muestran los detectores tipo CID y CCD, de los fabricantes Thermo Scientific y Agilent Technologies, respectivamente.

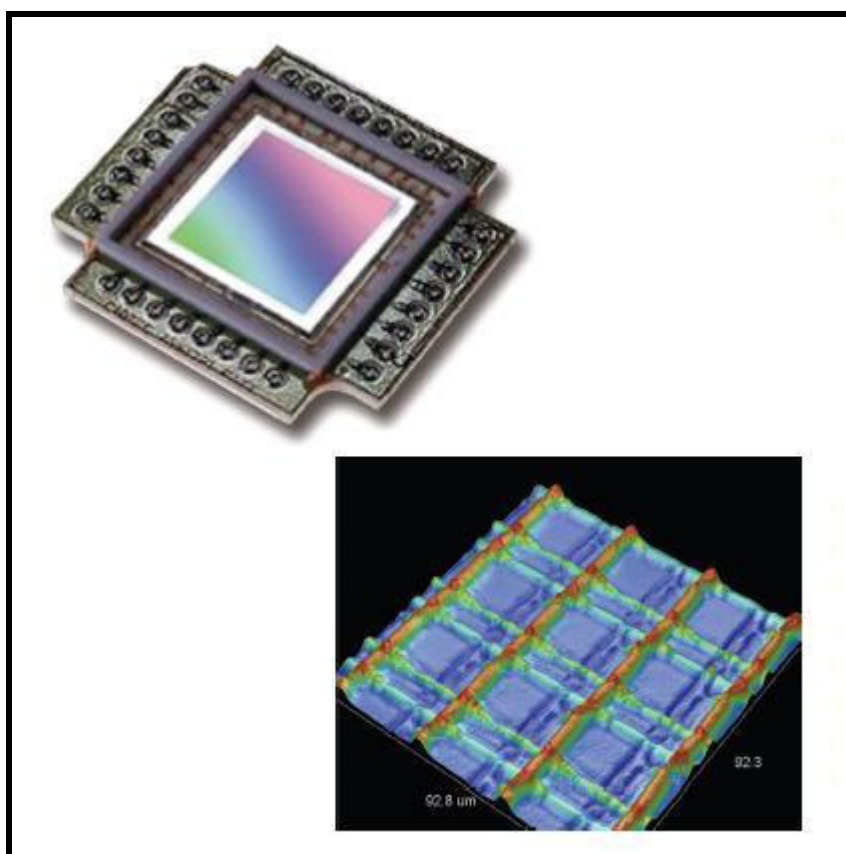


Figura 42: Imagen de la superficie del CID de Thermo Scientific (Tomado de ref. 36)

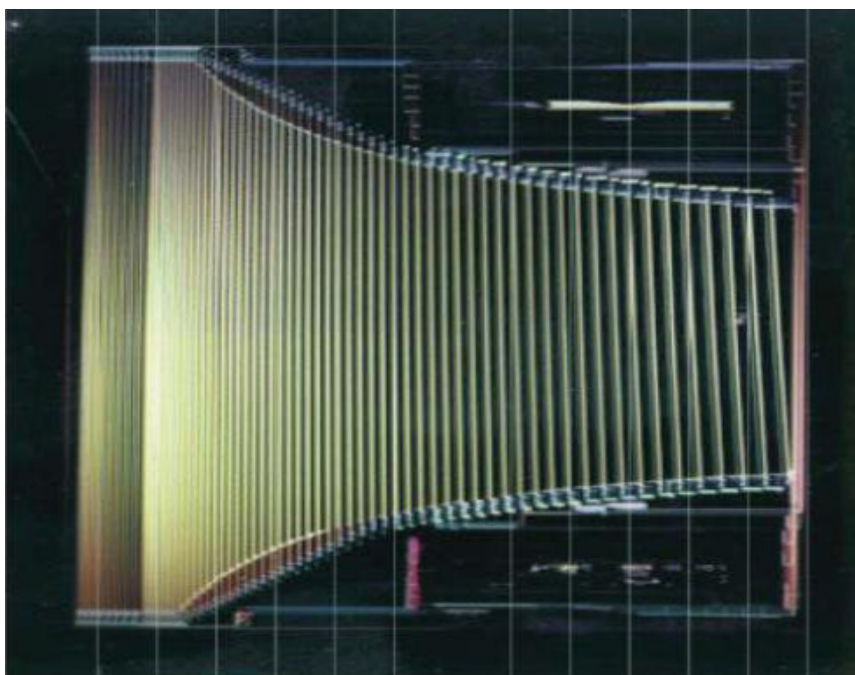


Figura 43: Detector CCD, cobertura de longitud de onda de 167 - 785 nm
Agilent Technologies (Tomado de ref. 34)

2.4 Configuración de vista del plasma - ICP OES^{5,37,38}

Para observar la radiación emitida desde la región del plasma (zona analítica normal), existen tres configuraciones de vista del plasma; radial, axial y dual.

En la configuración de vista radial del plasma (Orientación vertical), la zona analítica del plasma es observada “de lado” (Figura 44). Esta configuración tiene una mayor tolerancia a altos sólidos disueltos y otras matrices complejas. Esto debido a la existencia de bajos niveles de interferencias tipo matriz en la zona observada del plasma. Sin embargo ofrece menos sensibilidad que la configuración axial. Adicionalmente, debido a que la posición (altura) de vista del plasma puede ser optimizado para reducir las emisiones de fondo (background), esta configuración es la preferida para analizar muestras difíciles incluyendo matrices orgánicas.

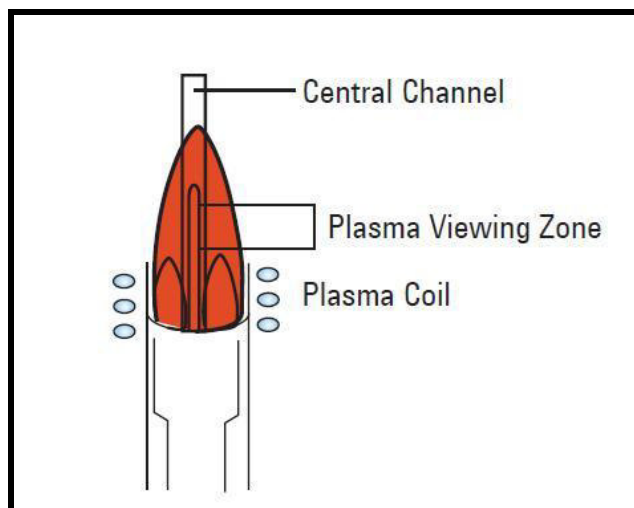


Figura 44: Vista radial del plasma (Orientación vertical) (tomado de ref. 37)

En la configuración de vista axial del plasma (Orientación horizontal), la zona analítica del plasma es observada a través de toda la extensión del plasma según un eje central (figura 45). Esta configuración ofrece mayor sensibilidad que la configuración radial, permitiendo mejorar los límites de detección (típicamente entre 4 a 10 veces); sin embargo tienen mayor susceptibilidad a las interferencias tipo matriz, esto debido a la observación de toda la extensión del plasma, la cual incrementa la cantidad de radiación observada, tanto de los analitos como la emisión del fondo (background).

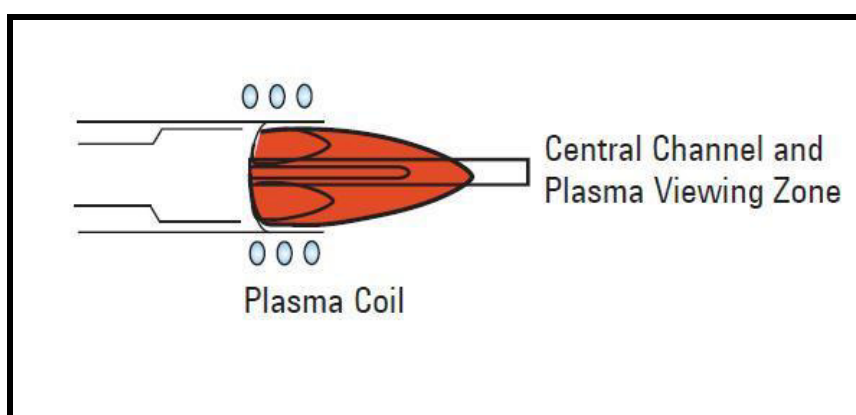


Figura 45: Vista axial del plasma (Orientación horizontal) (tomado de ref. 37)

En la configuración de vista dual del plasma (Orientación horizontal tradicionalmente), el plasma puede ser visto tanto axial como radialmente (figura 40). En esta configuración la vista axial es combinada con un intercambio automático hacia la vista radial. El intercambio entre las dos vistas del plasma (axial y radial) es a través del sistema óptico.

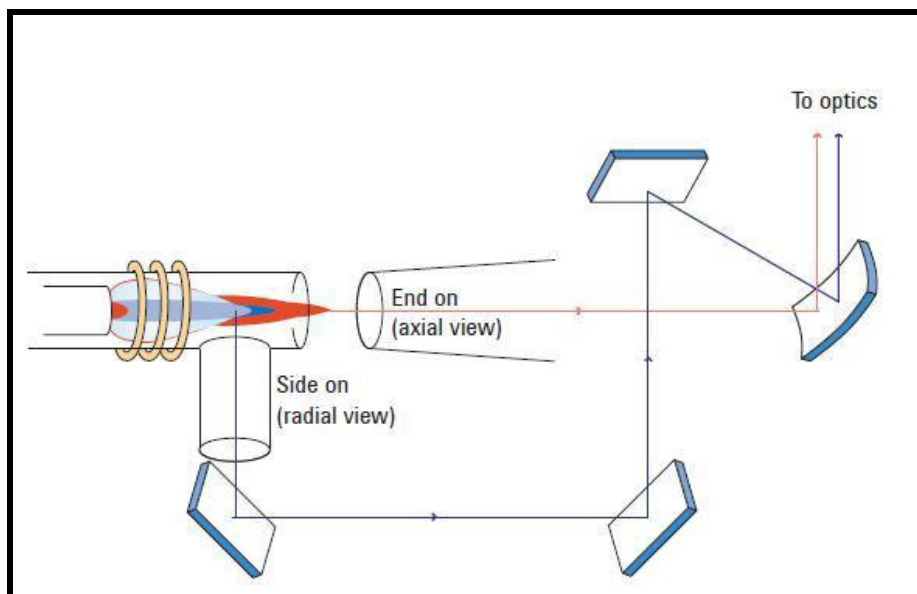


Figura 46: Diagrama de vista dual (axial y radial) (tomado de ref. 37)

III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Reactivos, materiales y equipos

A continuación se muestran las siguientes tablas que muestran en detalle los reactivos, materiales y equipos utilizados en el presente trabajo.

Tabla 2: Ácidos inorgánicos grado traza y agua tipo I

Nº	Descripción	Especificación	Marca
1	Ácido clorhídrico (HCl) Suprapur	30% (w/w)	Merck
2	Ácido nítrico (HNO ₃) Suprapur	65% (w/w)	Merck
3	Agua ultrapura (Tipo I)	18 MΩ	----

Tabla 3: Estándares de calibración monoelemento para ICP OES

Nº	Elemento	Concentración	Marca
1	Al	1 000ppm	Inorganic Ventures
2	As	1 000ppm	Inorganic Ventures
3	B	1 000ppm	Inorganic Ventures
4	Ba	1 000ppm	Inorganic Ventures
5	Be	1 000ppm	Inorganic Ventures
6	Cd	1 000ppm	Inorganic Ventures
7	Co	1 000ppm	Inorganic Ventures
8	Cr	1 000ppm	Inorganic Ventures
9	Cu	1 000ppm	AccuStandard
10	Fe	1 000ppm	AccuStandard
11	Li	1 000ppm	AccuStandard
12	Mg	1 000ppm	AccuStandard
13	Mn	1 000ppm	AccuStandard
14	Mo	1 000ppm	AccuStandard
15	Na	1 000ppm	AccuStandard
16	Ni	1 000ppm	AccuStandard
17	Pb	1 000ppm	AccuStandard
18	V	1 000ppm	High Purity
19	Zn	1 000ppm	High Purity
20	In	1 000ppm	High Purity
21	Y	1 000ppm	High Purity

Tabla 4: Estándares de calibración multielemento para ICP OES

STD 1	Elementos	Concentración	Marca
M 200.7-01-1	Antimonio	50 µg/mL	AccuStandard
	Arsénico	100 µg/mL	AccuStandard
	Bario	10 µg/mL	AccuStandard
	Boro	20 µg/mL	AccuStandard
	Cadmio	20 µg/mL	AccuStandard
	Calcio	100 µg/mL	AccuStandard
	Cobre	20 µg/mL	AccuStandard
	Manganeso	20 µg/mL	AccuStandard
	Selenio	50 µg/mL	AccuStandard
	Plata	5 µg/mL	AccuStandard
STD 2	Elementos	Concentración	Marca
M-200.7-02R-1	Litio	50 µg/mL	AccuStandard
	Molibdeno	100 µg/mL	AccuStandard
	Potasio	200 µg/mL	AccuStandard
	Sodio	100 µg/mL	AccuStandard
	Estroncio	10 µg/mL	AccuStandard
	Titanio	100 µg/mL	AccuStandard
STD 3	Elementos	Concentración	Marca
M-200.7-03R-1	Cerio	20 µg/mL	AccuStandard
	Cobalto	20 µg/mL	AccuStandard
	Fósforo	100 µg/mL	AccuStandard
	Vanadio	20 µg/mL	AccuStandard
STD 4	Elementos	Concentración	Marca
M-200.7-04-1	Aluminio	100 µg/mL	AccuStandard
	Cromo	50 µg/mL	AccuStandard
	Silicio	100 µg/mL	AccuStandard
	Estaño	40 µg/mL	AccuStandard
	Zinc	50 µg/mL	AccuStandard
STD 5	Elementos	Concentración	Marca
M-200.7-05-1	Berilio	10 µg/mL	AccuStandard
	Hierro	100 µg/mL	AccuStandard
	Plomo	100 µg/mL	AccuStandard
	Magnesio	100 µg/mL	AccuStandard
	Níquel	20 µg/mL	AccuStandard
	Talio	50 µg/mL	AccuStandard

Tabla 5: Estándar de verificación de desempeño instrumental para ICP OES

STD - QC	Elementos	Concentración	Marca
M 200.7-LPCS-01	Aluminio	20 µg/mL	AccuStandard
	Antimonio	20 µg/mL	AccuStandard
	Arsénico	20 µg/mL	AccuStandard
	Bario	20 µg/mL	AccuStandard
	Berilio	20 µg/mL	AccuStandard
	Boro	20 µg/mL	AccuStandard
	Cadmio	20 µg/mL	AccuStandard
	Calcio	20 µg/mL	AccuStandard
	Cromo	20 µg/mL	AccuStandard
	Cobalto	20 µg/mL	AccuStandard
	Cobre	20 µg/mL	AccuStandard
	Hierro	20 µg/mL	AccuStandard
	Plomo	20 µg/mL	AccuStandard
	Litio	20 µg/mL	AccuStandard
	Magnesio	20 µg/mL	AccuStandard
	Manganeso	20 µg/mL	AccuStandard
	Molibdeno	20 µg/mL	AccuStandard
	Níquel	20 µg/mL	AccuStandard
	Fósforo	100 µg/mL	AccuStandard
	Potasio	100 µg/mL	AccuStandard
	Selenio	20 µg/mL	AccuStandard
	Silicio	100 µg/mL	AccuStandard
	Plata	5 µg/mL	AccuStandard
	Sodio	20 µg/mL	AccuStandard
	Estroncio	20 µg/mL	AccuStandard
	Talio	20 µg/mL	AccuStandard
Estaño	20 µg/mL	AccuStandard	
Vanadio	20 µg/mL	AccuStandard	
Zinc	20 µg/mL	AccuStandard	

Tabla 6: Materiales de referencia certificados

Producto /Descripción	Marca	Nº Lote	Código Laboratorio	Parámetros
1 Clean Water Metals	ERA Water company	C012-1340	MRC- 032	Metales
2 Clean Water Metals	ERA Water company	C013-1340	MRC- 033	Metales
3 Effluent Trace Metals	ERA Water company	F012-1244	MRC- 034	Metales

Tabla 7: Materiales de laboratorio

Nº	Descripción	Volumen	Marca	Modelo
1	Micropipeta	0.5 - 5mL	Eppendorf	Research plus
2	Micropipeta	100 – 1 000uL	Eppendorf	Research plus
3	Micropipeta	20 - 200uL	Eppendorf	Research plus
4	Fiolas	1 L	Fortuna	Clase A
5	Fiolas	100 mL	Fortuna	Clase A
6	Tubos de digestión	50 mL	Environmental Express	Clase A

Tabla 8: Equipos de laboratorio y gas utilizado

Nº	Descripción	Marca	Modelo
1	Espectrómetro de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP OES)	Agilent Technologies	720 AXIAL
2	Muestreador automático	Agilent Technologies	SPS3
3	Nebulizador ultrasónico	CETAC	U5000AT+
4	Bloque de digestión	Environmental Express	AutoBlock Plus
5	Argón grado 5.0	-----	-----

3.2 Preparación de reactivos y estándares de trabajo

3.2.1. Ácidos diluidos y solución de lavado ICP OES

- *Ácido clorhídrico (1:1)*: Para preparar este ácido diluido, se adicionó 500 mL de HCl concentrado (30% w/w) a una fiola de 1 L que contiene aproximadamente 400 mL de agua tipo I, luego se enrasó con agua tipo I.
- *Ácido nítrico (1:1)*: Para preparar este ácido diluido, se adicionó 500 mL de HNO₃ concentrado (65% w/w) a una fiola de 1 L que contiene aproximadamente 400 mL de agua tipo I, luego se enrasó con agua tipo I.
- *Solución de lavado ICP OES - HNO₃ 2% v/v*: Esta solución de lavado se preparó adicionando 20 mL de HNO₃ concentrado (65% w/w) a una fiola de 1L que contiene aproximadamente 600 mL de agua tipo I, luego se enrasó con agua tipo I.

3.2.2. Estándares de curva de calibración multielemental - Método A

- **BK CAL**: El blanco de calibración se preparó añadiendo 4 mL de HNO₃ (1:1) y 4 mL de HCl (1:1) a una fiola de 100mL que contiene aproximadamente 50 mL de agua tipo I, luego se enrasó con agua tipo I.
- **STD 1**: Para preparar el estándar de calibración 1 se adicionaron 5 mL del estándar M 200.7-01-1, 4 mL de HNO₃ (1:1) y 4 mL de HCl (1:1) a una fiola de 100 mL que contiene aproximadamente 50 mL de agua tipo I, luego se enrasó con agua tipo I.
- **STD 2**: Para preparar el estándar de calibración 2 se adicionaron 10 mL del estándar M 200.7-01-1, 4 mL de HNO₃ (1:1) y 4 mL de HCl

(1:1) a una fiola de 100 mL que contiene aproximadamente 50 mL de agua tipo I, luego se enrasó con agua tipo I.

- **STD 3:** Para preparar el estándar de calibración 3 se adicionaron 5 mL del estándar M-200.7-02R-1, 4 mL de HNO₃ (1:1) y 4 mL de HCl (1:1) a una fiola de 100 mL que contiene aproximadamente 50 mL de agua tipo I, luego se enrasó con agua tipo I.
- **STD 4:** Para preparar el estándar de calibración 4 se adicionaron 10 mL del estándar M-200.7-02R-1, 4 mL de HNO₃ (1:1) y 4 mL de HCl (1:1) a una fiola de 100 mL que contiene aproximadamente 50 mL de agua tipo I, luego se enrasó con agua tipo I.
- **STD 5:** Para preparar el estándar de calibración 5 se adicionaron 5 mL del estándar M-200.7-03R-1, 4 mL de HNO₃ (1:1) y 4 mL de HCl (1:1) a una fiola de 100 mL que contiene aproximadamente 50 mL de agua tipo I, luego se enrasó con agua tipo I.
- **STD 6:** Para preparar el estándar de calibración 6 se adicionaron 10 mL del estándar M-200.7-03R-1, 4 mL de HNO₃ (1:1) y 4 mL de HCl (1:1) a una fiola de 100 mL que contiene aproximadamente 50 mL de agua tipo I, luego se enrasó con agua tipo I.
- **STD 7:** Para preparar el estándar de calibración 7 se adicionaron 5 mL del estándar M-200.7-04-1, 4 mL de HNO₃ (1:1) y 4 mL de HCl (1:1) a una fiola de 100 mL que contiene aproximadamente 50 mL de agua tipo I, luego se enrasó con agua tipo I.
- **STD 8:** Para preparar el estándar de calibración 8 se adicionaron 10 mL del estándar M-200.7-04-1, 4 mL de HNO₃ (1:1) y 4 mL de HCl (1:1) a una fiola de 100 mL que contiene aproximadamente 50 mL de agua tipo I, luego se enrasó con agua tipo I.
- **STD 9:** Para preparar el estándar de calibración 9 se adicionaron 5 mL del estándar M-200.7-05-1, 4 mL de HNO₃ (1:1) y 4 mL de HCl (1:1) a una fiola de 100 mL que contiene aproximadamente 50 mL de agua tipo I, luego se enrasó con agua tipo I.

- **STD 10:** Para preparar el estándar de calibración 10 se adicionaron 10 mL del estándar M-200.7-05-1, 4 mL de HNO₃ (1:1) y 4 mL de HCl (1:1) a una fiola de 100 mL que contiene aproximadamente 50 mL de agua tipo I, luego se enrasó con agua tipo I.

3.2.3. Estándares de curva de calibración multielemental –Método B

- **BK CAL:** El blanco de calibración se preparó añadiendo 4 mL de HNO₃ (1:1) y 4 mL de HCl (1:1) a una fiola de 100mL que contiene aproximadamente 50 mL de agua tipo I, luego se enrasó con agua tipo I.
- **STD 1 (1 ppm):** Para preparar el estándar de calibración 1 se adicionaron 1 mL del estándar M 200.7-01-1, 4 mL de HNO₃ (1:1) y 4 mL de HCl (1:1) a una fiola de 100 mL que contiene aprox. 50 mL de agua tipo I, luego se enrasó con agua tipo I.
- **STD 2 (2 ppm):** Para preparar el estándar de calibración 2 se adicionaron 2 mL del estándar M 200.7-01-1, 4 mL de HNO₃ (1:1) y 4 mL de HCl (1:1) a una fiola de 100 mL que contiene aprox. 50 mL de agua tipo I, luego se enrasó con agua tipo I.
- **STD 3 (1 ppm):** Para preparar el estándar de calibración 3 se adicionaron 1 mL del estándar M-200.7-05-1, 4 mL de HNO₃ (1:1) y 4 mL de HCl (1:1) a una fiola de 100 mL que contiene aprox. 50 mL de agua tipo I, luego se enrasó con agua tipo I.
- **STD 4 (2 ppm):** Para preparar el estándar de calibración 4 se adicionaron 2 mL del estándar M-200.7-05-1, 4 mL de HNO₃ (1:1) y 4 mL de HCl (1:1) a una fiola de 100 mL que contiene aprox. 50 mL de agua tipo I, luego se enrasó con agua tipo I.

Las concentraciones de los estándares de calibración se muestran en la tabla 9.

Tabla 9: Concentración de estándares de calibración - método A

Element.	STD1 mg/L	STD2 mg/L	STD3 mg/L	STD4 mg/L	STD5 mg/L	STD6 mg/L	STD7 mg/L	STD8 mg/L	STD9 mg/L	STD10 mg/L
Al							5	10		
As	5	10								
B	1	2								
Ba	0.5	1								
Be									0.5	1
Cd	1	2								
Co					1	2				
Cr							2.5	5		
Cu	1	2								
Fe									5	10
Li			2.5	5						
Mg									5	10
Mn	1	2								
Mo			5	10						
Na			5	10						
Ni									1	2
Pb									5	10
V					1	2				
Zn							2.5	5		

3.2.4. Estándar Interno ISTD

- *ISTD*: Para preparar el estándar interno se adicionaron 5 mL del estándar de Y de 1 000 ppm, 5 mL del estándar de In de 1 000 ppm y 40 mL de HNO₃ (1:1) a una fiola de 1 L que contiene aproximadamente 600 mL de agua tipo I, luego se enrasó con agua tipo I. Esta solución de estándar interno (Y + In) se utiliza para corregir interferencias físicas en los análisis por ICP OES³⁹.

3.2.5. Estándar de control de verificación de instrumento – ICV

- *ICV*: Para preparar el estándar de control de verificación del instrumento, se adicionaron 10 mL del estándar M 200.7-LPCS-01, 4 mL de HNO₃ (1:1) y 4 mL de HCl (1:1) a una fiola de 100 mL que contiene aproximadamente 50 mL de agua tipo I, luego se enrasó con agua tipo I. Esta solución es utilizada para verificar periódicamente el desempeño del ICP OES durante los análisis³⁹.

3.2.6. Solución intermedia N° 1 para determinación de límites de detección

- Para preparar las soluciones intermedias N° 1 de cada elemento, se utilizaron los estándares monoelementales descritos en la Tabla 3. En fioles de 50 mL, se adicionaron cada una de las alícuotas indicadas en la tabla 10, luego se añadió 1.0 mL de HNO₃ (1:1) a cada fiola y se enrasaron con agua tipo I.

3.2.7. Solución intermedia N° 2 para determinación de límites de detección – Método A

- Para preparar la solución intermedia multielemental N° 2 se utilizaron las soluciones intermedias N° 1 (monoelementales) descritos en el punto 3.2.6. En una fiola de 50 mL, se adicionaron cada una de las alícuotas indicadas en la tabla 10, luego se añadió 1.0 mL de HNO₃ (1:1) y se enrasó con agua tipo I.

3.2.8. Solución intermedia N° 3 para determinación de límites de detección – Método B

- Para preparar la solución intermedia multielemental N° 3, primero se prepararon 2 soluciones intermedias N° 1 monoelementales a partir de los estándares monoelementales descritos en la tabla 3, las concentraciones preparadas son indicadas en la tabla 11. Luego en una fiola de 50 mL, se adicionaron cada una de las alícuotas indicadas en la tabla 11, se añadió 1.0 mL de HNO₃ (1:1) y se enrasó con agua tipo I.

Las concentraciones de las soluciones intermedias números 1, 2, 3 son mostradas en las tablas 10 y 11.

Tabla 10: Soluciones intermedias N° 1 y N° 2 para determinación de LDM (Método A)

Elemento	Longitud de Onda (nm)	Sol. Stock de Partida (mg/L)	Alícuota de sol. stock requerido (mL)	Solución Inter. N° 1 a preparar (mg/L)	Volumen preparado (mL)	Solución Intermedia 1 de partida (mg/L)	Alícuota de sol. Inter. 1 requerido (mL)	Solución Inter. N° 2 a preparar (mg/L)	Volumen Preparado (mL)
Al	308.215	1 000	2.50	50	50	50	0.50	0.50	50
As	188.980	1 000	2.50	50	50	50	0.75	0.75	
B	249.678	1 000	2.50	50	50	50	0.30	0.30	
Ba	455.403	1 000	0.25	5	50	5	0.15	0.015	
Be	234.861	1 000	0.25	5	50	5	0.15	0.015	
Cd	226.502	1 000	0.25	5	50	5	0.30	0.03	
Co	238.892	1 000	2.50	50	50	50	0.15	0.15	
Cr	283.563	1 000	2.50	50	50	50	0.10	0.10	
Cu	324.754	1 000	0.25	5	50	5	0.75	0.075	
Fe	238.204	1 000	2.50	50	50	50	0.30	0.30	
Li	610.365	1 000	2.50	50	50	50	0.50	0.50	
Mg	279.078	1 000	2.50	50	50	50	0.25	0.25	
Mn	257.610	1 000	0.25	5	50	5	0.15	0.015	
Mo	202.032	1 000	2.50	50	50	50	0.10	0.10	
Na	589.592	1 000	2.50	50	50	50	1.25	1.25	
Ni	231.604	1 000	2.50	50	50	50	0.25	0.25	
Pb	220.353	1 000	2.50	50	50	50	0.40	0.40	
V	292.401	1 000	2.50	50	50	50	0.10	0.10	
Zn	206.200	1 000	2.50	50	50	50	0.20	0.20	

Tabla 11: Solución intermedia N° 3 para determinación de LDM (Método B)

Elemento	Longitud de Onda (nm)	Sol. Stock de Partida (mg/L)	Alícuota de sol. stock requerido (mL)	Solución Intermedia 1 a preparar (mg/L)	Volumen preparado (mL)	Solución Intermedia 1 de partida (mg/L)	Alícuota de sol. Inter. 1 requerido (mL)	Solución Inter. N° 3 a preparar (mg/L)	Volumen Preparado (mL)
As	188.980	1 000	1.25	25	50	25	0.40	0.20	50
Pb	220.353	1 000	1.25	25	50	25	0.20	0.10	

3.2.9. Materiales de referencia certificados

Estos materiales de referencia certificados son comercializados en dos viales, el primer vial de 15 mL contiene un concentrado de analitos (estándar) y el segundo vial de 25 mL contiene un concentrado de matriz. Ambos concentrados son utilizados para preparar el material de referencia certificado de acuerdo al instructivo recomendado por el fabricante. Los valores certificados son mostrados en la tabla 12 y los certificados pueden ser revisados en los anexos 1-3.

A continuación se detalla la preparación de estos materiales de referencia certificados:

- ***MRC Clean Water Metals - Lote C012-1340 (Código de laboratorio: MRC 032)***. Este MRC tiene una matriz tipo agua de consumo.

En este caso, primero se preparó la solución matriz; para ello, se adicionó 20 mL del concentrado de matriz a una fiola de 2L que contiene aproximadamente 200mL de agua tipo I y se aforó con el mismo agua tipo I.

Luego se adicionaron aproximadamente 200 mL de la solución matriz a dos fiolas de 1 L. En la fiola N° 1, se añadió 1.5 mL de HNO₃ concentrado y 5 mL del concentrado de analitos (Vial 1); en la fiola N° 2 se añadió 5mL del concentrado de analitos (Vial 2), en esta fiola se analizará Sb, B, Sn, Li. Finalmente se enrasaron ambas fiolas con la solución matriz preparada anteriormente.

- ***MRC Clean Water Metals – Lote C013-1340 (Código de laboratorio: MRC 033)***. Este MRC tiene una matriz tipo agua de consumo.

En este caso, primero se preparó la solución matriz; para ello, se adicionó 20 mL del concentrado de matriz a una fiola de 2L que contiene aproximadamente 200mL de agua tipo I y se aforó con el mismo agua tipo I.

Luego se adicionaron aproximadamente 200 mL de la solución matriz, a dos fiolas de 1 L. En la fiola N° 1, se añadió 1.5 mL de HNO₃ concentrado y 5 mL del concentrado de analitos (Vial 1); en la fiola N° 2 se añadió 5 mL del concentrado de analitos (Vial 2), en esta fiola se analizará Sb, B, Sn, Li. Finalmente se enrasaron ambas fiolas con la solución matriz preparada anteriormente.

- ***MRC Effluent Trace Metals - Lote F012-1244 (Código de laboratorio MRC 034)***. Este MRC tienen una matriz tipo agua residual.

En este caso, primero se preparó la solución matriz; para ello, se adicionó 10 mL del concentrado de matriz a una fiola de 2 L que contiene aproximadamente 200 mL de agua tipo I y se aforó con el mismo agua tipo I.

Luego se adicionaron aproximadamente 200 mL de la solución matriz a una fiola de 1 L. Luego se añadió 5 mL de HNO₃ concentrado y 5 mL del concentrado de analitos (Vial 1) y se enrasó con la solución matriz preparada anteriormente.

Tabla 12: Concentraciones de materiales de referencia certificados

Elem.	MRC 032		MRC 033		MRC 034	
	MRC Clean Water Metals		MRC Clean Water Metals		MRC Effluent Trace Metals	
	Certific. mg/L	Performance QC mg/L	Certificad. mg/L	Performance QC mg/L	Certificad. mg/L	Performance QC mg/L
Al	0.3410	0.298-0.389	0.2610	0.228-0.298	1.460	1.270-1.660
Sb	0.0154	0.0134-0.0171	0.0156	0.0136-0.0173	0.315	0.274-0.350
As	0.0188	0.0164-0.0209	0.0163	0.0142-0.0181	0.195	0.170-0.216
Ba	0.4310	0.392-0.470	0.3260	0.296-0.355	1.570	1.430-1.710
Be	0.0117	0.0105-0.0128	0.0088	0.00795-0.00961	0.275	0.248-0.300
B	1.3200	1.18-1.50	0.8980	0.806-1.020	0.996	0.893-1.140
Cd	0.0156	0.0138-0.0165	0.0105	0.00930-0.0111	0.446	0.395-0.473
Cr	0.0352	0.032-0.0384	0.0363	0.033-0.0396	0.432	0.393-0.471
Co	0.0310	0.0288-0.0344	0.0213	0.0198-0.0236	0.686	0.683-0.761
Cu	0.2920	0.264-0.318	0.3340	0.302-0.364	0.663	0.600-0.723
Fe	0.2890	0.260-0.321	0.1880	0.169-0.209	1.250	1.130-1.390
Pb	0.0134	0.0121-0.0147	0.0195	0.0176-0.0214	0.704	0.635-0.774
Li	0.2200	0.197-0.244	0.2920	0.261-0.324		
Mn	0.0541	0.050-0.059	0.0374	0.0346-0.0408	0.606	0.560-0.661
Mo	0.0939	0.0842-0.102	0.0431	0.0387-0.0470	0.391	0.351-0.426
Ni	0.0197	0.0179-0.0215	0.0157	0.0143-0.0171	0.402	0.366-0.438
Se	0.00897	0.00785-0.00996	0.0099	0.00868-0.011	0.191	0.167-0.212
Ag	0.1000	0.0897-0.110	0.0995	0.0893-0.109	0.220	0.197-0.242
Sr	0.1100	0.0996-0.121	0.2140	0.194-0.235	0.137	0.124-0.151
Tl	0.0281	0.0246-0.0312	0.0366	0.0321-0.0406	0.714	0.625-0.793
Sn	1.3000	1.140-1.430	1.5100	1.320-1.660		
V	0.0183	0.0167-0.0196	0.0224	0.0204-0.024	0.742	0.675-0.794
Zn	0.1870	0.169-0.206	0.2770	0.251-0.305	1.140	1.030-1.250

3.3 Desarrollo de Metodologías

El presente trabajo utilizó como método principal la norma EPA 200.7 “Determination of Metals and Trace Elements in Water and Wastes by Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry” Revisión 4.4 (1994)³⁹. Este método es utilizado para la cuantificación de metales totales en muestras de aguas y aguas residuales por ICP OES.

La norma EPA 200.7 utiliza un nebulizador concéntrico (neumático) como parte del sistema de introducción de muestras del ICP OES. La aplicación de este método normalizado fue identificado como “MÉTODO A”, y su desempeño analítico fue evaluado para cada elemento analizado (Al, As, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, V, Zn). El desempeño analítico fue evaluado utilizando los siguientes parámetros: límite de detección del método (LDM), límite de cuantificación (LC) y veracidad del método.

Después de evaluar el desempeño analítico del método normalizado EPA 200.7 (MÉTODO A), se identificaron 2 elementos (As y Pb) que no cumplieron el límite de detección requerido por el laboratorio. En este caso, para mejorar los límites de detección, se propone un método alternativo denominado “MÉTODO B”. Este método alternativo, utiliza un nebulizador ultrasónico acoplado al ICP OES, y su desempeño analítico también fue evaluado utilizando los siguientes parámetros; LDM, LC y veracidad del método.

A continuación se describe el desarrollo de ambos métodos.

3.3.1. Método A: ICP OES - Nebulizador concéntrico

3.3.1.1 Digestión de muestras

El procedimiento de digestión de muestras es el utilizado en la norma EPA 200.7-Revisión 4.4 (1994) y fue aplicado para todas las muestras de análisis, incluyendo la digestión de los blancos fortificados para la determinación del LDM - LC y digestión de los materiales de referencia certificados utilizados como control de calidad del método. Todas las muestras fueron agitadas antes de ejecutar la toma de muestra.

Se transfirieron 50 mL de muestra a tubos de digestión de 50mL. Se adicionó 1 ml de HNO₃ (1:1) y 0.5 mL de HCl (1:1). Seguidamente, todos los tubos fueron cubiertos con lunas de reloj de polipropileno y colocados en el bloque de digestión (AutoBlock Plus) para su digestión a una temperatura controlada de 85°C.

La digestión fue ejecutada hasta reducir el volumen a unos 10 a 20mL, esto se logra en un tiempo aproximado entre 2 – 2.5 horas. Transcurrido este tiempo, los tubos fueron retirados del bloque de calentamiento para enfriar. Finalmente se aforaron con agua tipo I en el mismo tubo de digestión.

Después de esta etapa de digestión ácida, las muestras fueron analizadas utilizando el método A (ICP OES – Nebulizador concéntrico).

3.3.1.2 Determinación de LDM y LC.

El procedimiento de determinación del LDM es el utilizado en el método EPA 200.7 –Revisión 4.4 (1994).

Los límites de detección fueron determinados para todos los elementos de interés y para todas las longitudes de onda utilizadas.

En una primera etapa, se determinó el límite de detección instrumental (LDI) del método A; para ello, se preparó un blanco reactivo conteniendo 1% (v/v) de HNO₃ y 0.5% (v/v) de HCl. Este blanco reactivo fue analizado 10 veces utilizando el método A. El límite de detección instrumental fue calculado utilizando la ecuación 26.

$$LDI = (3) \times (S) \quad (26)$$

Donde:

LDI : Límite de detección instrumental

S : Desviación estándar de los blancos reactivos

En una segunda etapa, se determinaron los límites de detección del método (LDM) para cada elemento de interés. Para ello, se analizaron 7 blancos fortificados en tres días no consecutivos. Las concentraciones fortificadas fueron 3 veces el LDI estimado anteriormente. Para preparar los blancos fortificados, se adicionaron alícuotas de 1.0 mL de la solución intermedia N° 2 (Punto 3.2.7) a fioles de 50 mL, luego se enrasó con agua tipo I. Las concentraciones finales de esta fortificación se observan en la tabla 13. Después de preparar los blancos fortificados, estos fueron transferidos a tubos de digestión de 50mL, luego fueron sometidos a una digestión ácida siguiendo el procedimiento descrito en el punto 3.3.1.1. (Digestión de muestras)

El límite de detección fue calculado utilizando el procedimiento establecido en la norma EPA 200.7 Revisión 4.4 -1994 (ecuación 27).

$$LDM = (t) \times (S) \quad (27)$$

Donde:

LDM : Límite de detección del método

t : Es el valor de la t de student para un 99% de nivel de confianza
(**t=3.14** para 7 réplicas)

S : Es la desviación estándar de los análisis de los blancos fortificados.

Para aceptar el valor obtenido del límite de detección del método se requiere que el %RSD (7 réplicas) > 10%.

Finalmente, el límite de detección del método de cada elemento fue determinado por el promedio de los valores obtenidos en los tres días no consecutivos.

El límite de cuantificación fue calculado utilizando la norma EURACHEM⁴⁰ (ecuación 28).

$$LC = (10) \times (S) \quad (28)$$

Donde:

LC : Límite de cuantificación

S : Es la desviación estándar de los análisis de los blancos fortificados.

Tabla 13: Blancos fortificados - LDM (Método A)

Elemento	Longitud de Onda (nm)	Solución Intermedia 2 de partida (mg/L)	Alícuota de solución Inter. 2 (mL)	Blanco fortificado (LDM) mg/L	Volumen final preparado (mL)
Al	308.215	0.50		0.010	
As	188.980	0.75		0.015	
B	249.678	0.30		0.006	
Ba	455.403	0.015		0.0003	
Be	234.861	0.015		0.0003	
Cd	226.502	0.03		0.0006	
Co	238.892	0.15		0.003	
Cr	283.563	0.10		0.002	
Cu	324.754	0.075		0.0015	
Fe	238.204	0.30	1	0.006	50
Li	610.365	0.50		0.010	
Mg	279.078	0.25		0.005	
Mn	257.610	0.015		0.0003	
Mo	202.032	0.10		0.002	
Na	589.592	1.25		0.025	
Ni	231.604	0.25		0.005	
Pb	220.353	0.40		0.008	
V	292.401	0.10		0.002	
Zn	206.200	0.20		0.004	

3.3.1.3 Veracidad del método A

La veracidad del método A fue evaluado utilizando los materiales de referencia certificados descritos en el punto 3.2.9. Para ello, se analizaron 5 muestras de cada material de referencia certificado, el procedimiento de digestión fue el mismo procedimiento descrito en el punto 3.3.1.1. La cuantificación final fue realizada utilizando el método A (ICP OES - nebulizador concéntrico).

Para la evaluación de resultados, se utilizó el software Minitab 17; en este caso, se realizó la prueba T - 01 muestra para verificar la equivalencia del promedio de los valores obtenidos con el valor certificado del MRC para cada elemento.

- **Criterio de aceptación de resultados obtenidos:**

Prueba de Hipótesis: T- 01 muestra

Hipótesis nula (H_0) : Valor Promedio obtenido = Valor Certificado

Hipótesis alternativa (H_1) : Valor Promedio obtenido \neq Valor Certificado

En esta prueba, si el valor obtenido de **P value** es mayor de 0.05 (**P value > 0.05**); entonces se acepta la hipótesis nula y se concluye que el resultado obtenido es equivalente estadísticamente al valor certificado del material de referencia, por lo tanto el método es veraz.

3.3.2. Método B: ICP OES – Nebulizador ultrasónico

3.3.2.1 Digestión de muestras

El procedimiento de digestión de muestras es el utilizado en la norma EPA 200.7-Revisión 4.4 (1994) y fue aplicado para todas las muestras de análisis, incluyendo la digestión de los blancos fortificados para la determinación del LDM - LC y digestión de los materiales de referencia certificados utilizados como control de calidad del método. Todas las muestras fueron agitadas antes de ejecutar la toma de muestra.

Se transfirieron 50 mL de muestra a tubos de digestión de 50mL. Se adicionó 1 ml de HNO₃ (1:1) y 0.5 mL de HCl (1:1). Seguidamente, todos los tubos fueron cubiertos con lunas de reloj de polipropileno y colocados en el bloque de digestión (AutoBlock Plus) para su digestión a una temperatura controlada de 85°C.

La digestión fue ejecutada hasta reducir el volumen a unos 10 a 20mL, esto se logra en un tiempo aproximado entre 2 – 2.5 horas. Transcurrido este tiempo, los tubos fueron retirados del bloque de calentamiento para enfriar. Finalmente se aforaron con agua tipo I en el mismo tubo de digestión.

Después de esta etapa de digestión ácida, las muestras fueron analizadas utilizando el método B (ICP OES – Nebulizador ultrasónico).

3.3.2.2 Determinación de LDM y LC

El procedimiento de determinación del LDM es el utilizado en el método EPA 200.7 –Revisión 4.4 (1994).

Los límites de detección fueron determinados para los elementos de As y Pb.

En este caso, también se determinó el límite de detección instrumental del método B; para ello, se preparó un blanco reactivo conteniendo 1% (v/v) de HNO₃ y 0.5% (v/v) de HCl. Este blanco reactivo fue analizado 10 veces utilizando el método B. El límite de detección instrumental fue calculado utilizando la ecuación 26 (ver punto 3.3.1.2)

Para la determinación final del límite de detección del método, se analizaron 7 blancos fortificados en tres días no consecutivos. Las concentraciones fortificadas fueron 3 veces el LDI estimado anteriormente. Para preparar los blancos fortificados, se adicionaron alícuotas de 0.5 mL de la solución intermedia N° 3 (Punto 3.2.8) a fioas de 50 mL, luego se enrasó con agua tipo I. Las concentraciones finales de esta fortificación se observan en la tabla 14. Después de preparar los blancos fortificados, estos fueron transferidos a tubos de digestión de 50mL, luego fueron sometidos a una digestión ácida siguiendo el procedimiento descrito en el punto 3.3.2.1.

El límite de detección fue calculado utilizando el procedimiento establecido en la norma EPA 200.7 Revisión 4.4 -1994 (Ver punto 3.3.1.2)

El límite de cuantificación fue calculado utilizando la norma EURACHEM⁴⁰ (Ver punto 3.3.1.2)

Tabla 14: Blancos fortificados –LDM (Método B)

Elemento	Longitud de Onda (nm)	Solución Intermedia 3 de partida (mg/L)	Alícuota de sol. Inter. 3 (mL)	Blanco fortificado LDM (mg/L)	Volumen final preparado (mL)
As	188.980	0.20	0.5	0.002	50
Pb	220.353	0.10		0.001	

3.3.2.3 Veracidad del método B

La veracidad del método B fue evaluado utilizando los materiales de referencia certificados descritos en el punto 3.2.9. Para ello, se analizaron 5 muestras de cada material de referencia certificado, el procedimiento de digestión fue el mismo procedimiento descrito en el punto 3.3.2.1. La cuantificación final fue realizada utilizando el método B (ICP OES - Nebulizador ultrasónico).

Para la evaluación de resultados, se utilizó el software Minitab 17; en este caso, se realizó la prueba T - 01 muestra para verificar la equivalencia del promedio de los valores obtenidos con el valor certificado del MRC para cada elemento.

- **Criterio de aceptación de resultados obtenidos:**

Prueba de Hipótesis: T- 01 muestra

Hipótesis nula (H_0) : Valor Promedio obtenido = Valor Certificado

Hipótesis alternativa (H_1) : Valor Promedio obtenido \neq Valor Certificado

En esta prueba, si el valor obtenido de **P value** es mayor de 0.05 (**P value > 0.05**); entonces se acepta la hipótesis nula y se concluye que el resultado obtenido es equivalente estadísticamente al valor certificado del material de referencia, por lo tanto el método es veraz.

IV. RESULTADOS

4.1 Ensayos preliminares

4.1.1. Configuración del ICP OES y parámetros instrumentales

En esta primera etapa se establecieron las configuraciones del ICP OES para la aplicación del método EPA 200.7. La configuración de ICP OES con un sistema de introducción de muestras estándar fue denominado (MÉTODO A) y la configuración de ICP OES con un nebulizador ultrasónico fue denominado (MÉTODO B). Las tablas 15 y 16 muestran las configuraciones y parámetros instrumentales utilizados.

Tabla 15: Configuración del ICP OES

CONFIGURACIÓN	MÉTODO A ICP OES –NEB. CONCÉNTRICO	MÉTODO B ICP OES –NEB. ULTRASÓNICO
<i>ICP OES 720</i>	Vista AXIAL	Vista AXIAL
<i>Antorcha</i>	Estándar, con inyector de 2.4 mm	Estándar, con inyector de 2.4 mm
<i>Cámara nebulización</i>	Ciclónico	Nebulizador Ultrasónico
<i>Nebulizador</i>	Concéntrico Sea-spray	

Tabla 16: Parámetros instrumentales método A y B

PARÁMETROS INSTRUMENTALES	MÉTODO A ICP OES –NEB. CONCÉNTRICO	MÉTODO B ICP OES –NEB. ULTRASÓNICO
<i>Potencia RF</i>	1 250W	1 200W
<i>Flujo gas plasma</i>	15 L/min	15 L/min
<i>Flujo gas auxiliar</i>	1.5 L/min	1.5 L/min
<i>Flujo gas nebulizador</i>	0.7 L/min	0.7 L/min
<i>Tiempo lectura réplica</i>	8 seg.	10 seg.
<i>Retraso estabilización</i>	15 seg.	20 seg.
<i>Retraso toma de muestra</i>	35 seg.	35 seg.
<i>Velocidad bomba peristáltica</i>	15 RPM	15 RPM
<i>Tiempo lavado</i>	30 seg.	35 seg.
<i>Réplicas</i>	3	3
<i>Temp. Calentamiento U-5000AT- CETAC</i>	-	140 °C
<i>Temp. Enfriamiento U-5000AT- CETAC</i>	-	3 °C

4.1.2. Intensidades del ICP OES utilizando nebulizador concéntrico y nebulizador ultrasónico

Las tablas 17 y 18 muestran las señales de intensidad en cuentas por segundo (cts/s) y los valores de la relación señal/background (SBR) obtenidos al ejecutar los métodos A y B. La tabla 19 muestra una comparación de intensidades (cts/s) de ambos métodos.

Tabla 17: Intensidades (cts/s) - Método A

Elem.	Long. Onda (nm)	STD mg/L	BK Intensidad cts/s	STD Intensidad cts/s	Intensidad neta cts/s	SBR
Al	308.215	5.0	489.8	49 728	49 238	101
As	188.980	5.0	12.1	7 122	7 110	587
B	249.678	1.0	56.3	17 947	17 891	318
Ba	455.403	0.5	797.9	1 583 680	1 582 882	1 984
Be	234.861	0.5	13.0	70 538	70 525	5 445
Cd	226.502	1.0	14.6	75 674	75 659	5 192
Co	238.892	1.0	30.2	18 345	18 315	607
Cr	283.563	2.5	123.6	137 493	137 369	1 111
Cu	324.754	1.0	363.1	65 189	64 825	179
Fe	238.204	5.0	140.6	260 984	260 843	1 855
Li	610.365	2.5	263.7	417 283	417 019	1 582
Mg	279.078	5.0	47.4	25 125	25 077	529
Mn	257.610	1.0	112.6	264 875	264 762	2 352
Mo	202.032	5.0	12.1	63 845	63 833	5 281
Na	589.592	5.0	9 763.5	4 152 550	4 142 786	424
Ni	231.604	1.0	39.3	6 074	6 035	154
Pb	220.353	5.0	18.6	18 968	18 950	1 018
V	292.401	1.0	49.2	44 983	44 934	914
Zn	206.200	2.5	19.4	13 678	13 658	705

Tabla 18: Intensidades (cts/s) - Método B

Elem.	Long. Onda (nm)	STD mg/L	BK Intensidad cts/s	STD Intensidad cts/s	Intensidad Neta cts/s	SBR
Al	308.215	5.00	503.7	345 725	345 221	685
As	188.980	5.00	18.2	49 000	48 982	2 696
B	249.678	1.00	63.7	2 525	2 461	39
Ba	455.403	0.50	5 331.6	13 531 600	13 526 268	2 537
Be	234.861	0.50	46.1	572 973	572 927	12 433
Cd	226.502	1.00	34.4	399 516	399 482	11 624
Co	238.892	1.00	20.8	132 528	132 507	6 379
Cr	283.563	2.50	84.3	753 536	753 452	8 933
Cu	324.754	1.00	801.4	504 170	503 369	628
Fe	238.204	5.00	546.7	1 503 820	1 503 273	2 750
Li	610.365	2.50	471.0	4 691 390	4 690 919	9 960
Mg	279.078	5.00	110.2	106 028	105 918	961
Mn	257.610	1.00	239.3	1 657 140	1 656 901	6 923
Mo	202.032	5.00	12.9	439 397	439 384	33 983
Na	589.592	5.00	112 246.0	23 154 000	23 041 754	205
Ni	231.604	1.00	18.2	36 081	36 063	1 976
Pb	220.353	5.00	27.1	90 621	90 594	3 343
V	292.401	1.00	36.6	284 154	284 117	7 770
Zn	206.200	2.50	138.9	88 546	88 407	636

Tabla 19: Comparación de intensidades entre los métodos A y B

			MÉTODO A	MÉTODO B	
			ICP OES - NEB. CONCÉNTRICO	ICP OES - NEB. ULTRASÓNICO	
Elementos	Long. Onda	STD	Intensidad neta	Intensidad Neta	Mejora en intensidad con USN (veces)
	(nm)	(mg/L)	(cts/s)	(cts/s)	
Al	308.215	5.0	49 238	345 221	7
As	188.980	5.0	7 110	48 982	7
B	249.678	1.0	17 891	2 461	0
Ba	455.403	0.5	1 582 882	13 526 268	9
Be	234.861	0.5	70 525	572 927	8
Cd	226.502	1.0	75 659	399 482	5
Co	238.892	1.0	18 315	132 507	7
Cr	283.563	2.5	137 369	753 452	5
Cu	324.754	1.0	64 825	503 369	8
Fe	238.204	5.0	260 843	1 503 273	6
Li	610.365	2.5	417 019	4 690 919	11
Mg	279.078	5.0	25 077	105 918	4
Mn	257.610	1.0	264 762	1 656 901	6
Mo	202.032	5.0	63 833	439 384	7
Na	589.592	5.0	4 142 786	23 041 754	6
Ni	231.604	1.0	6 035	36 063	6
Pb	220.353	5.0	18 950	90 594	5
V	292.401	1.0	44 934	284 117	6
Zn	206.200	2.5	13 658	88 407	6

4.2 Método A: ICP OES - Nebulizador concéntrico

4.2.1. Determinación del límite de detección instrumental (LDI)

Las tablas 20 y 21 muestran los resultados obtenidos en la determinación del LDI, el mismo fue ejecutado en un solo día.

Tabla 20: Límites de detección instrumental método A (1)

	Elementos	Al	As	B	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Fe
	Long. Onda (nm)	308.215	188.980	249.678	455.403	234.861	226.502	238.892	283.563	324.754	238.204
LDI	BK 1	0.003171	0.001607	0.000398	0.000028	-0.000086	-0.000111	-0.000547	0.000312	0.000206	-0.000845
	BK 2	0.006219	0.001653	0.000224	0.000025	-0.00002	-0.000156	-0.000243	0.000034	0.000356	-0.001573
	BK 3	0.004594	-0.000457	-0.000611	0.000012	-0.000021	-0.000101	-0.000371	0.000073	0.000172	-0.001787
	BK 4	0.00478	0.000051	-0.001369	-0.000009	-0.000042	-0.00017	0.000315	-0.000391	0.000636	-0.001889
	BK 5	0.003833	0.000939	-0.000952	0.000014	0.000012	-0.000143	-0.000094	0.000088	0.000236	-0.002134
	BK 6	0.004626	-0.000561	-0.001304	0.000025	-0.000028	-0.000126	-0.000076	-0.000222	0.000257	-0.002165
	BK 7	0.000242	0.000312	-0.000027	0.000004	-0.000058	0.000067	-0.000089	-0.000389	0.00005	-0.001992
	BK 8	0.002802	-0.002859	-0.000985	-0.000009	-0.000072	-0.000204	-0.000133	-0.000007	0.000192	-0.00218
	BK 9	0.001645	-0.003412	-0.000901	-0.000005	0.000002	-0.000147	-0.000028	0.000032	0.000286	-0.001941
	BK 10	0.001136	-0.003192	-0.001334	0.000018	0.000042	-0.000158	-0.000651	-0.00073	0.000119	-0.002029
	Desvest.	0.00187	0.00192	0.00066	0.00001	0.00004	0.00007	0.00028	0.00031	0.00016	0.00040
	LDI	0.0056	0.0058	0.0020	0.00004	0.0001	0.0002	0.0008	0.0009	0.0005	0.0012
	LDI * 2	0.0112	0.0115	0.0040	0.0001	0.0002	0.0004	0.0017	0.0018	0.0010	0.0024
	LDI * 3	0.0168	0.0173	0.0059	0.0001	0.0004	0.0007	0.0025	0.0028	0.0014	0.0036

Tabla 21: Límites de detección instrumental método A (2)

	Elementos	Li	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	Pb	V	Zn
	Long. Onda (nm)	610.365	279.078	257.610	202.032	589.592	231.604	220.353	292.401	206.200
LDI	BK 1	0.000002	0.002502	-0.000063	-0.000404	0.000127	0.000801	0.002101	0.000577	0.000704
	BK 2	0.000507	0.004143	-0.000006	0.000248	-0.000661	-0.000916	0.000153	0.000728	-0.000177
	BK 3	-0.000091	0.005771	-0.000001	-0.002122	-0.000423	-0.000024	0.002899	0.000856	0.000398
	BK 4	0.000596	0.001763	-0.000035	-0.001391	-0.000408	-0.000074	0.002433	0.000664	0.000232
	BK 5	0.000251	0.000538	-0.000037	-0.001731	0.000035	0.001645	0.0011	0.000475	0.000129
	BK 6	0.000809	0.000241	-0.000071	-0.001888	-0.000284	0.001501	0.000212	0.000732	0.000891
	BK 7	-0.000295	0.001647	0.000000	-0.001855	0.000198	-0.000333	0.000602	0.000136	0.000811
	BK 8	-0.000079	0.00212	-0.000036	-0.001436	0.000279	0.002279	0.0023	0.000542	0.002036
	BK 9	-0.000307	0.00203	-0.000019	-0.001376	-0.00036	0.001326	0.003587	0.000415	0.000826
	BK 10	0.00052	0.000858	0.000004	-0.001822	0.000462	-0.00065	0.003536	0.000765	0.00059
	Desvest.	0.00040	0.00168	0.00003	0.00074	0.00037	0.00110	0.00130	0.00021	0.00060
	LDI	0.0012	0.0051	0.0001	0.0022	0.0011	0.0033	0.0039	0.0006	0.0018
	LDI * 2	0.0024	0.0101	0.0002	0.0045	0.0022	0.0066	0.0078	0.0013	0.0036
	LDI * 3	0.0036	0.0152	0.0002	0.0067	0.0033	0.0099	0.0117	0.0019	0.0054

4.2.2. Determinación de LDM y LC

Las tablas del 22 al 27 muestran las fortificaciones realizadas para cada elemento y los resultados obtenidos en la determinación del LDM y LC del método A; los mismos fueron ejecutados en tres días no consecutivos de acuerdo a la norma EPA 200.7. Las tablas 28 y 29 muestran los LDM y LC finales (promedio de tres días).

Tabla 22: LDM y LC Método A - Día 1 (1)

DÍAS	Elementos	Al	As	B	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Fe
	Long. Onda	308.215	188.980	249.678	455.403	234.861	226.502	238.892	283.563	324.754	238.204
	Fortificación (mg/L)	0.010	0.015	0.006	0.0003	0.0003	0.0006	0.003	0.002	0.0015	0.006
Día 1	BKF-1	0.013619	0.010475	0.009148	0.000699	0.000298	0.000612	0.004566	0.001392	0.001785	0.007104
	BKF-2	0.026909	0.012989	0.008668	0.000471	0.000267	0.00068	0.003485	0.001868	0.001614	0.009306
	BKF-3	0.02289	0.009577	0.0103	0.000601	0.000303	0.000714	0.004288	0.001737	0.001238	0.008901
	BKF-4	0.015758	0.012787	0.010733	0.000456	0.000303	0.00067	0.004432	0.001639	0.001935	0.007383
	BKF-5	0.015978	0.013177	0.009066	0.000375	0.000312	0.000757	0.003804	0.00183	0.001075	0.007471
	BKF-6	0.014915	0.010247	0.012085	0.000359	0.000261	0.000794	0.003769	0.001743	0.001652	0.007941
	BKF-7	0.016184	0.010522	0.006234	0.000398	0.00036	0.000586	0.003532	0.002017	0.001409	0.007045
	Promedio	0.0180	0.0114	0.0095	0.0005	0.0003	0.0007	0.0040	0.0017	0.0015	0.0079
	Desvest.	0.00491	0.00152	0.00185	0.00013	0.00003	0.00007	0.00044	0.00020	0.00030	0.00089
	%RSD	27.2	13.3	19.5	26.3	10.8	10.8	11.1	11.3	19.9	11.3
	LDM	0.0154	0.0048	0.0058	0.0004	0.0001	0.0002	0.0014	0.0006	0.0010	0.0028
	LC	0.0491	0.0152	0.0185	0.0013	0.0003	0.0007	0.0044	0.0020	0.0030	0.0089

Tabla 23: LDM y LC Método A - Día 1 (2)

DÍAS	Elementos	Li	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	Pb	V	Zn
	Long. Onda	610.365	279.078	257.610	202.032	589.592	231.604	220.353	292.401	206.200
	Fortificación (mg/L)	0.01	0.005	0.0003	0.002	0.025	0.005	0.008	0.002	0.004
Día 1	BKF-1	0.006312	0.007969	0.000439	0.002223	0.025861	0.005682	0.009807	0.002139	0.005463
	BKF-2	0.009184	0.004403	0.000406	0.001694	0.023608	0.005434	0.008917	0.001596	0.004434
	BKF-3	0.009612	0.007687	0.000416	0.002278	0.032502	0.004747	0.006909	0.002405	0.004486
	BKF-4	0.009891	0.00752	0.000669	0.001286	0.025093	0.00473	0.00962	0.001951	0.00423
	BKF-5	0.009757	0.006165	0.000394	0.00194	0.033379	0.00456	0.009552	0.002111	0.0054
	BKF-6	0.008997	0.00457	0.000556	0.001418	0.026251	0.006948	0.00964	0.001828	0.005295
	BKF-7	0.005269	0.007871	0.000405	0.001336	0.051659	0.003893	0.010806	0.002146	0.005038
	Promedio	0.0084	0.0066	0.0005	0.0017	0.0312	0.0051	0.0093	0.0020	0.0049
	Desvest.	0.00186	0.00156	0.00010	0.00042	0.00977	0.00099	0.00120	0.00026	0.00051
	%RSD	22.0	23.7	22.2	23.9	31.3	19.2	12.9	12.9	10.5
	LDM	0.0058	0.0049	0.0003	0.0013	0.0307	0.0031	0.0038	0.0008	0.0016
	LC	0.0186	0.0156	0.0010	0.0042	0.0977	0.0099	0.0120	0.0026	0.0051

Tabla 24: LDM y LC Método A - Día 2 (1)

DÍAS	Elementos	Al	As	B	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Fe
	Long. Onda	308.215	188.980	249.678	455.403	234.861	226.502	238.892	283.563	324.754	238.204
	Fortificación (mg/L)	0.010	0.015	0.006	0.0003	0.0003	0.0006	0.003	0.002	0.0015	0.006
Día 2	BKF-1	0.014904	0.015054	0.01119	0.000315	0.000257	0.000749	0.002986	0.002042	0.001518	0.007071
	BKF-2	0.025621	0.013227	0.011561	0.000292	0.000268	0.000689	0.003003	0.001935	0.001351	0.009595
	BKF-3	0.021783	0.017556	0.013234	0.000338	0.000244	0.000693	0.003359	0.00232	0.002031	0.008809
	BKF-4	0.014276	0.015525	0.011894	0.000346	0.000319	0.000663	0.003803	0.00189	0.001467	0.007236
	BKF-5	0.014667	0.011227	0.011968	0.000297	0.000303	0.000661	0.002801	0.00239	0.001772	0.00717
	BKF-6	0.015476	0.016071	0.010246	0.000317	0.000253	0.000679	0.003302	0.00226	0.00146	0.007378
	BKF-7	0.014377	0.016273	0.015747	0.000387	0.000248	0.000306	0.00397	0.001739	0.002189	0.007379
	Promedio	0.0173	0.0150	0.0123	0.0003	0.0003	0.0006	0.0033	0.0021	0.0017	0.0078
	Desvest.	0.00453	0.00212	0.00178	0.00003	0.00003	0.00015	0.00044	0.00025	0.00032	0.00099
	%RSD	26.2	14.1	14.5	10.0	10.8	23.3	13.1	11.8	19.1	12.6
	LDM	0.0142	0.0067	0.0056	0.0001	0.0001	0.0005	0.0014	0.0008	0.0010	0.0031
	LC	0.0453	0.0212	0.0178	0.0003	0.0003	0.0015	0.0044	0.0025	0.0032	0.0099

Tabla 25: LDM y LC Método A - Día 2 (2)

DÍAS	Elementos	Li	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	Pb	V	Zn
	Long. Onda	610.365	279.078	257.610	202.032	589.592	231.604	220.353	292.401	206.200
	Fortificación (mg/L)	0.01	0.005	0.0003	0.002	0.025	0.005	0.008	0.002	0.004
Día 2	BKF-1	0.009366	0.005525	0.000133	0.002266	0.02991	0.003855	0.005167	0.002181	0.005892
	BKF-2	0.011208	0.000542	0.000131	0.002638	0.05715	0.00498	0.007397	0.002325	0.005645
	BKF-3	0.00969	0.001582	0.000113	0.001882	0.032014	0.00608	0.007163	0.001679	0.006115
	BKF-4	0.011159	0.003484	0.000125	0.002338	0.057128	0.002991	0.005219	0.001828	0.003735
	BKF-5	0.01036	0.001522	0.000107	0.001834	0.060794	0.004379	0.007674	0.00212	0.002338
	BKF-6	0.012661	0.006056	0.000171	0.00239	0.05609	0.004789	0.007257	0.002251	0.001434
	BKF-7	0.007098	0.003566	0.000098	0.00162	0.027594	0.004101	0.009492	0.002627	0.002336
	Promedio	0.0102	0.0032	0.0001	0.0021	0.0458	0.0045	0.0071	0.0021	0.0039
	Desvest.	0.00176	0.00209	0.00002	0.00036	0.01507	0.00097	0.00150	0.00032	0.00195
	%RSD	17.2	65.8	19.0	17.0	32.9	21.8	21.2	14.7	49.7
	LDM	0.0055	0.0066	0.0001	0.0011	0.0473	0.0031	0.0047	0.0010	0.0061
	LC	0.0176	0.0209	0.0002	0.0036	0.1507	0.0097	0.0150	0.0032	0.0195

Tabla 26: LDM y LC Método A - Día 3 (1)

DÍAS	Elementos	Al	As	B	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Fe
	Long. Onda	308.215	188.980	249.678	455.403	234.861	226.502	238.892	283.563	324.754	238.204
	Fortificación (mg/L)	0.010	0.015	0.006	0.0003	0.0003	0.0006	0.003	0.002	0.0015	0.006
Día 3	BKF-1	0.012894	0.01065	0.008791	0.000248	0.000339	0.000811	0.003342	0.001687	0.002137	0.010172
	BKF-2	0.025633	0.013651	0.006861	0.000195	0.000259	0.000822	0.002441	0.001727	0.002246	0.008953
	BKF-3	0.020233	0.013879	0.007961	0.000191	0.000275	0.000762	0.001926	0.001604	0.001621	0.008469
	BKF-4	0.014975	0.013932	0.006988	0.000212	0.000341	0.000664	0.003741	0.002037	0.002175	0.007422
	BKF-5	0.016002	0.014761	0.007254	0.000169	0.000252	0.000763	0.002204	0.001544	0.001673	0.007904
	BKF-6	0.013526	0.010061	0.006009	0.00019	0.000252	0.000764	0.002993	0.001399	0.00213	0.008871
	BKF-7	0.015416	0.009267	0.006046	0.000205	0.000284	0.000605	0.00149	0.001879	0.002226	0.009187
	Promedio	0.0170	0.0123	0.0071	0.0002	0.0003	0.0007	0.0026	0.0017	0.0020	0.0087
	Desvest.	0.00450	0.00224	0.00100	0.00002	0.00004	0.00008	0.00080	0.00021	0.00027	0.00090
	%RSD	26.5	18.1	14.0	12.2	13.5	10.64	31.0	12.5	13.1	10.3
	LDM	0.0141	0.0070	0.0031	0.0001	0.0001	0.0002	0.0025	0.0007	0.0008	0.0028
	LC	0.0450	0.0224	0.0100	0.0002	0.0004	0.0008	0.0080	0.0021	0.0027	0.0090

Tabla 27: LDM y LC Método A - Día 3 (2)

DÍAS	Elementos	Li	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	Pb	V	Zn
	Long. Onda	610.365	279.078	257.610	202.032	589.592	231.604	220.353	292.401	206.200
	Fortificación (mg/L)	0.01	0.005	0.0003	0.002	0.025	0.005	0.008	0.002	0.004
Día 3	BKF-1	0.012389	0.007627	0.000259	0.001753	0.029361	0.007042	0.008692	0.00146	0.005503
	BKF-2	0.012041	0.007658	0.000236	0.002039	0.056436	0.005052	0.007377	0.001228	0.005198
	BKF-3	0.010201	0.007807	0.000196	0.001715	0.031492	0.006003	0.008292	0.001567	0.005209
	BKF-4	0.011768	0.006815	0.000192	0.002119	0.056259	0.007293	0.00919	0.001793	0.005395
	BKF-5	0.011785	0.007532	0.000256	0.002181	0.060815	0.004975	0.007276	0.002036	0.009
	BKF-6	0.010942	0.006441	0.000204	0.001726	0.055413	0.004675	0.005917	0.001559	0.005093
	BKF-7	0.007772	0.0087	0.000194	0.002197	0.054578	0.005469	0.007257	0.001778	0.005385
	Promedio	0.0110	0.0075	0.0002	0.0020	0.0492	0.0058	0.0077	0.0016	0.0058
	Desvest.	0.00160	0.00073	0.00003	0.00022	0.01299	0.00103	0.00110	0.00026	0.00141
	%RSD	14.5	9.7	13.6	11.3	26.4	17.9	14.2	16.1	24.1
	LDM	0.0050	0.0023	0.0001	0.0007	0.0408	0.0032	0.0034	0.0008	0.0044
	LC	0.0160	0.0073	0.0003	0.0022	0.1299	0.0103	0.0110	0.0026	0.0141

Tabla 28: Promedio final LDM y LC Método A (1)

DÍAS	Elementos	Al	As	B	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Fe
	Long. Onda	308.215	188.980	249.678	455.403	234.861	226.502	238.892	283.563	324.754	238.204
	Fortificación (mg/L)	0.010	0.015	0.006	0.0003	0.0003	0.0006	0.003	0.002	0.0015	0.006
PROM.	LDM	0.0146	0.0062	0.0048	0.0002	0.0001	0.0003	0.0018	0.0007	0.0009	0.0029
PROM.	LC	0.0464	0.0196	0.0154	0.0006	0.0003	0.0010	0.0056	0.0022	0.0030	0.0093
Requerimientos de LDM (mg/L) del laboratorio											
LDM - EPA 200.7 ^(a)		0.0450	0.0530	0.0057	0.0023	0.00027	0.0034	0.0070	0.0061	0.0054	0.0062
Reg. Calidad de agua de consumo ^(b)		0.200	0.010	1.500	0.700		0.003		0.050	2.000	0.300
ECA -Categ. 1 ^(c)		0.200	0.010	0.500	0.700	0.004	0.003		0.050	2.000	0.300
ECA -Categ. 3 ^(d)		5.000	0.05 / 0.10	0.50 / 5.00	0.700	0.100	0.005/0.010	0.05/1.00		0.20 / 0.50	1.000
ECA -Categ. 4 ^(d)			0.010		0.700		0.004			0.020	

(a) Método normalizado EPA 200.7 Revisión 4.4 (1994)

(b) Reglamento de la calidad del agua para el consumo humano- DS N° 031-2010-SA. DIGESA -MINISTERIO DE SALUD

(c) Estándares nacionales de calidad ambiental para agua -DS N° 002-2008-MINAM

(d) Estándares nacionales de calidad ambiental para agua -DS N° 002-2008-MINAM

(e) Estándares nacionales de calidad ambiental para agua -DS N° 002-2008-MINAM

Tabla 29: Promedio final LDM y LC Método A (2)

DÍAS	Elementos	Li	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	Pb	V	Zn
	Long. Onda	610.365	279.078	257.61	202.032	589.592	231.604	220.353	292.401	206.200
	Fortificación (mg/L)	0.01	0.005	0.0003	0.002	0.025	0.005	0.008	0.002	0.004
PROM.	LDM	0.0055	0.0046	0.0002	0.0010	0.0396	0.0031	0.0040	0.0009	0.0041
PROM.	LC	0.0174	0.0146	0.0005	0.0033	0.1261	0.0100	0.0126	0.0028	0.0129
Requerimientos de LDM (mg/L) del laboratorio										
LDM - EPA 200.7 ^(a)		0.0037	0.0300	0.0014	0.0120	0.0290	0.0150	0.0420	0.0075	0.0018
Reg. Calidad de agua de consumo ^(b)				0.400	0.070	200.000	0.020	0.010		3.000
ECA -Categ. 1 ^(c)				0.100			0.020	0.010	0.100	3.000
ECA -Categ. 3 ^(d)		2.500	150.000	0.200		200.000	0.200	0.050		2.0 /24.0
ECA -Categ. 4 ^(d)							0.025	0.001		0.030

(a) Método normalizado EPA 200.7 Revisión 4.4 (1994)

(b) Reglamento de la calidad del agua para el consumo humano- DS N° 031-2010-SA. DIGESA -MINISTERIO DE SALUD

(c) Estándares nacionales de calidad ambiental para agua -DS N° 002-2008-MINAM

(d) Estándares nacionales de calidad ambiental para agua -DS N° 002-2008-MINAM

(e) Estándares nacionales de calidad ambiental para agua -DS N° 002-2008-MINAM

4.2.3. Evaluación de veracidad del método A

El estudio de veracidad del método se realizó con materiales de referencia certificados marca ERA, las matrices utilizadas fueron tipo agua de consumo (Clean Water Metals) y agua residual (Effluent Trace Metals). Las tablas 30 y 31 muestran los valores experimentales obtenidos y el promedio final de 5 muestras analizadas utilizando el método A.

Tabla 30: Evaluación de veracidad con MRC Clean Water Metals (MRC 032) – Marca ERA

MRC Clean Water Metals (MRC 032)			MÉTODO A - MRC 032- Valores experimentales						
Elemento	Certificado mg/L	Performance QC mg/L	Elemento	Muestra 1 mg/L	Muestra 2 mg/L	Muestra 3 mg/L	Muestra 4 mg/L	Muestra 5 mg/L	Promedio mg/L
Al	0.3410	0.298 - 0.389	Al 308.215	0.3219	0.3187	0.3521	0.3259	0.3166	0.3271
As	0.0188	0.0164 - 0.0209	As 188.980	0.0157	0.0204	0.0181	0.0193	0.0191	0.0185
Ba	0.4310	0.392 - 0.470	Ba 455.403	0.4289	0.4250	0.4610	0.4347	0.4237	0.4347
Be	0.0117	0.0105 - 0.0128	Be 234.861	0.0124	0.0127	0.0129	0.0124	0.0113	0.0124
B	1.3200	1.18 - 1.50	B 249.678	1.2618	1.4012	1.4392	1.3645	1.3877	1.3709
Cd	0.0156	0.0138 - 0.0165	Cd 226.502	0.0160	0.0158	0.0170	0.0160	0.0156	0.0161
Cr	0.0352	0.032 - 0.0384	Cr 283.563	0.0350	0.0346	0.0366	0.0353	0.0342	0.0351
Co	0.0310	0.0288 - 0.0344	Co 238.892	0.0331	0.0332	0.0344	0.0324	0.0299	0.0326
Cu	0.2920	0.264 - 0.318	Cu 324.754	0.2920	0.2865	0.3109	0.2908	0.2875	0.2935
Fe	0.2890	0.260 - 0.321	Fe 238.204	0.3043	0.3137	0.3164	0.2982	0.2729	0.3011
Pb	0.0134	0.0121 - 0.0147	Pb 220.353	0.0126	0.0125	0.0146	0.0135	0.0132	0.0133
Li	0.2200	0.197 - 0.244	Li 610.365	0.1996	0.2385	0.2374	0.2321	0.2380	0.2292
Mn	0.0541	0.050 - 0.059	Mn 257.610	0.0549	0.0543	0.0581	0.0551	0.0538	0.0552
Mo	0.0939	0.0842 - 0.102	Mo 202.032	0.0916	0.0911	0.0958	0.0916	0.0895	0.0919
Ni	0.0197	0.0179 - 0.0215	Ni 231.604	0.0222	0.0192	0.0240	0.0233	0.0207	0.0219
V	0.0183	0.0167 - 0.0196	V 292.401	0.0183	0.0181	0.0199	0.0188	0.0181	0.0186
Zn	0.1870	0.169 - 0.206	Zn 206.200	0.1898	0.1865	0.2026	0.1920	0.1858	0.1913

Tabla 31: Evaluación de veracidad con MRC Effluent Trace Metals (MRC 034) - Marca ERA

MRC Effluent Trace Metals 034			MÉTODO A - MRC 034 - Valores experimentales						
Elemento	Certificado mg/L	Performance QC mg/L	Elemento	Muestra 1 mg/L	Muestra 2 mg/L	Muestra 3 mg/L	Muestra 4 mg/L	Muestra 5 mg/L	Promedio mg/L
Al	1.460	1.270 - 1.660	Al 308.215	1.4435	1.4247	1.4373	1.3628	1.4365	1.4210
As	0.195	0.170 - 0.216	As 188.980	0.1925	0.1989	0.1972	0.1688	0.1970	0.1909
Ba	1.570	1.430 - 1.710	Ba 455.403	1.3783	1.5543	1.5209	1.6226	1.4747	1.5102
Be	0.275	0.248 - 0.300	Be 234.861	0.2605	0.3196	0.3149	0.3367	0.3048	0.3073
B	0.996	0.893 - 1.140	B 249.678	1.0530	1.0819	1.0814	0.9573	1.0704	1.0488
Cd	0.446	0.395 - 0.473	Cd 226.502	0.4559	0.4671	0.4676	0.3996	0.4648	0.4510
Cr	0.432	0.393 - 0.471	Cr 283.563	0.4260	0.4333	0.4355	0.3880	0.4344	0.4234
Co	0.686	0.683 - 0.761	Co 238.892	0.7382	0.7490	0.7494	0.6496	0.7464	0.7265
Cu	0.663	0.600 - 0.723	Cu 324.754	0.6655	0.6700	0.6681	0.6178	0.6750	0.6593
Fe	1.250	1.130 - 1.390	Fe 238.204	1.3208	1.3468	1.3480	1.1538	1.3448	1.3028
Pb	0.704	0.635 - 0.774	Pb 220.353	0.7002	0.6823	0.6890	0.7312	0.6870	0.6979
Mn	0.606	0.560 - 0.661	Mn 257.610	0.6202	0.6331	0.6341	0.5432	0.6302	0.6122
Mo	0.391	0.351 - 0.426	Mo 202.032	0.3907	0.3975	0.3973	0.3423	0.3963	0.3848
Ni	0.402	0.366 - 0.438	Ni 231.604	0.3970	0.4023	0.3999	0.3591	0.4043	0.3925
V	0.742	0.675 - 0.794	V 292.401	0.7465	0.7527	0.7498	0.6954	0.7498	0.7389
Zn	1.140	1.030 - 1.250	Zn 206.200	1.1429	1.1633	1.1633	1.0059	1.1546	1.1260

Prueba T de 01 muestra para el MRC 032 (Clean Water Metals)

En este caso, se utilizó el software Minitab 17 para realizar la prueba T de 01 muestra y determinar si la media de los 5 valores obtenidos experimentalmente difiere significativamente de los valores certificados del **MRC Clean Water Metals (MRC 032)**.

Esta prueba se realizó para cada elemento y los resultados obtenidos son mostrados desde la gráfica 47 hasta la gráfica 63.

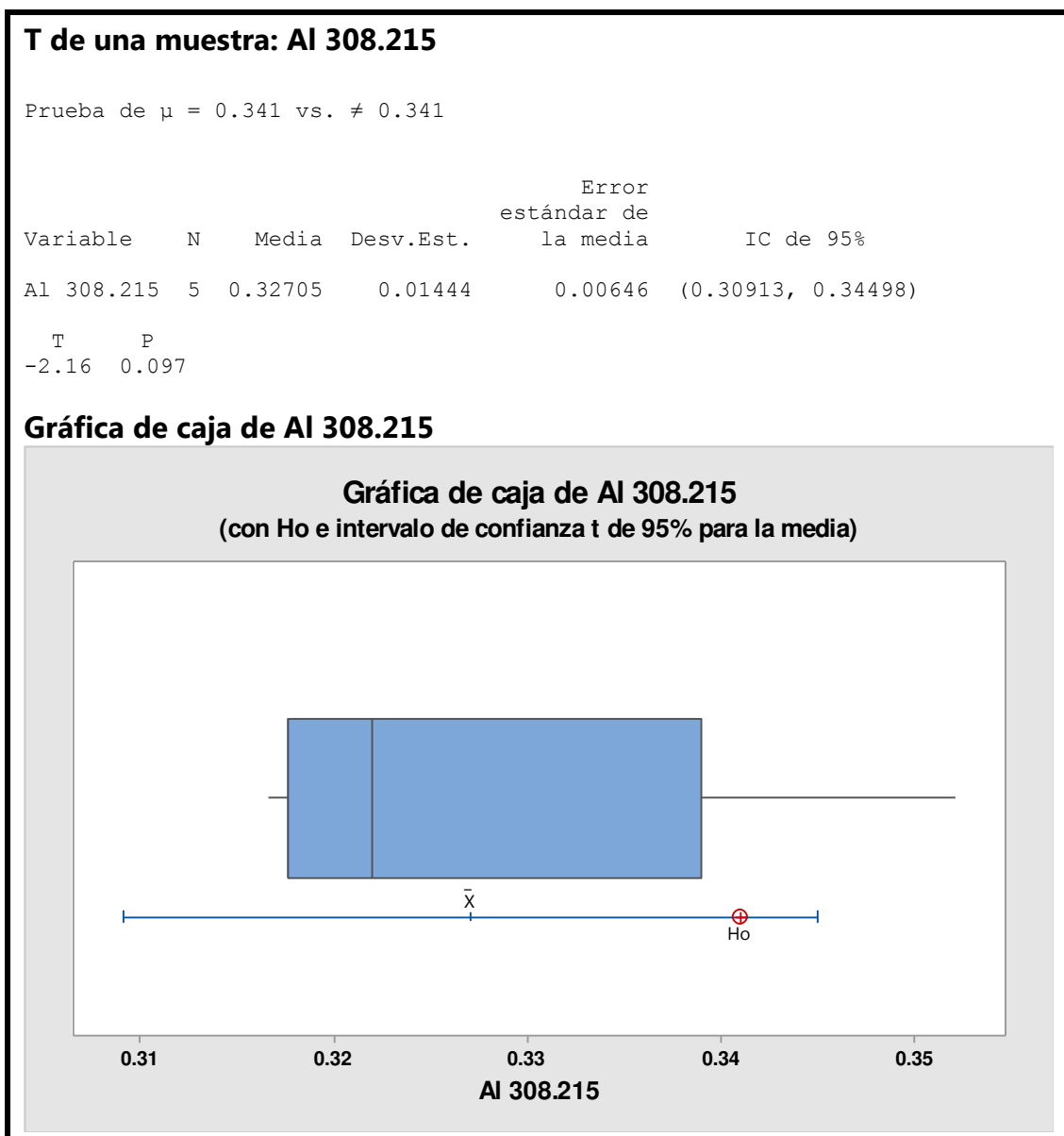


Figura 47: Prueba T de 1 muestra para Al 308.215nm

T de una muestra: As 188.980

Prueba de $\mu = 0.0188$ vs. $\neq 0.0188$

Variable	N	Media	Desv.Est.	Error estándar de la media	IC de 95%
As 188.980	5	0.018511	0.001775	0.000794	(0.016307, 0.020715)
T	P				
-0.36	0.735				

Gráfica de caja de As 188.980

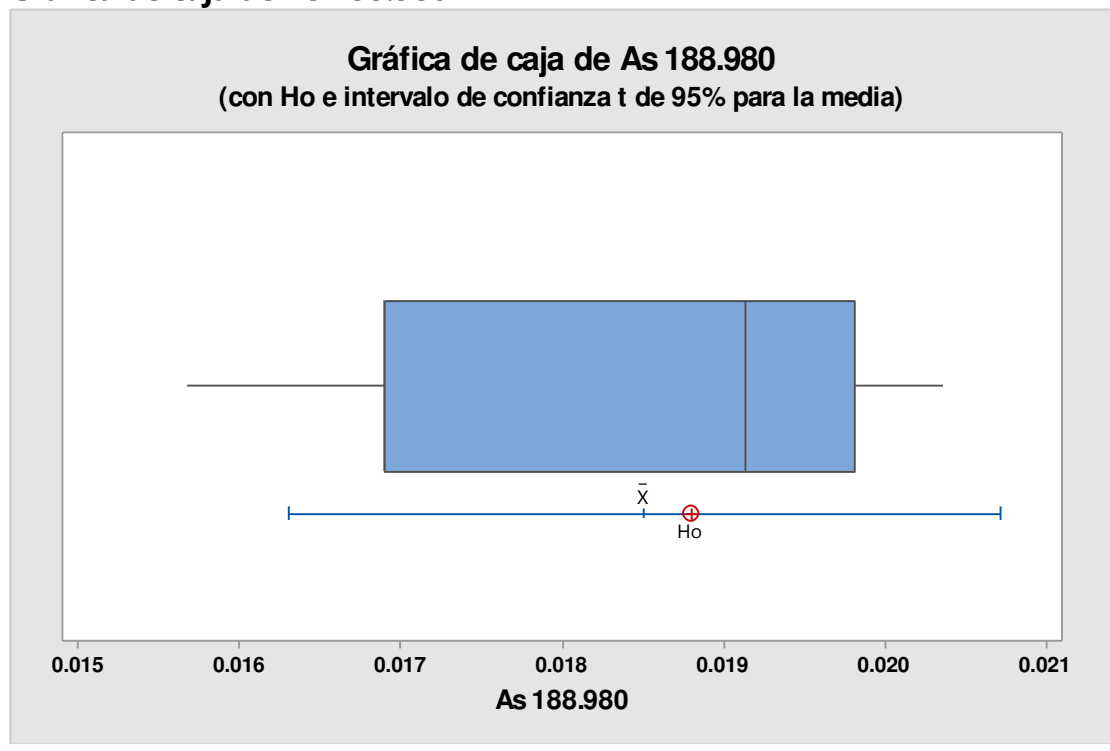


Figura 48: Prueba T de 1 muestra para As 188.980 nm

T de una muestra: Ba 455.403

Prueba de $\mu = 0.431$ vs. $\neq 0.431$

Variable	N	Media	Desv.Est.	Error estándar de la media	IC de 95%
Ba 455.403	5	0.43467	0.01531	0.00685	(0.41566, 0.45369)
T	P				
0.54	0.620				

Gráfica de caja de Ba 455.403

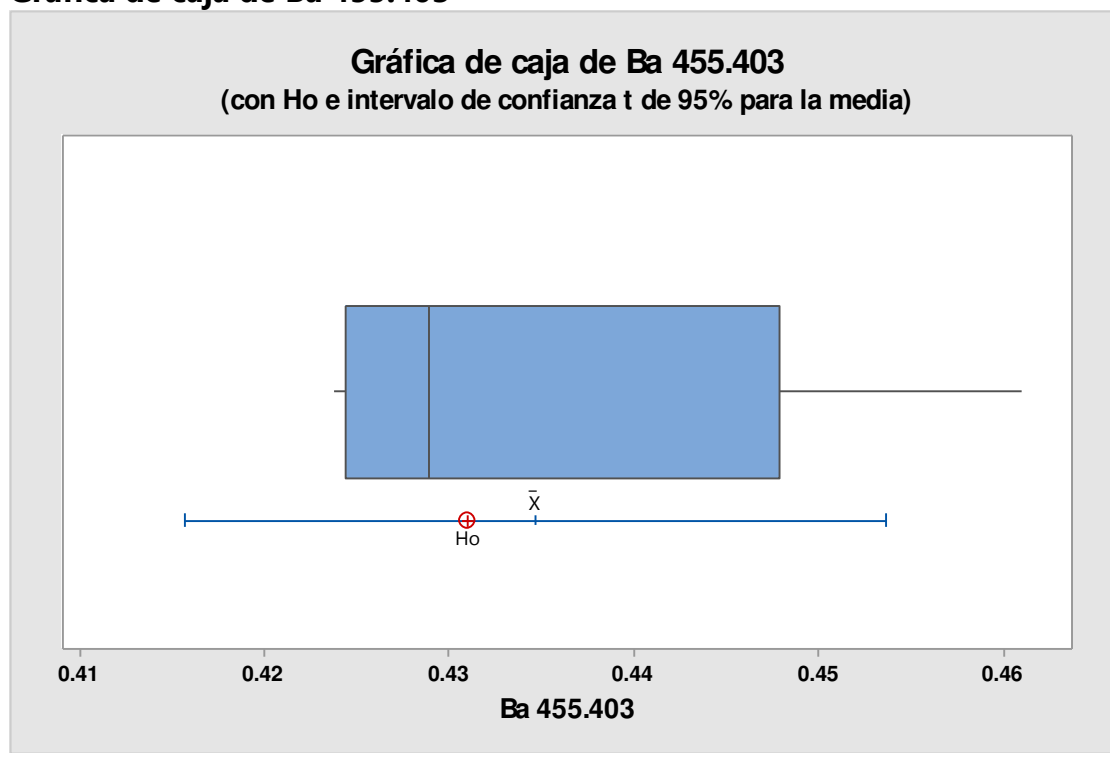


Figura 49: Prueba T de 1 muestra para Ba 455.403 nm

T de una muestra: Be 234.861

Prueba de $\mu = 0.0117$ vs. $\neq 0.0117$

Variable	N	Media	Desv.Est.	Error estándar de la media	IC de 95%
Be 234.861	5	0.012360	0.000606	0.000271	(0.011607, 0.013112)

T	P
2.43	0.072

Gráfica de caja de Be 234.861

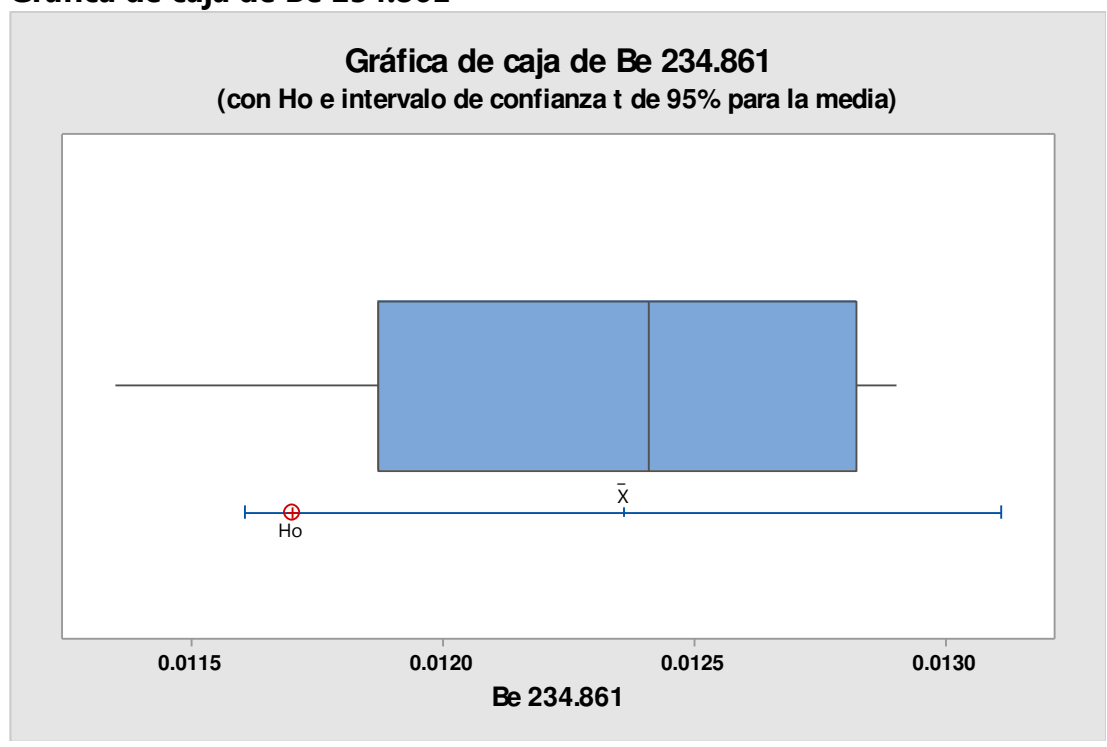


Figura 50: Prueba T de 1 muestra para Be 234.861 nm

T de una muestra: B 249.678Prueba de $\mu = 1.32$ vs. $\neq 1.32$

Variable	N	Media	Desv.Est.	Error estándar de la media	IC de 95%	T	P
B 249.678	5	1.3709	0.0667	0.0298	(1.2880, 1.4537)	1.70	0.163

Gráfica de caja de B 249.678**Figura 51:** Prueba T de 1 muestra para B 249.678 nm

T de una muestra: Cd 226.502

Prueba de $\mu = 0.0156$ vs. $\neq 0.0156$

Variable	N	Media	Desv.Est.	Error estándar de la media	IC de 95%
Cd 226.502	5	0.016069	0.000554	0.000248	(0.015381, 0.016757)
T	P				
1.89	0.131				

Gráfica de caja de Cd 226.502

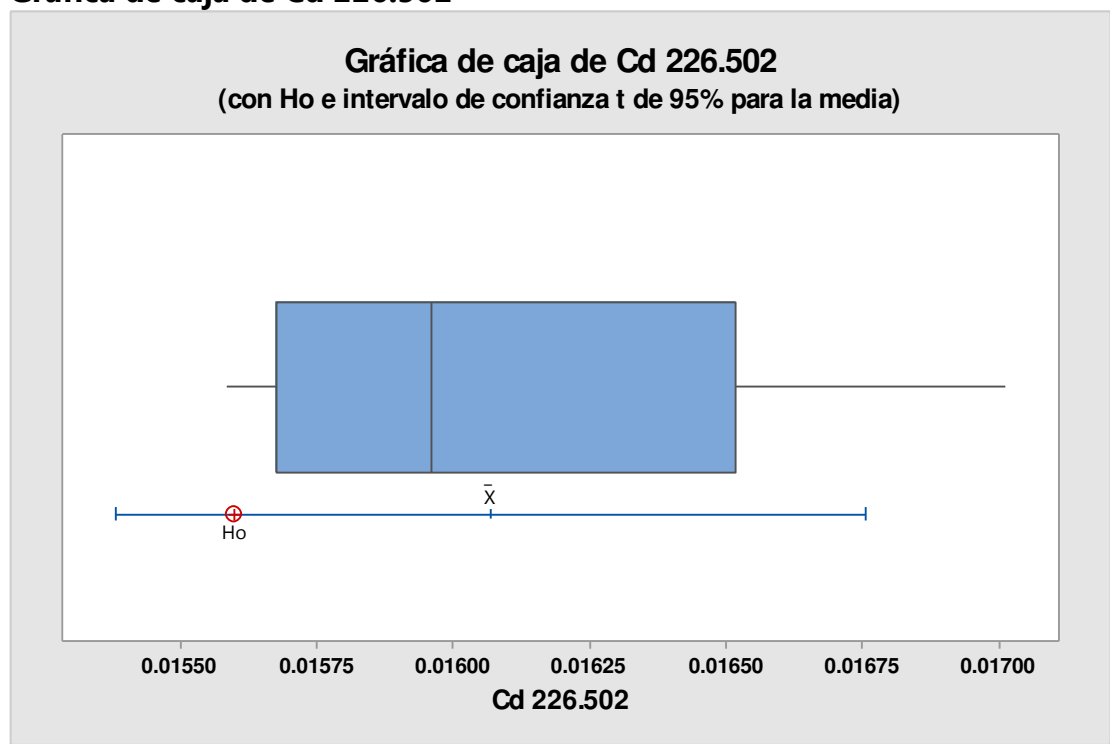


Figura 52: Prueba T de 1 muestra para Cd 226.502 nm

T de una muestra: Cr 283.563

Prueba de $\mu = 0.0352$ vs. $\neq 0.0352$

Variable	N	Media	Desv.Est.	Error estándar de la media	IC de 95%
Cr 283.563	5	0.035142	0.000901	0.000403	(0.034022, 0.036261)
T	P				
-0.14	0.892				

Gráfica de caja de Cr 283.563

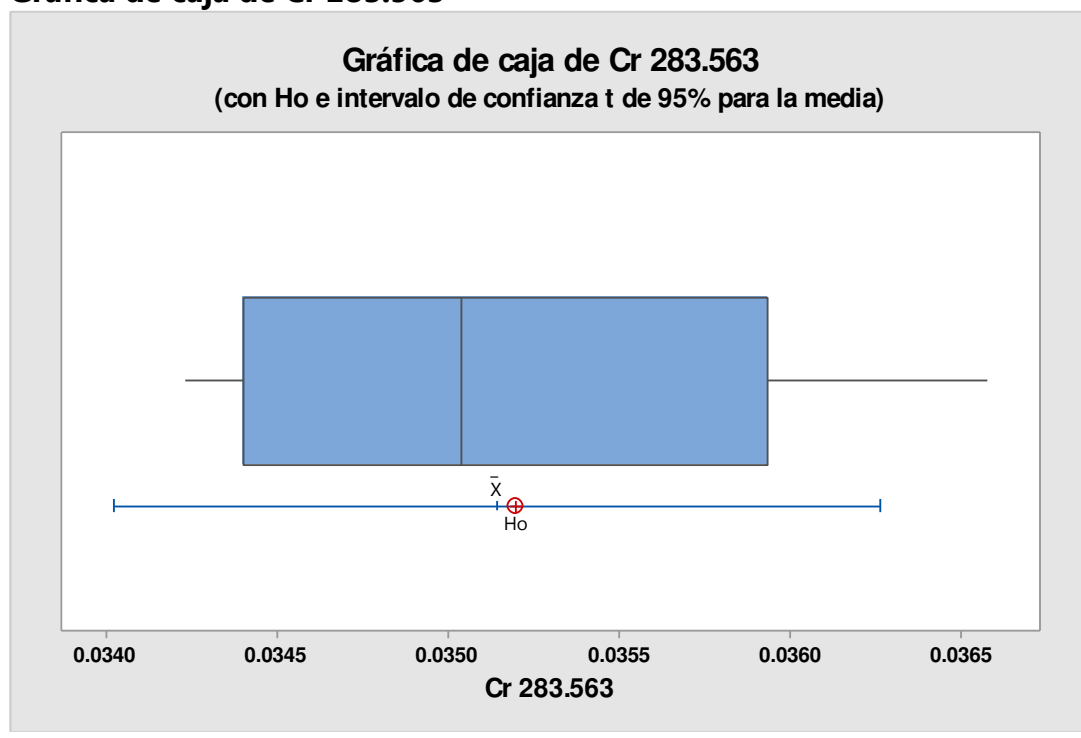


Figura 53: Prueba T de 1 muestra para Cr 283.563 nm

T de una muestra: Co 238.892

Prueba de $\mu = 0.031$ vs. $\neq 0.031$

Variable	N	Media	Desv.Est.	Error estándar de la media	IC de 95%
Co 238.892	5	0.032602	0.001688	0.000755	(0.030506, 0.034698)
T	P				
2.12	0.101				

Gráfica de caja de Co 238.892

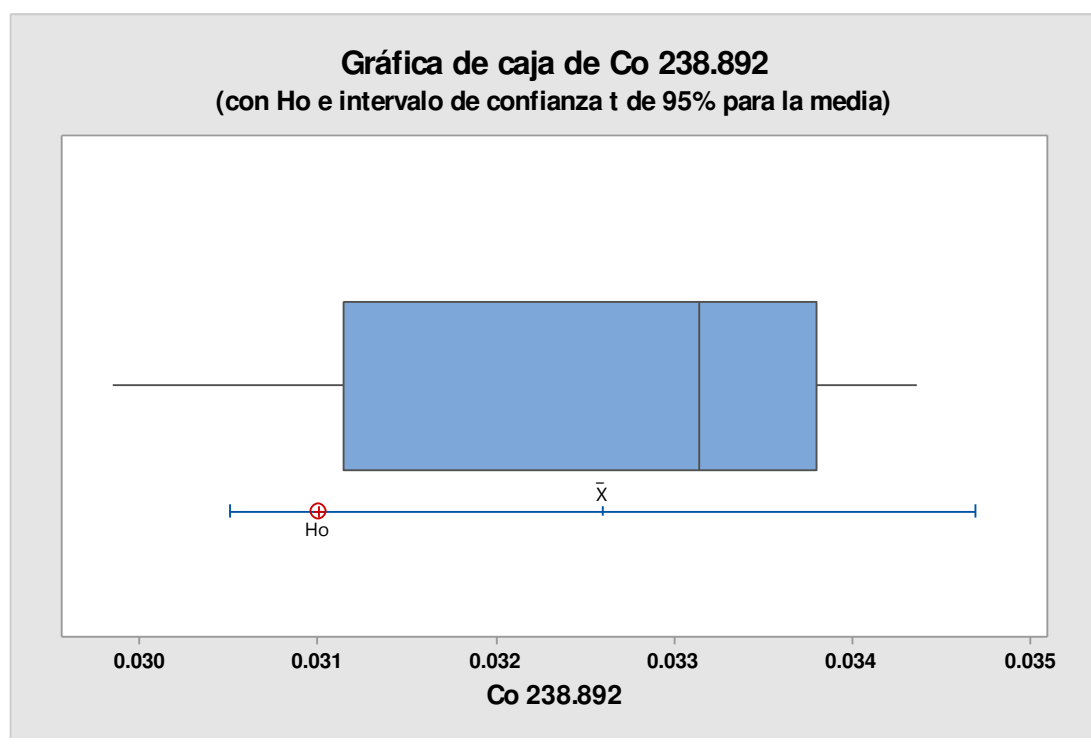


Figura 54: Prueba T de 1 muestra para Co 238.892 nm

T de una muestra: Cu 324.754

Prueba de $\mu = 0.292$ vs. $\neq 0.292$

Variable	N	Media	Desv.Est.	Error estándar de la media	IC de 95%
Cu 324.754	5	0.29354	0.00996	0.00445	(0.28117, 0.30591)
T					
0.35					
P					
0.747					

Gráfica de caja de Cu 324.754

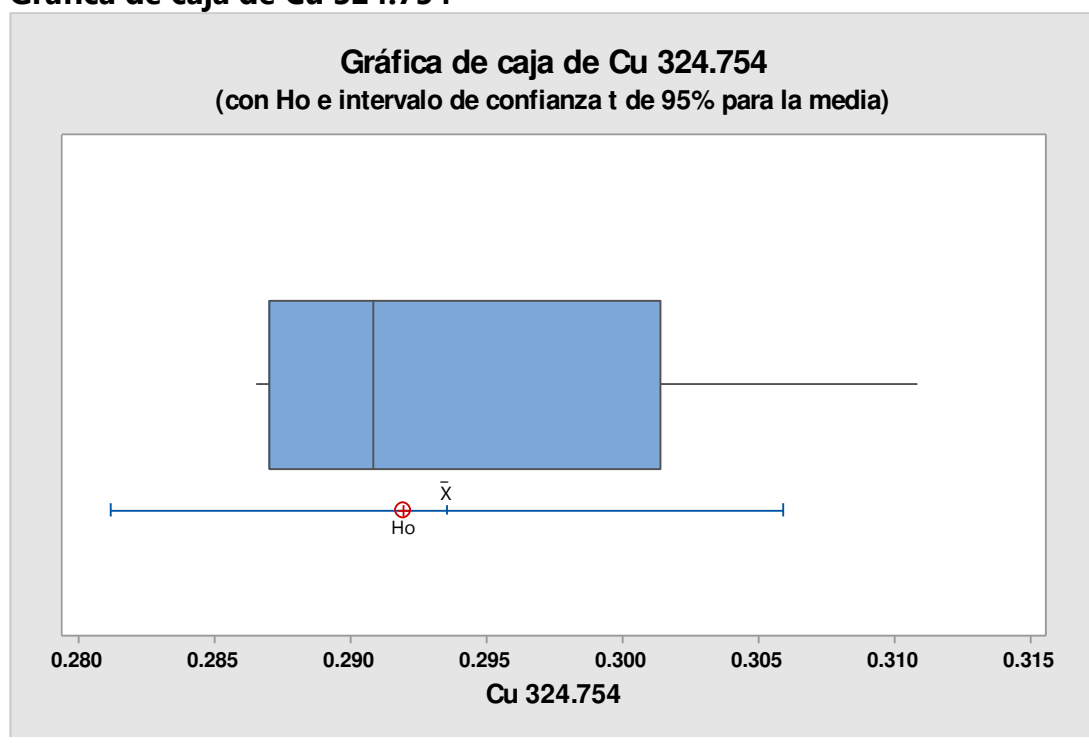
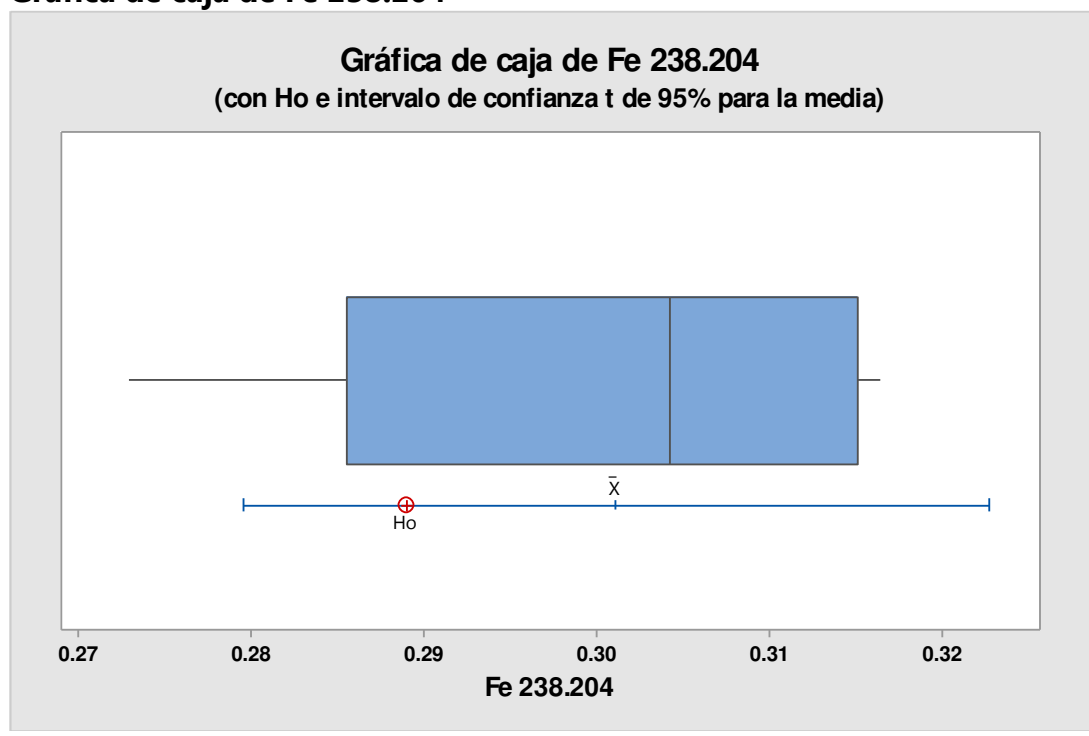


Figura 55: Prueba T de 1 muestra para Cu 324.754 nm

T de una muestra: Fe 238.204Prueba de $\mu = 0.289$ vs. $\neq 0.289$

Variable	N	Media	Desv.Est.	Error estándar de la media	IC de 95%
Fe 238.204	5	0.30110	0.01737	0.00777	(0.27953, 0.32266)
T	P				
1.56	0.194				

Gráfica de caja de Fe 238.204**Figura 56:** Prueba T de 1 muestra para Fe 238.204 nm

T de una muestra: Pb 220.353

Prueba de $\mu = 0.0134$ vs. $\neq 0.0134$

Variable	N	Media	Desv.Est.	Error estándar de la media	IC de 95%
Pb 220.353	5	0.013263	0.000847	0.000379	(0.012212, 0.014314)
T	P				
-0.36	0.736				

Gráfica de caja de Pb 220.353

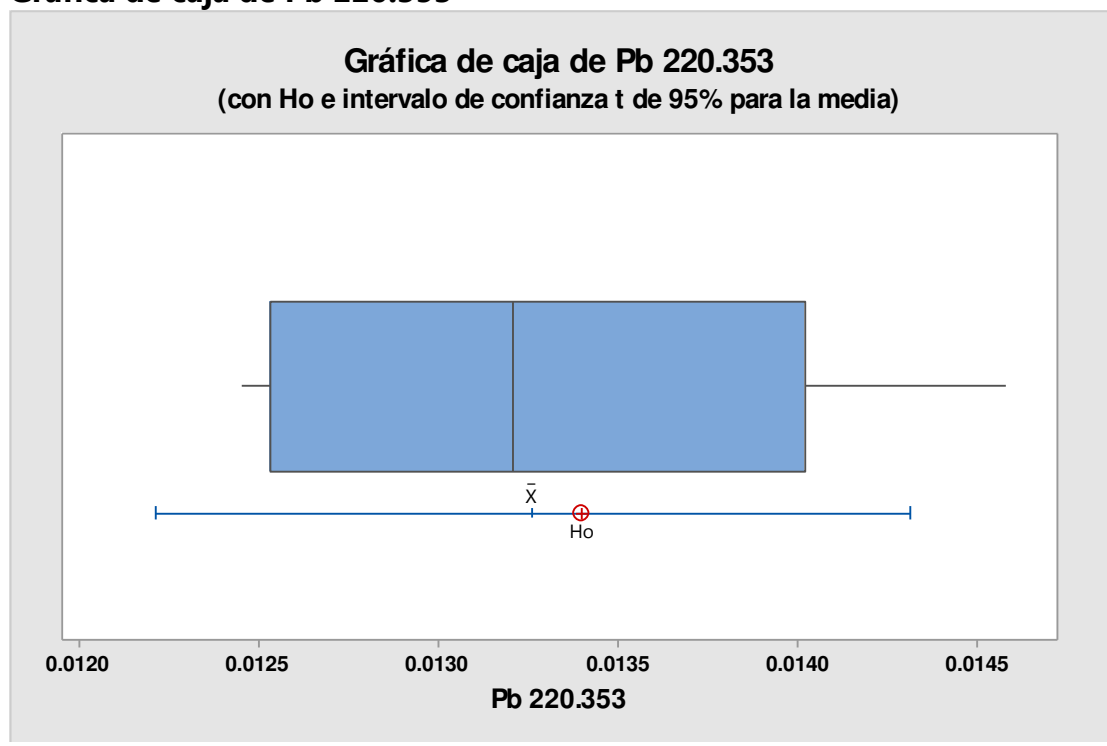


Figura 57: Prueba T de 1 muestra para Pb 220.353 nm

T de una muestra: Li 610.365

Prueba de $\mu = 0.22$ vs. $\neq 0.22$

Variable	N	Media	Desv.Est.	Error estándar de la media	IC de 95%
Li 610.365	5	0.22916	0.01670	0.00747	(0.20842, 0.24989)
T	P				
1.23	0.287				

Gráfica de caja de Li 610.365

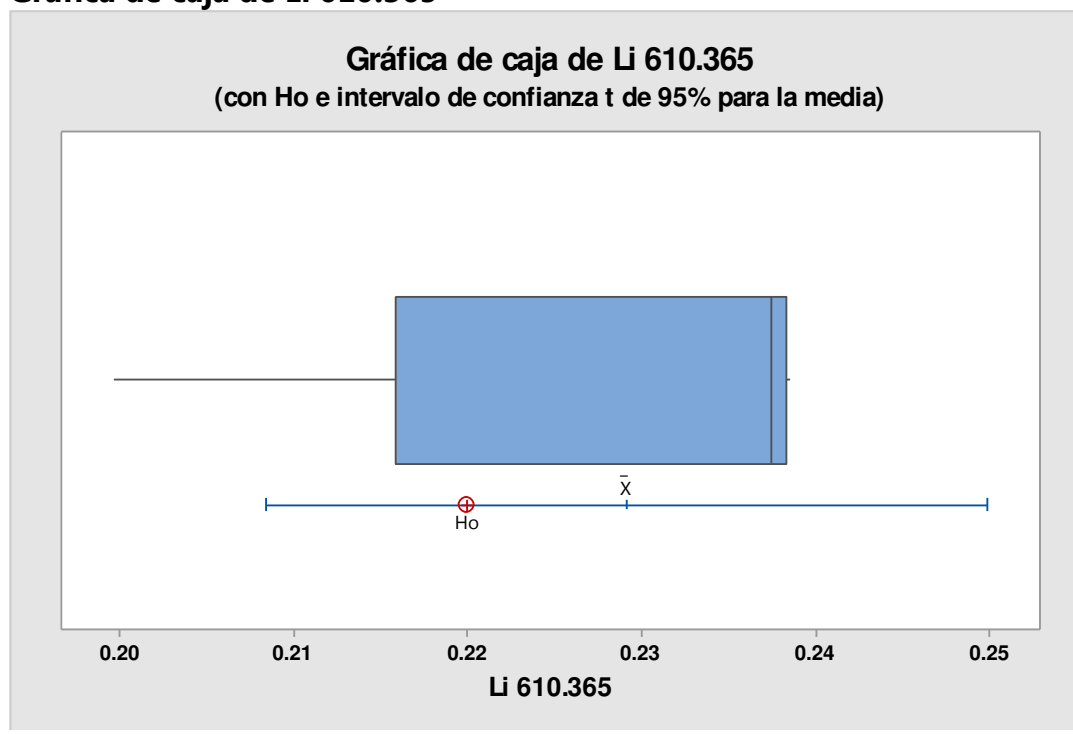


Figura 58: Prueba T de 1 muestra para Li 610.365 nm

T de una muestra: Mn 257.610

Prueba de $\mu = 0.0541$ vs. $\neq 0.0541$

Variable	N	Media	Desv.Est.	Error estándar de la media	IC de 95%
Mn 257.610	5	0.055247	0.001675	0.000749	(0.053167, 0.057327)
T	P				
1.53	0.201				

Gráfica de caja de Mn 257.610

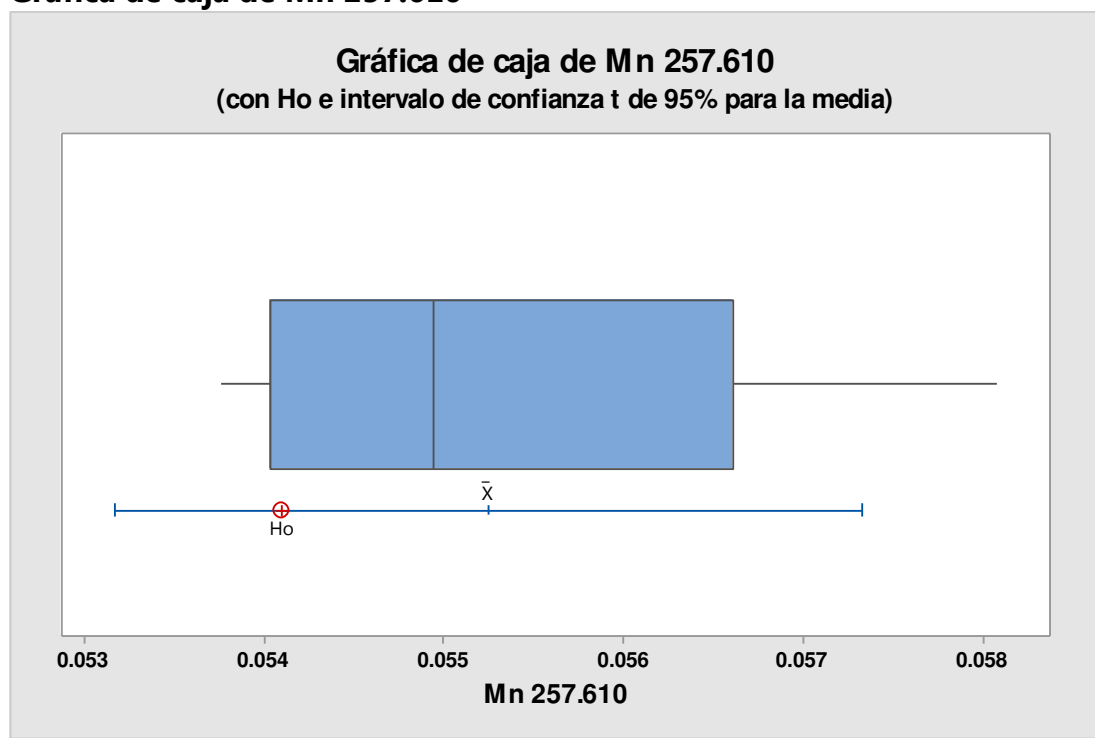


Figura 59: Prueba T de 1 muestra para Mn 257.610 nm

T de una muestra: Mo 202.032

Prueba de $\mu = 0.0939$ vs. $\neq 0.0939$

Variable	N	Media	Desv.Est.	Error estándar de la media	IC de 95%
Mo 202.032	5	0.09195	0.00235	0.00105	(0.08904, 0.09486)
T	P				
-1.86	0.136				

Gráfica de caja de Mo 202.032

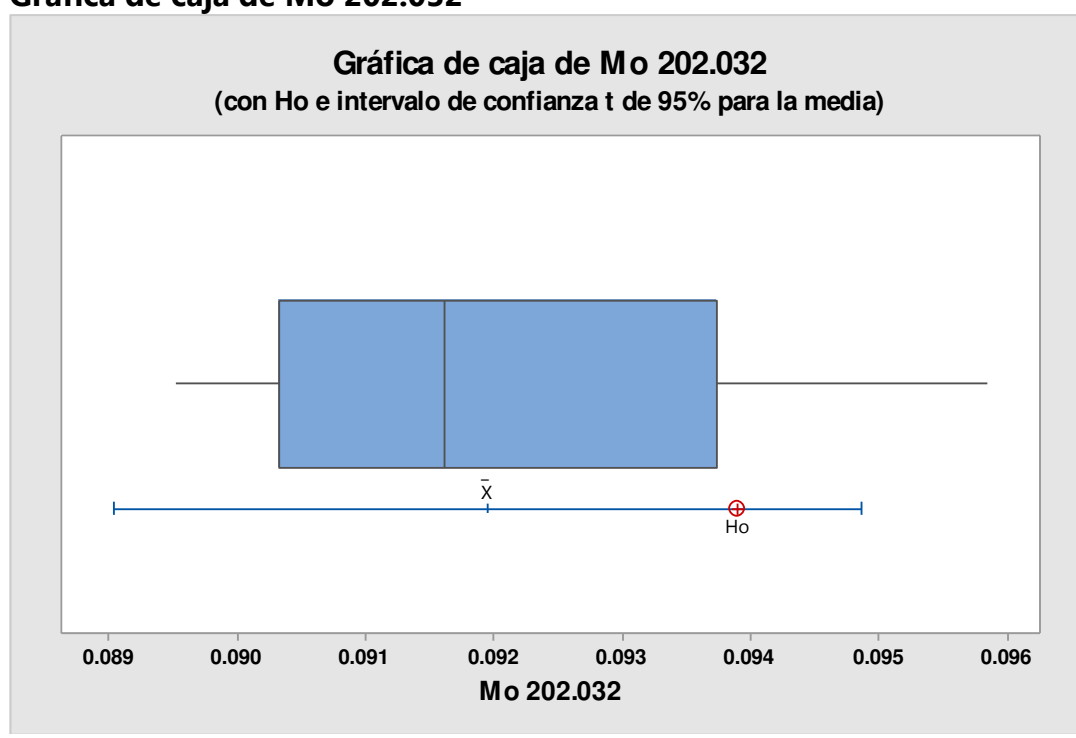


Figura 60: Prueba T de 1 muestra para Mo 202.032 nm

T de una muestra: Ni 231.604

Prueba de $\mu = 0.0197$ vs. $\neq 0.0197$

Variable	N	Media	Desv.Est.	Error estándar de la media	IC de 95%
Ni 231.604	5	0.021881	0.001958	0.000875	(0.019450, 0.024311)
T	P				
2.49	0.067				

Gráfica de caja de Ni 231.604

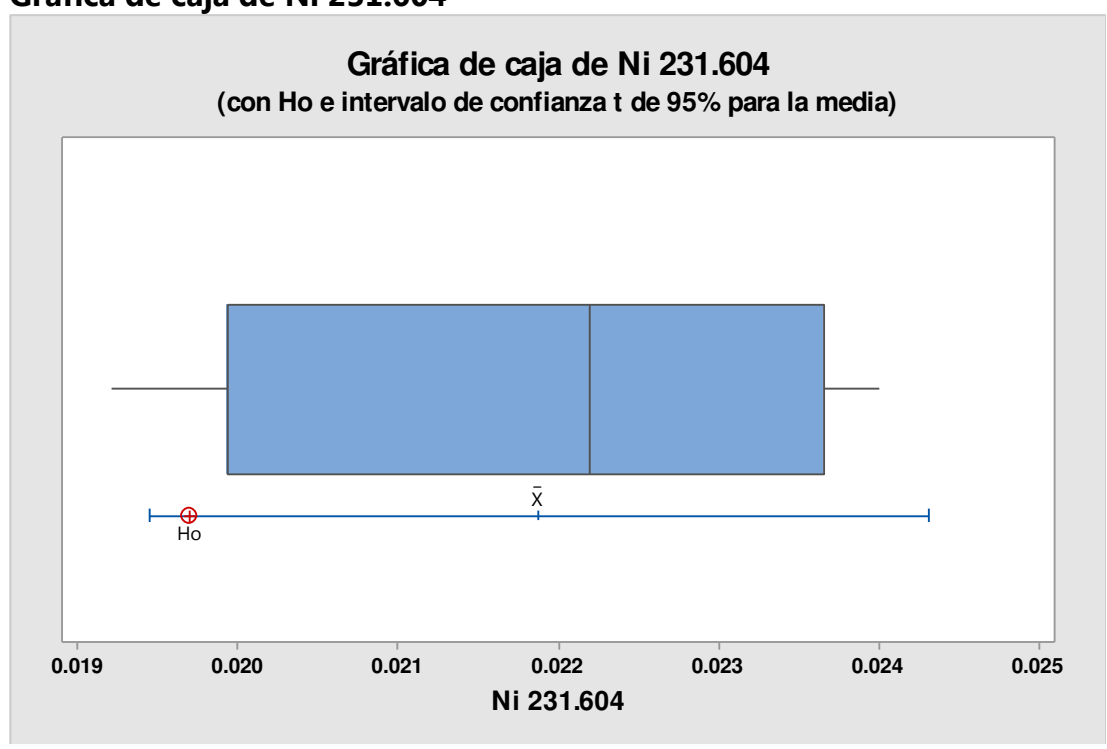


Figura 61: Prueba T de 1 muestra para Ni 231.604 nm

T de una muestra: V 292.401

Prueba de $\mu = 0.0183$ vs. $\neq 0.0183$

Variable	N	Media	Desv.Est.	Error estándar de la media	IC de 95%
V 292.401	5	0.018632	0.000755	0.000337	(0.017695, 0.019569)
T	P				
0.98	0.381				

Gráfica de caja de V 292.401

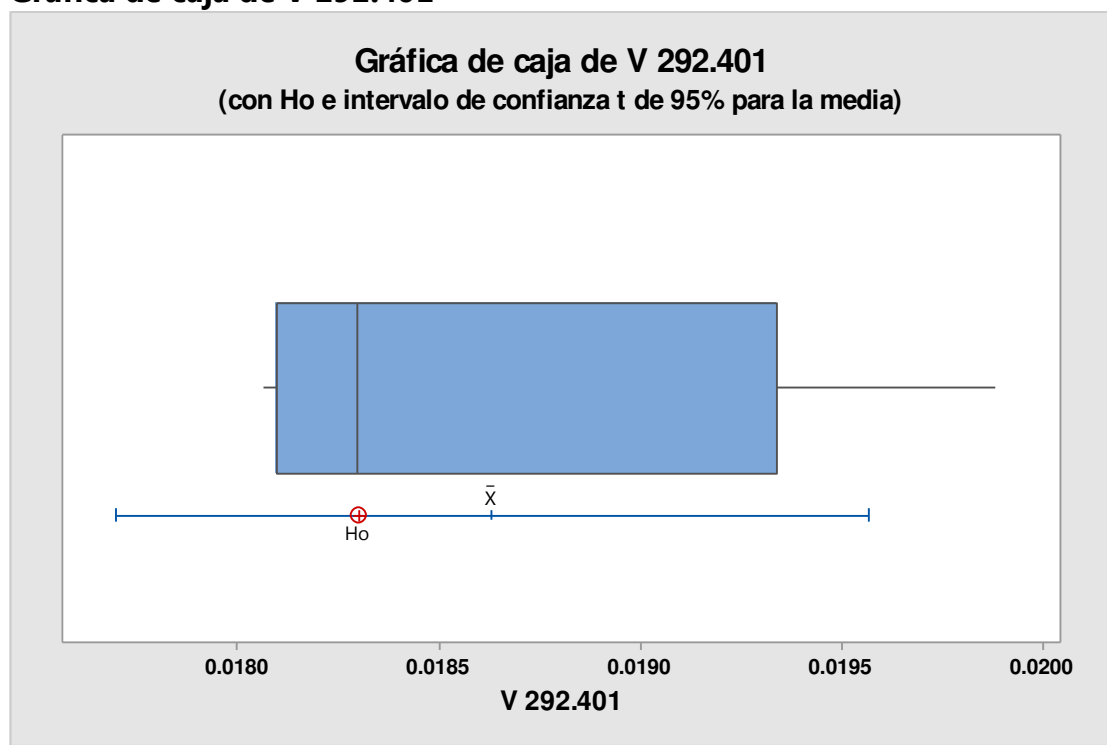


Figura 62: Prueba T de 1 muestra para V 292.401 nm

T de una muestra: Zn 206.200

Prueba de $\mu = 0.187$ vs. $\neq 0.187$

Variable	N	Media	Desv.Est.	Error estándar de la media	IC de 95%
Zn 206.200	5	0.19132	0.00677	0.00303	(0.18291, 0.19974)
T	P				
1.43	0.227				

Gráfica de caja de Zn 206.200

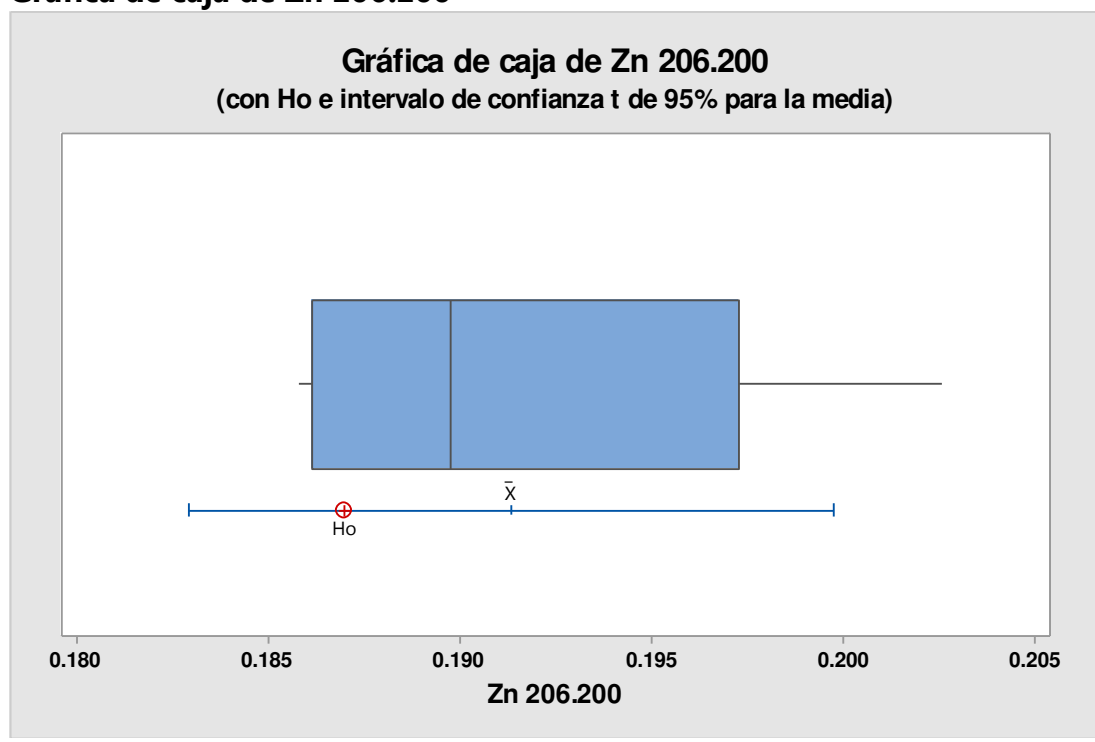


Figura 63: Prueba T de 1 muestra para Zn 206.200 nm

Prueba T de 01 muestra para el MRC 034 (Effluent Trace Metals)

En este caso, se utilizó el software Minitab 17 para realizar la prueba T de 01 muestra y determinar si la media de los 5 valores obtenidos experimentalmente difiere significativamente de los valores certificados del **MRC Effluent Trace Metals (MRC 034)**.

Esta prueba se realizó para cada elemento y los resultados obtenidos son mostrados desde la gráfica 64 hasta la gráfica 79.

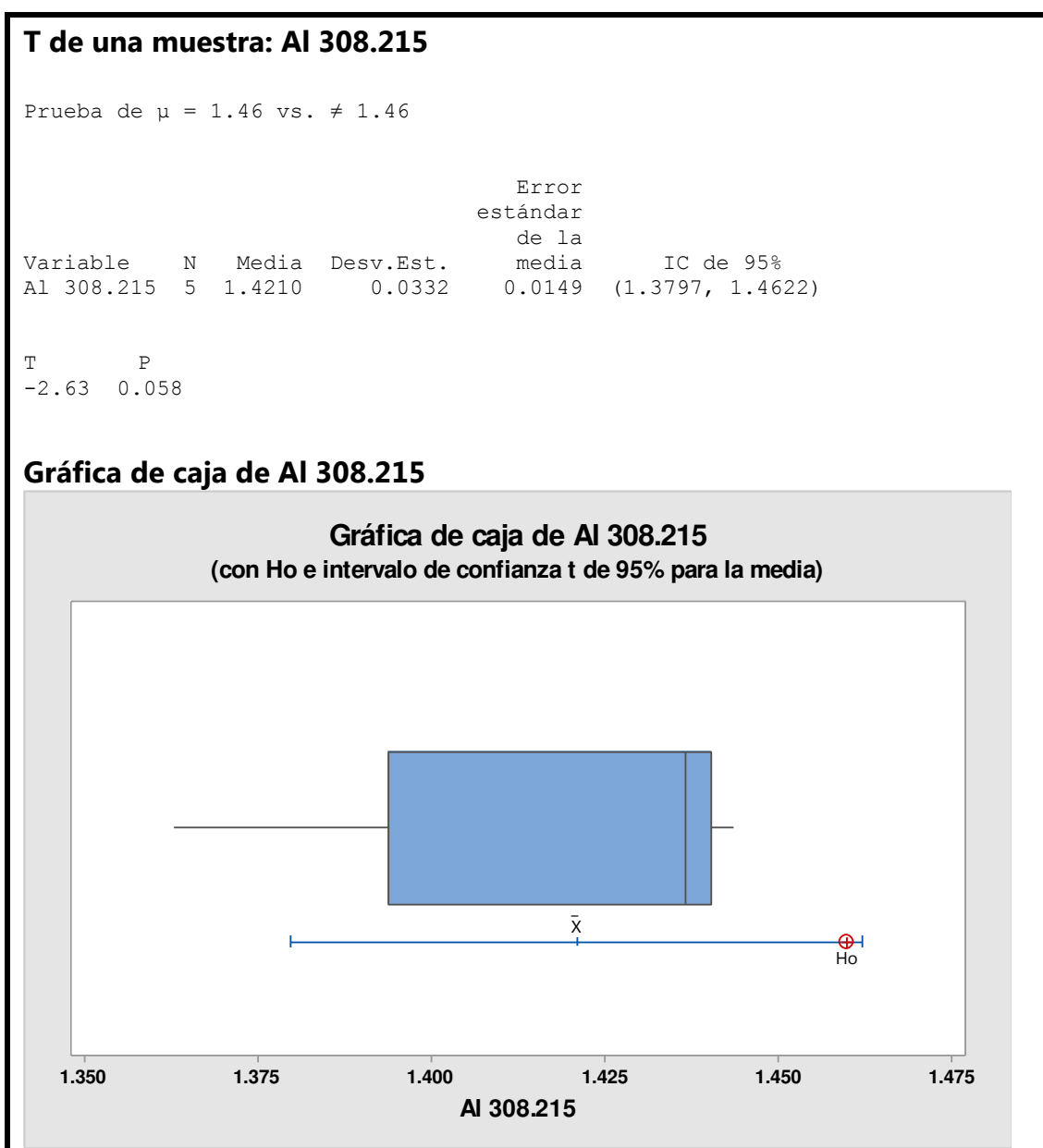
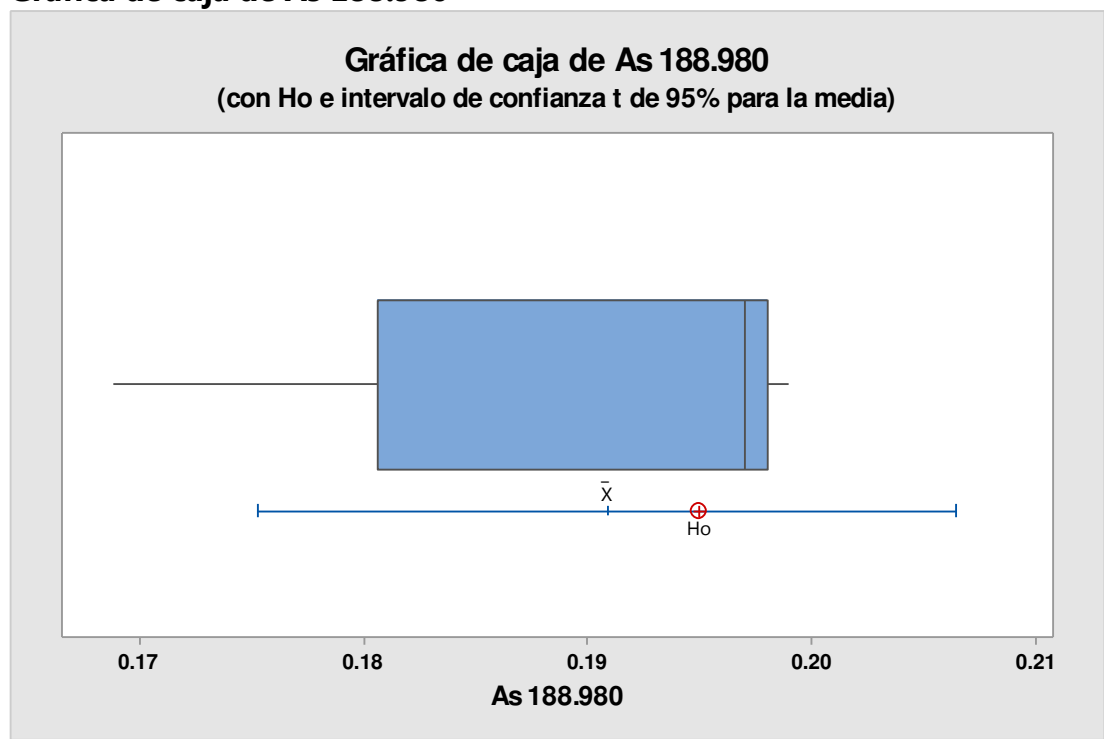


Figura 64: Prueba T de 1 muestra para Al 308.215 nm

T de una muestra: As 188.980Prueba de $\mu = 0.195$ vs. $\neq 0.195$

Variable	N	Media	Desv.Est.	Error estándar de la media	IC de 95%
As 188.980	5	0.19086	0.01256	0.00562	(0.17527, 0.20646)
T	P				
-0.74	0.503				

Gráfica de caja de As 188.980**Figura 65:** Prueba T de 1 muestra para As 188.980 nm

T de una muestra: Ba 455.403

Prueba de $\mu = 1.57$ vs. $\neq 1.57$

Variable	N	Media	Desv.Est.	Error estándar de la media	IC de 95%
Ba 455.403	5	1.5102	0.0913	0.0408	(1.3968, 1.6235)
T	P				
-1.47	0.217				

Gráfica de caja de Ba 455.403

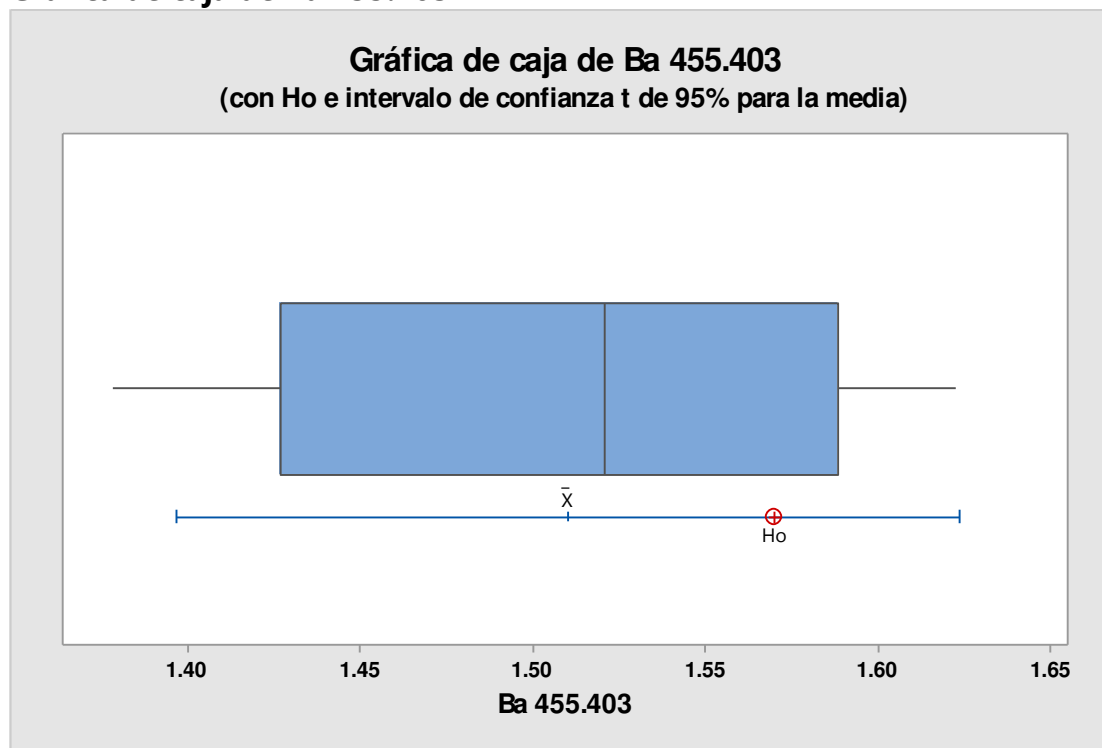


Figura 66: Prueba T de 1 muestra para Ba 455.403 nm

T de una muestra: Be 234.861

Prueba de $\mu = 0.275$ vs. $\neq 0.275$

Variable	N	Media	Desv.Est.	Error estándar de la media	IC de 95%
Be 234.861	5	0.3073	0.0286	0.0128	(0.2718, 0.3428)
T	P				
2.52	0.065				

Gráfica de caja de Be 234.861

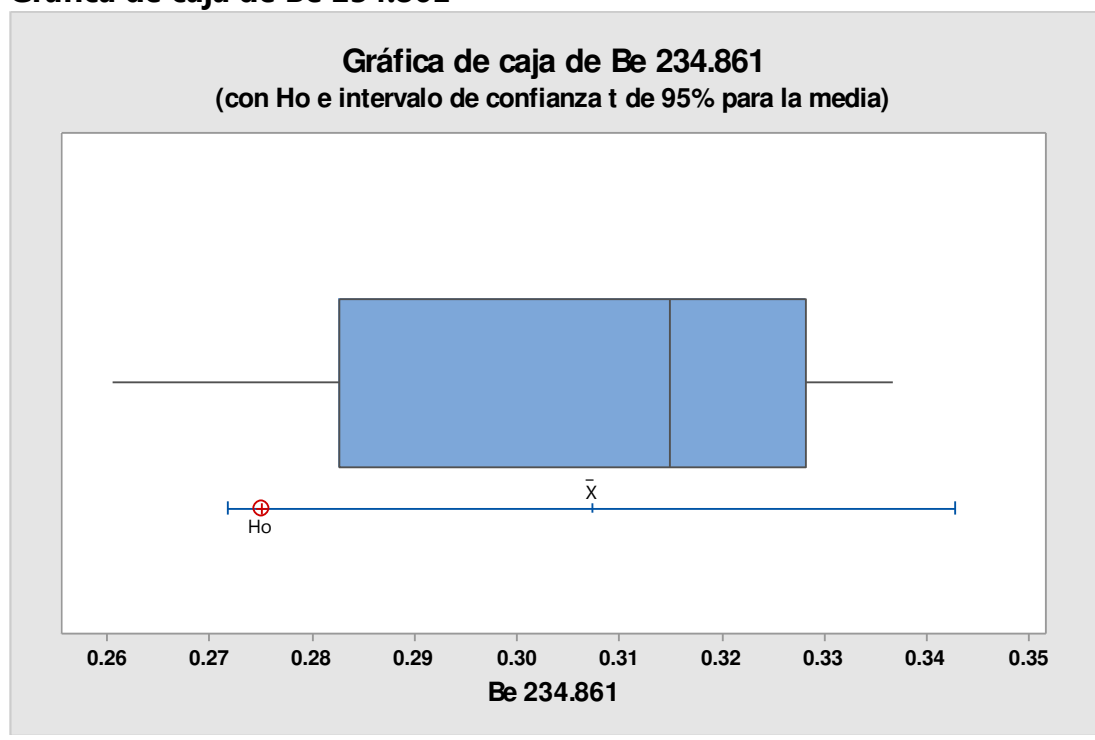


Figura 67: Prueba T de 1 muestra para Be 234.861 nm

T de una muestra: B 249.678

Prueba de $\mu = 0.996$ vs. $\neq 0.996$

Variable	N	Media	Desv.Est.	Error estándar de la media	IC de 95%	T	P
B 249.678	5	1.0488	0.0525	0.0235	(0.9836, 1.1139)	2.25	0.088

Gráfica de caja de B 249.678

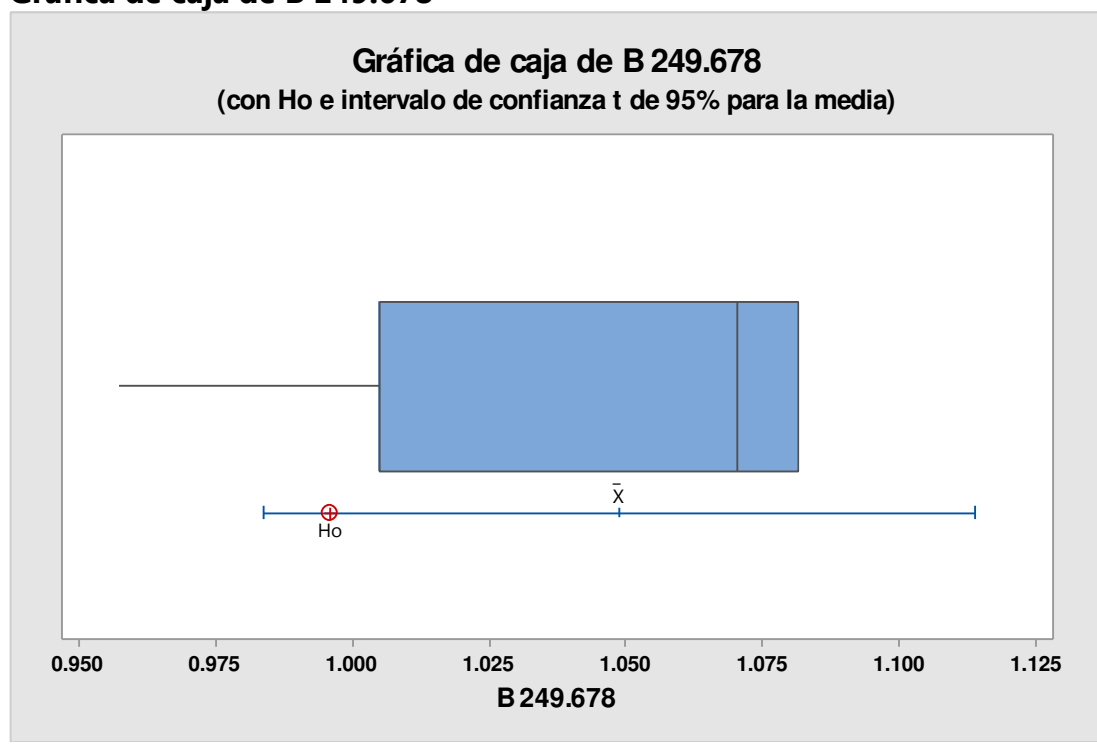
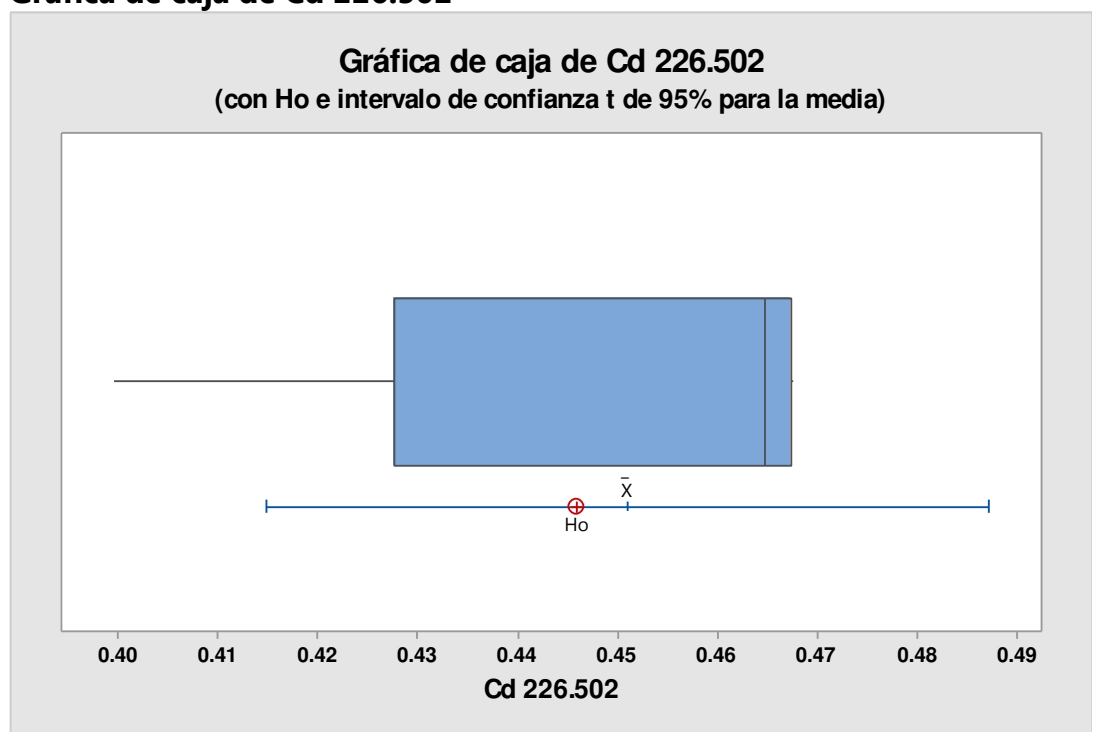


Figura 68: Prueba T de 1 muestra para B 249.678 nm

T de una muestra: Cd 226.502Prueba de $\mu = 0.446$ vs. $\neq 0.446$

Variable	N	Media	Desv.Est.	Error estándar de la media	IC de 95%	T	P
Cd 226.502	5	0.4510	0.0291	0.0130	(0.4148, 0.4872)	0.38	0.720

Gráfica de caja de Cd 226.502**Figura 69:** Prueba T de 1 muestra para Cd 226.502 nm

T de una muestra: Cr 283.563

Prueba de $\mu = 0.432$ vs. $\neq 0.432$

Variable	N	Media	Desv.Est.	Error estándar de la media	IC de 95%
Cr 283.563	5	0.42344	0.02018	0.00902	(0.39839, 0.44850)
T	P				
-0.95	0.397				

Gráfica de caja de Cr 283.563

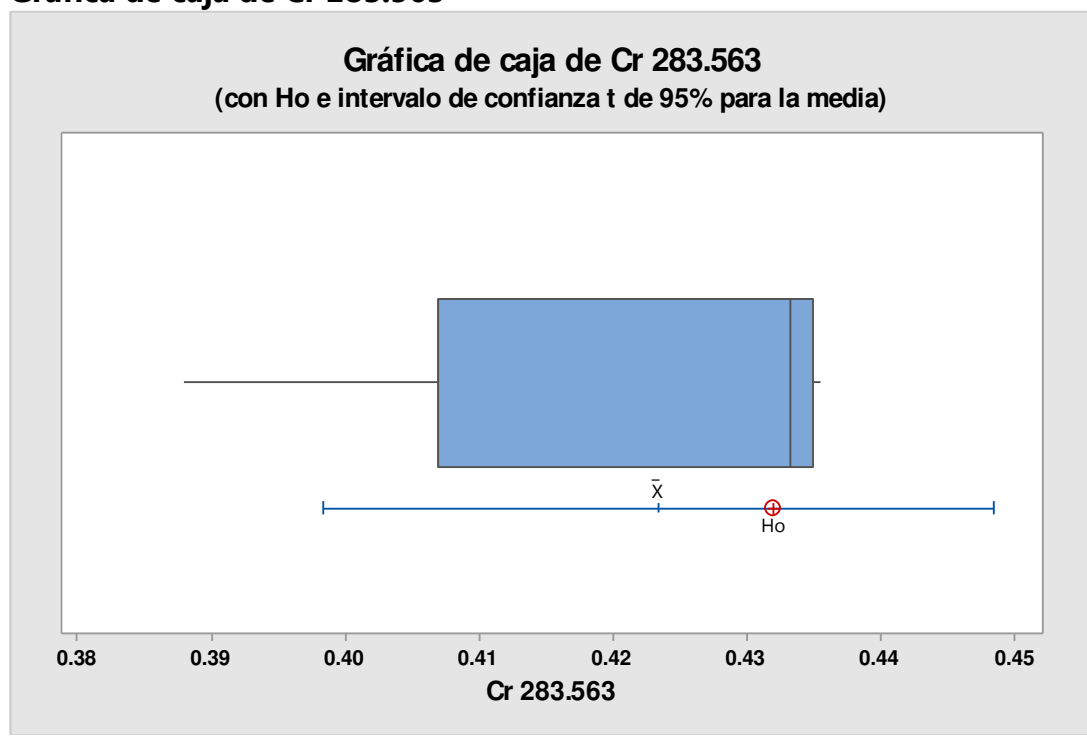


Figura 70: Prueba T de 1 muestra para Cr 283.563 nm

T de una muestra: Co 238.892

Prueba de $\mu = 0.686$ vs. $\neq 0.686$

Variable	N	Media	Desv.Est.	Error estándar de la media	IC de 95%
Co 238.892	5	0.7265	0.0432	0.0193	(0.6729, 0.7802)

T	P
2.10	0.104

Gráfica de caja de Co 238.892

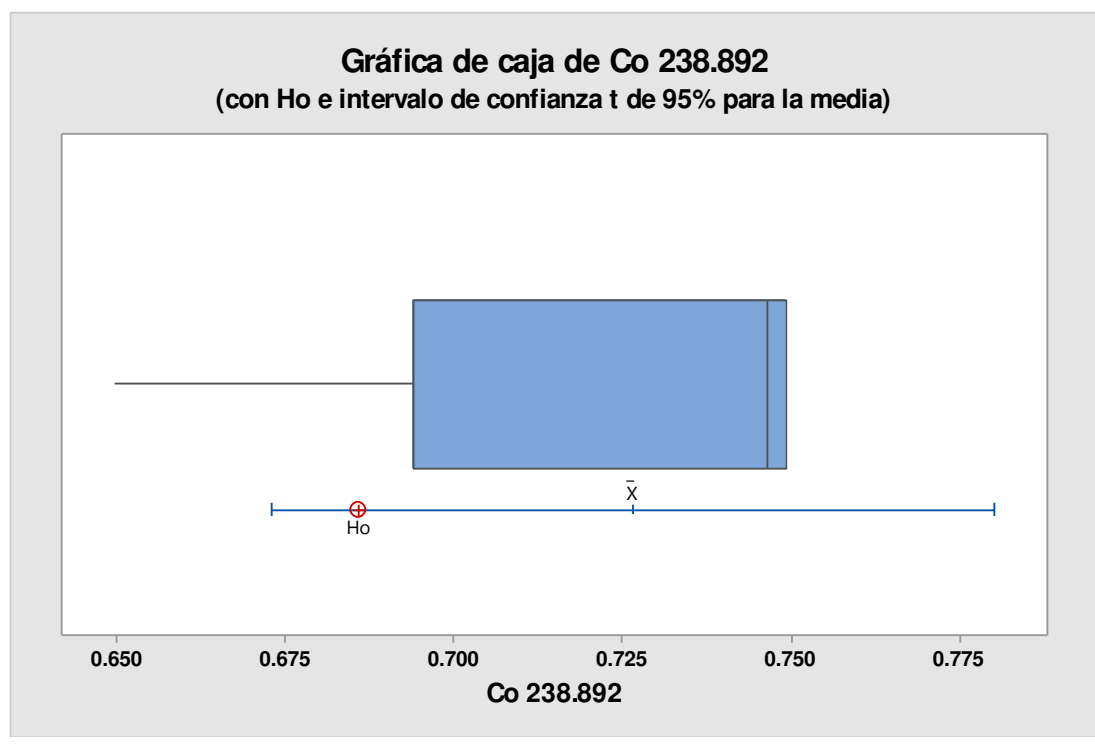


Figura 71: Prueba T de 1 muestra para Co 238.892 nm

T de una muestra: Cu 324.754

Prueba de $\mu = 0.663$ vs. $\neq 0.663$

Variable	N	Media	Desv.Est.	Error estándar de la media	IC de 95%	T	P
Cu 324.754	5	0.6593	0.0235	0.0105	(0.6302, 0.6884)	-0.35	0.742

Gráfica de caja de Cu 324.754

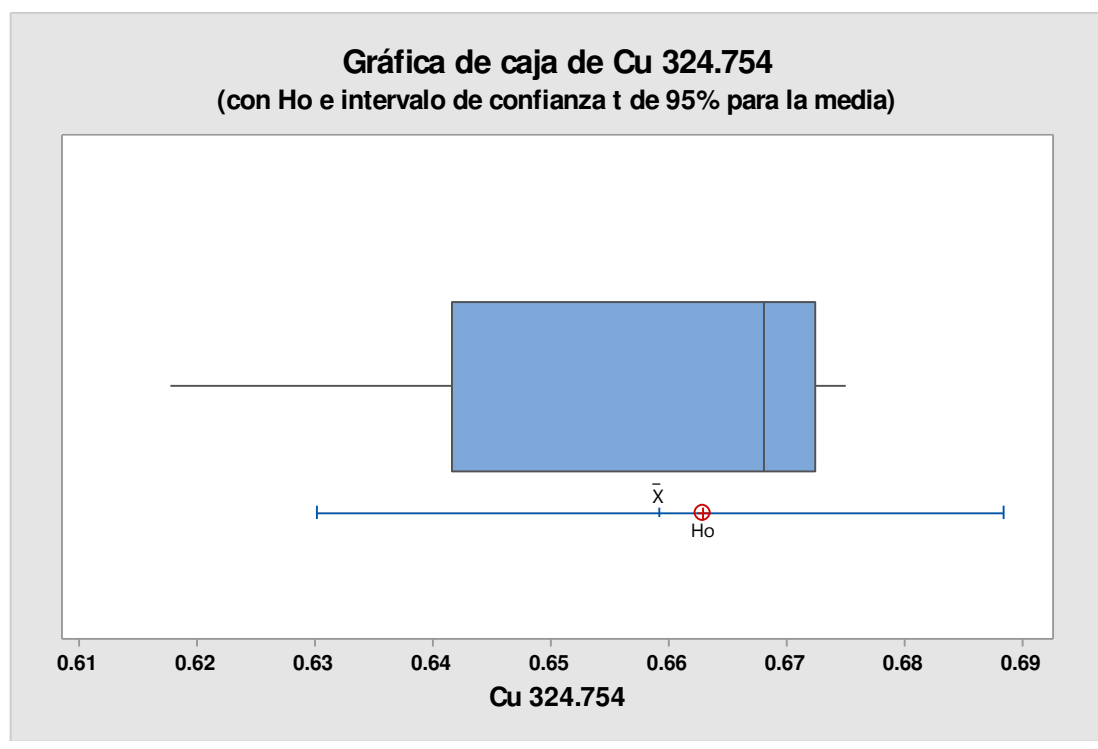


Figura 72. Prueba T de 1 muestra para Cu 324.754 nm

T de una muestra: Fe 238.204

Prueba de $\mu = 1.25$ vs. $\neq 1.25$

Variable	N	Media	Desv.Est.	Error estándar de la media	IC de 95%	T	P
Fe 238.204	5	1.3028	0.0841	0.0376	(1.1985, 1.4072)	1.41	0.233

Gráfica de caja de Fe 238.204

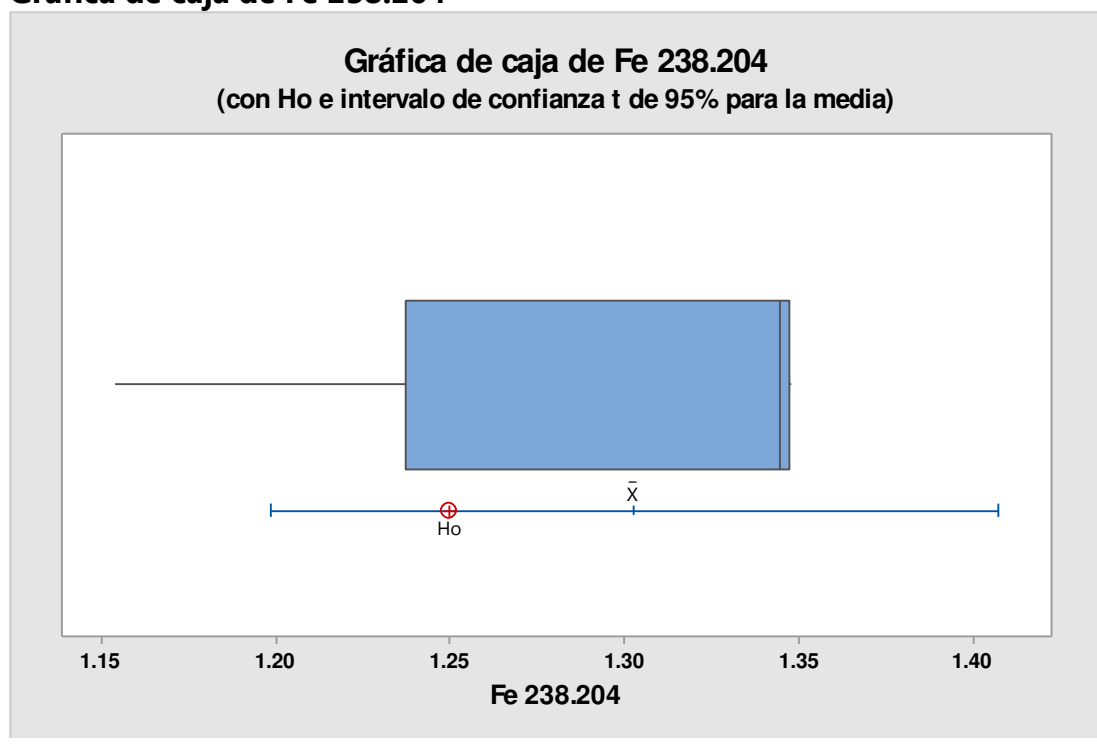


Figura 73: Prueba T de 1 muestra para Fe 238.204 nm

T de una muestra: Pb 220.353

Prueba de $\mu = 0.704$ vs. $\neq 0.704$

Variable	N	Media	Desv.Est.	Error estándar de la media	IC de 95%
Pb 220.353	5	0.69794	0.01974	0.00883	(0.67342, 0.72245)
T					
-0.69					
P					
0.530					

Gráfica de caja de Pb 220.353

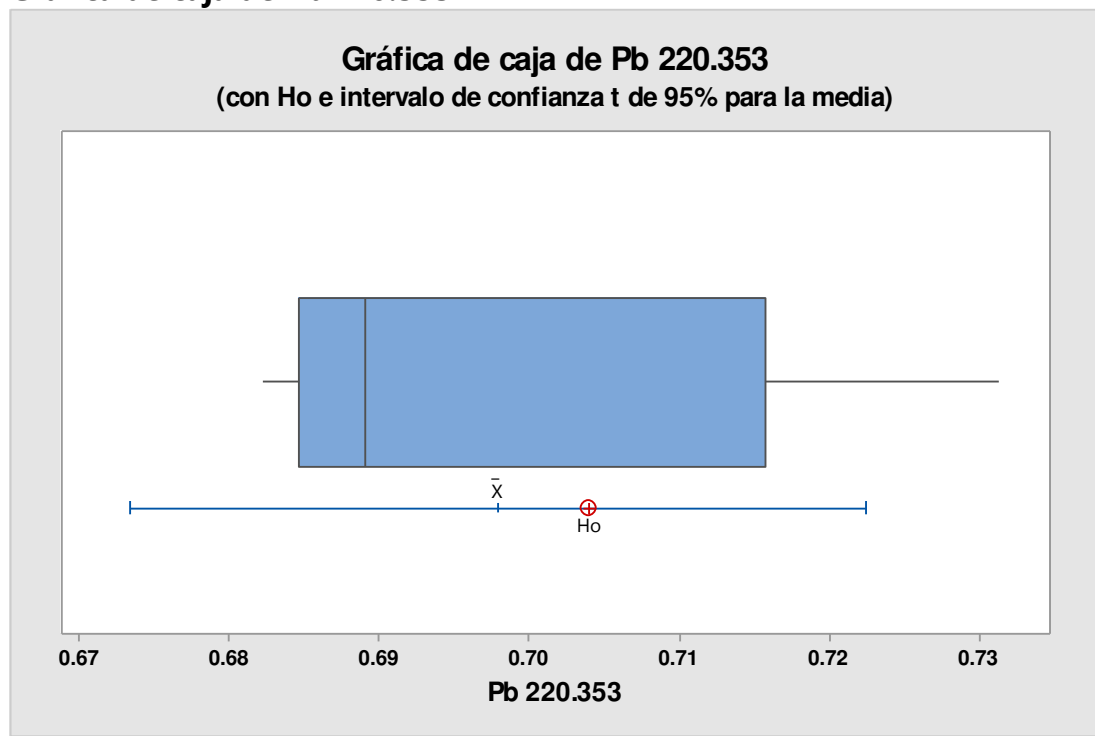


Figura 74: Prueba T de 1 muestra para Pb 220.353 nm

T de una muestra: Mn 257.610

Prueba de $\mu = 0.606$ vs. $\neq 0.606$

Variable	N	Media	Desv.Est.	Error estándar de la media	IC de 95%	T	P
Mn 257.610	5	0.6122	0.0389	0.0174	(0.5638, 0.6605)	0.35	0.741

Gráfica de caja de Mn 257.610

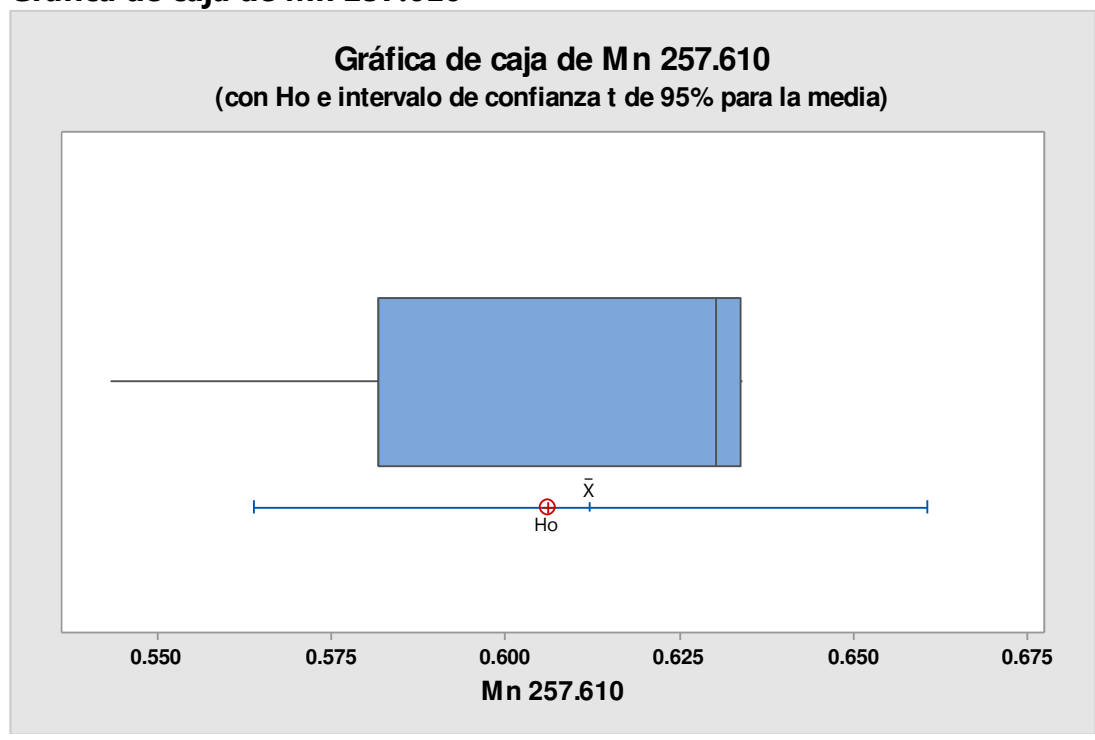
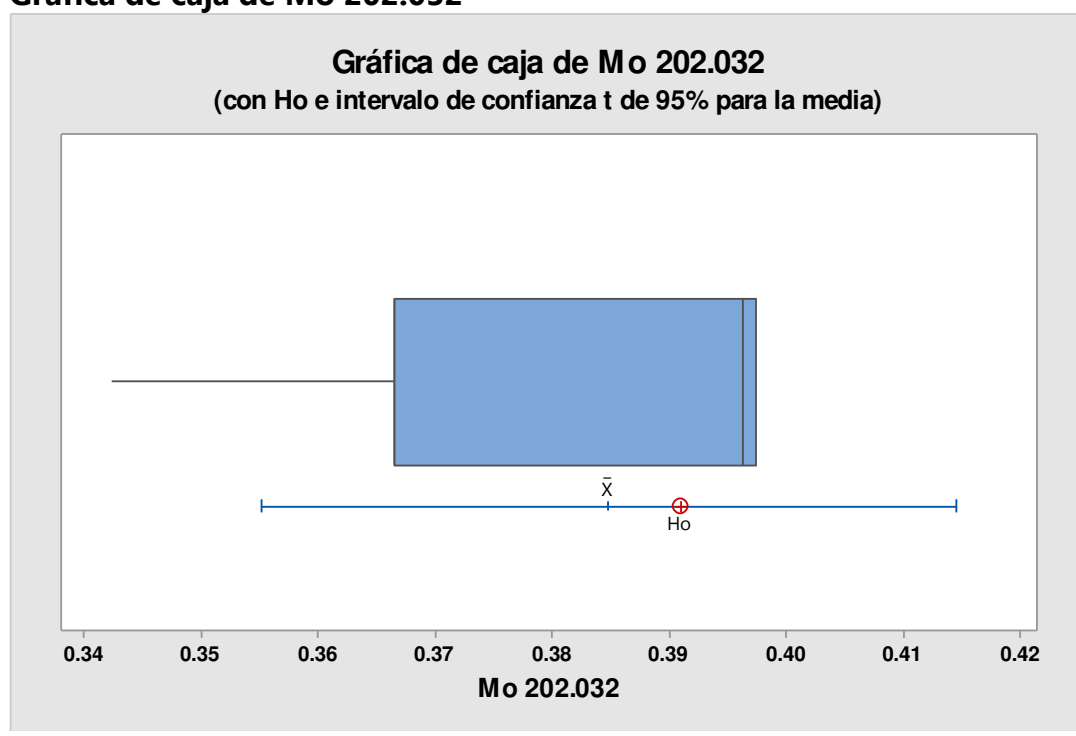


Figura 75: Prueba T de 1 muestra para Mn 257.610 nm

T de una muestra: Mo 202.032Prueba de $\mu = 0.391$ vs. $\neq 0.391$

Variable	N	Media	Desv.Est.	Error estándar de la media	IC de 95%	T	P
Mo 202.032	5	0.3848	0.0239	0.0107	(0.3551, 0.4145)	-0.58	0.595

Gráfica de caja de Mo 202.032**Figura 76:** Prueba T de 1 muestra para Mo 202.032 nm

T de una muestra: Ni 231.604

Prueba de $\mu = 0.402$ vs. $\neq 0.402$

Variable	N	Media	Desv.Est.	Error estándar de la media	IC de 95%
Ni 231.604	5	0.39250	0.01888	0.00844	(0.36906, 0.41595)
T	P				
-1.12	0.324				

Gráfica de caja de Ni 231.604

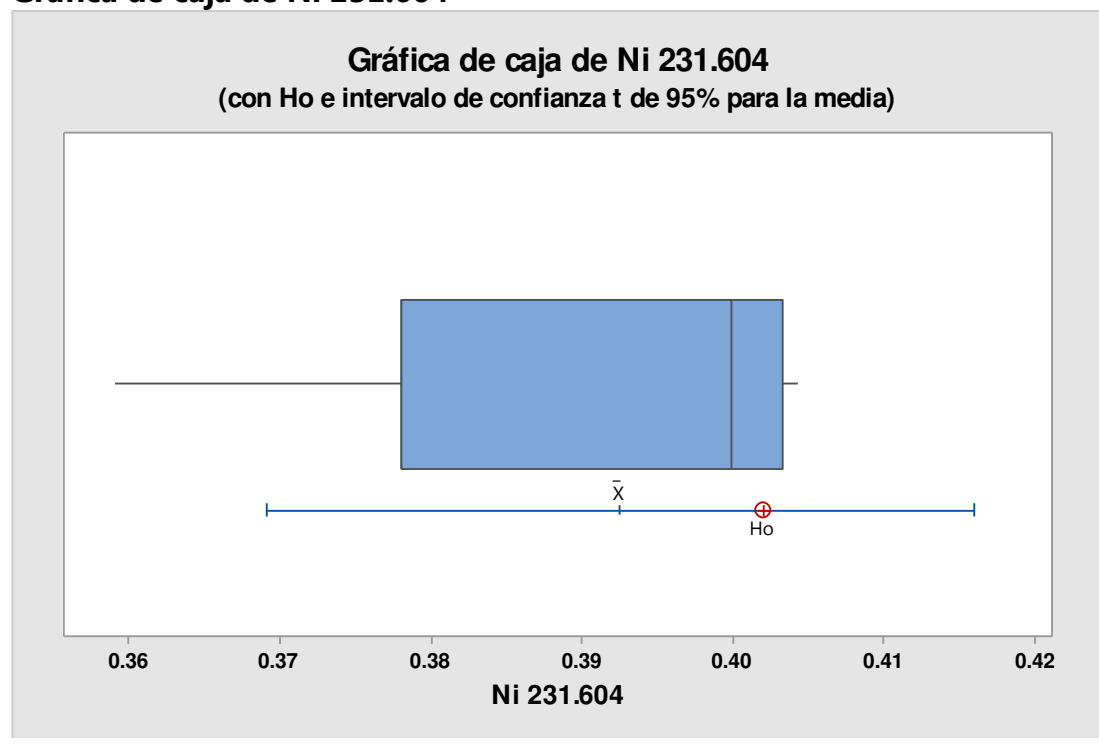


Figura 77: Prueba T de 1 muestra para Ni 231.604 nm

T de una muestra: V 292.401

Prueba de $\mu = 0.742$ vs. $\neq 0.742$

Variable	N	Media	Desv.Est.	Error estándar de la media	IC de 95%	T	P
V 292.401	5	0.7389	0.0244	0.0109	(0.7086, 0.7691)	-0.29	0.787

Gráfica de caja de V 292.401

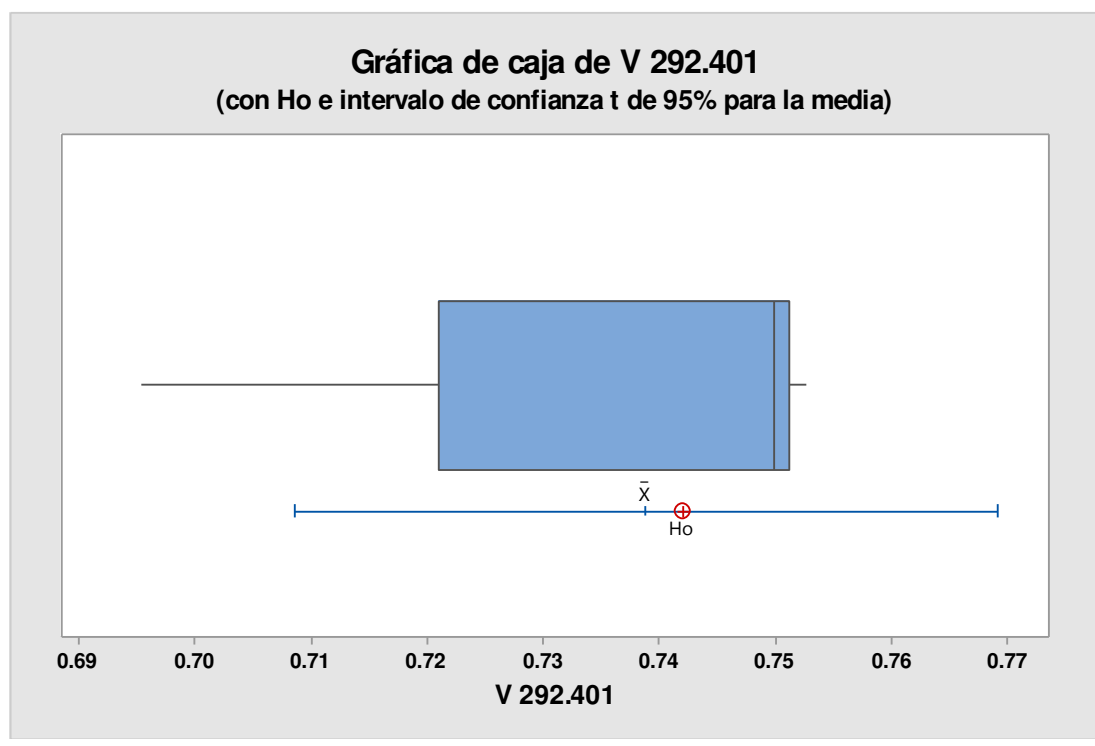


Figura 78: Prueba T de 1 muestra para V 292.401 nm

T de una muestra: Zn 206.200

Prueba de $\mu = 1.14$ vs. $\neq 1.14$

Variable	N	Media	Desv.Est.	Error estándar de la media	IC de 95%	T	P
Zn 206.200	5	1.1260	0.0677	0.0303	(1.0420, 1.2100)	-0.46	0.668

Gráfica de caja de Zn 206.200

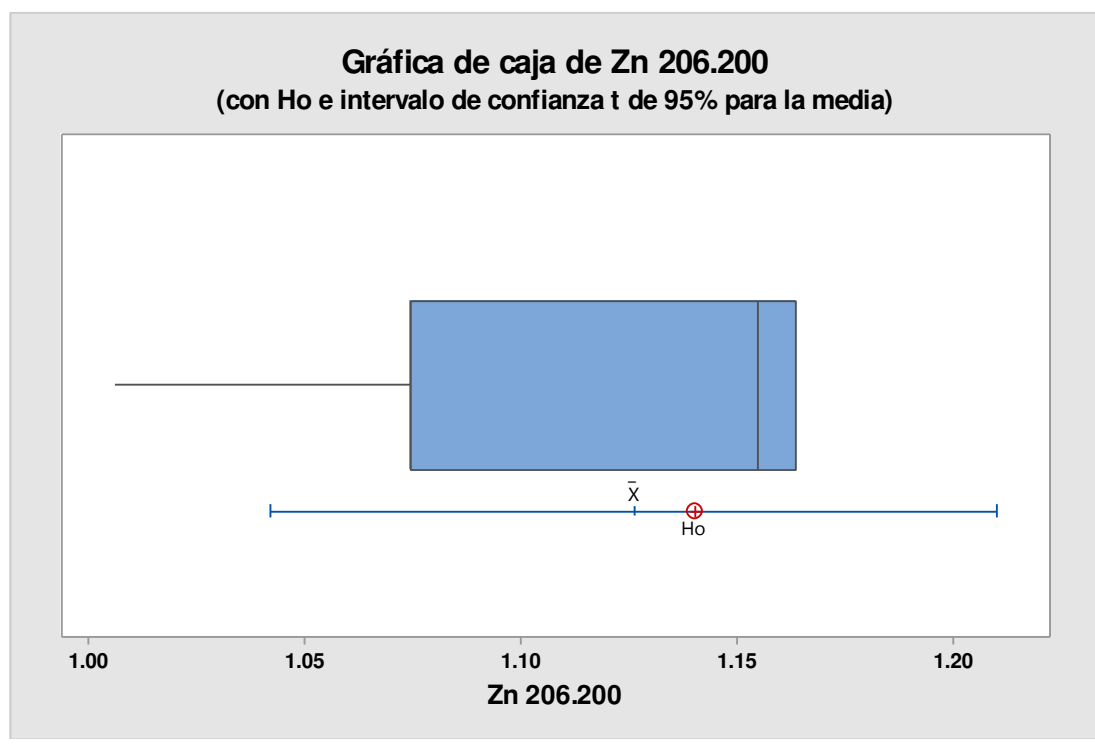


Figura 79: Prueba T de 1 muestra para Zn 206.200 nm

4.3 Método B: ICP OES – Nebulizador ultrasónico

4.3.1. Determinación del límite de detección instrumental (LDI)

La tabla 32 muestra los resultados obtenidos en la determinación del LDI de los elementos As y Pb.

Tabla 32: Límite de detección instrumental método B

	Elementos	As	Pb
	Long. Onda (nm)	188.980	220.353
LDI	BK 1	-0.000242	0.00012
	BK 2	-0.000272	0.000182
	BK 3	-0.000124	-0.000051
	BK 4	-0.000262	-0.000366
	BK 5	-0.000209	-0.000398
	BK 6	0.000167	-0.000173
	BK 7	0.000081	-0.00005
	BK 8	-0.00002	-0.000073
	BK 9	0.000333	-0.000192
	BK 10	0.000384	-0.000206
	Desvest.	0.00025	0.00019
	LDI	0.0007	0.0006
	LDI * 2	0.0015	0.0011
	LDI * 3	0.0022	0.0017

4.3.2. Determinación de LDM y LC

La tabla 33 muestra las fortificaciones realizadas para los elementos de As y Pb. También se muestra los resultados obtenidos en la determinación del LDM y LC del método B; los mismos fueron ejecutados en tres días no consecutivos de acuerdo a la norma EPA 200.7. La tabla 34 muestra los LDM y LC finales (promedio de tres días).

Tabla 33: LDM y LC (Método B)

DÍAS	Elementos	As	Pb
	Long. Onda	188.980	220.353
	Fortificación (mg/L)	0.002	0.001
Día 1	BKF-1	0.002191	0.001099
	BKF-2	0.002125	0.000979
	BKF-3	0.002232	0.000837
	BKF-4	0.002073	0.001002
	BKF-5	0.00188	0.000722
	BKF-6	0.001612	0.000903
	BKF-7	0.00229	0.000778
	Promedio	0.0021	0.0009
	Desvest.	0.00024	0.00013
	%RSD	11.5	14.8
	LDM	0.0007	0.0004
	LC	0.0024	0.0013
Día 2	BKF-1	0.00208	0.000911
	BKF-2	0.001782	0.000893
	BKF-3	0.002197	0.001008
	BKF-4	0.001677	0.001108
	BKF-5	0.001747	0.000898
	BKF-6	0.001582	0.000892
	BKF-7	0.001855	0.001141
	Promedio	0.0018	0.0010
	Desvest.	0.00022	0.00011
	%RSD	11.9	11.0
	LDM	0.0007	0.0003
	LC	0.0022	0.0011
Día 3	BKF-1	0.00249	0.001851
	BKF-2	0.002287	0.002008
	BKF-3	0.002088	0.001396
	BKF-4	0.001883	0.001683
	BKF-5	0.001902	0.001498
	BKF-6	0.002367	0.001489
	BKF-7	0.00227	0.001779
	Promedio	0.0022	0.0017
	Desvest.	0.00023	0.00022
	%RSD	10.6	13.3
	LDM	0.0007	0.0007
	LC	0.0023	0.0022

Tabla 34: Promedio final LDM y LC (Método B)

DÍAS	Elementos	As	Pb
	Long. Onda	188.980	220.353
	Fortificación (mg/L)	0.002	0.001
PROM.	LDM	0.0007	0.0005
PROM.	LC	0.0023	0.0015
Reglamento de la calidad de agua y Estándares de calidad ambiental			
LDM - EPA 200.7 ^(a)		0.0530	0.0420
LDM - Reglamento Agua de Consumo ^(b)		0.010	0.010
LDM - ECA -Categ. 1 ^(c)		0.010	0.010
LDM - ECA -Categ. 3 ^(d)		0.050 / 0.100	0.050
LDM - ECA -Categ. 4 ^(d)		0.010	0.001

(a) Método normalizado EPA 200.7 Revisión 4.4 (1994)

(b) Reglamento de la calidad del agua para el consumo humano- DS N° 031-2010-SA. DIGESA -MINISTERIO DE SALUD

(c) Estándares nacionales de calidad ambiental para agua -DS N° 002-2008-MINAM

(d) Estándares nacionales de calidad ambiental para agua -DS N° 002-2008-MINAM

(e) Estándares nacionales de calidad ambiental para agua -DS N° 002-2008-MINAM

4.3.3. Evaluación de veracidad del método B

El estudio de veracidad del método se realizó con materiales de referencia certificados marca ERA, las matrices utilizadas fueron tipo agua de consumo (Clean Water Metals) y agua residual (Effluent Trace Metals). La tabla 35 muestra los valores experimentales obtenidos de las 5 muestras analizadas del MRC 033. Adicionalmente, este material de referencia certificado (MRC 033) fue diluido tres veces y analizado por el mismo método B, los resultados obtenidos son mostrados en la tabla 36. La tabla 37 muestra los valores experimentales obtenidos de las 5 muestras analizadas del MRC 034.

Tabla 35: Evaluación de veracidad con MRC Clean Water Metals (MRC 033) – Marca ERA

MRC Clean Water Metals (MRC 033)			MÉTODO B - MRC 033 - valores experimentales						
Elemento	Certificado mg/L	Performance QC mg/L	Elemento	Muestra 1 mg/L	Muestra 2 mg/L	Muestra 3 mg/L	Muestra 4 mg/L	Muestra 5 mg/L	Promedio mg/L
As	0.0163	0.0142 - 0.0181	As 188.980	0.0171	0.0173	0.0169	0.0150	0.0173	0.0167
Pb	0.0195	0.0176 - 0.0214	Pb 220.353	0.0204	0.0210	0.0197	0.0182	0.0206	0.0200

Tabla 36: Evaluación con MRC Clean Water Metals (MRC 033) – DILUIDO 3 VECES

MRC Clean Water Metals (MRC 033)			MÉTODO B - MRC 033 – valores experimentales						
Elemento	Certificado mg/L Dilución 3X	Performance QC mg/L Dilución 3X	Elemento	Muestra 1 mg/L	Muestra 2 mg/L	Muestra 3 mg/L	Muestra 4 mg/L	Muestra 5 mg/L	Promedio mg/L
As	0.0054	0.0047 - 0.0060	As 188.980	0.0052	0.0062	0.0056	0.0057	0.0061	0.0058
Pb	0.0065	0.0059 - 0.0071	Pb 220.353	0.0075	0.0073	0.0073	0.0078	0.0073	0.0074

Tabla 37. Evaluación de veracidad con MRC Effluent Trace Metals (MRC 034) - Marca ERA

MRC Effluent Trace Metals 034			MÉTODO A - MRC 034 valores experimentales						
Elemento	Certificado mg/L	Performance QC mg/L	Elemento	Muestra 1 mg/L	Muestra 2 mg/L	Muestra 3 mg/L	Muestra 4 mg/L	Muestra 5 mg/L	Promedio mg/L
As	0.195	0.170 - 0.216	As 188.980	0.1956	0.1923	0.1948	0.1936	0.1928	0.1938
Pb	0.704	0.635 - 0.774	Pb 220.353	0.6922	0.6990	0.7122	0.6943	0.6902	0.6976

Prueba T de 01 muestra para el MRC 033 (Clean Water Metals)

En este caso, se utilizó el software Minitab 17 para realizar la prueba T de 01 muestra y determinar si la media de los 5 valores obtenidos experimentalmente difiere significativamente de los valores certificados del **MRC Clean Water Metals (MRC 033)**. Esta prueba se realizó para los elementos As y Pb, los resultados obtenidos son mostrados en las gráficas 80 y 81.

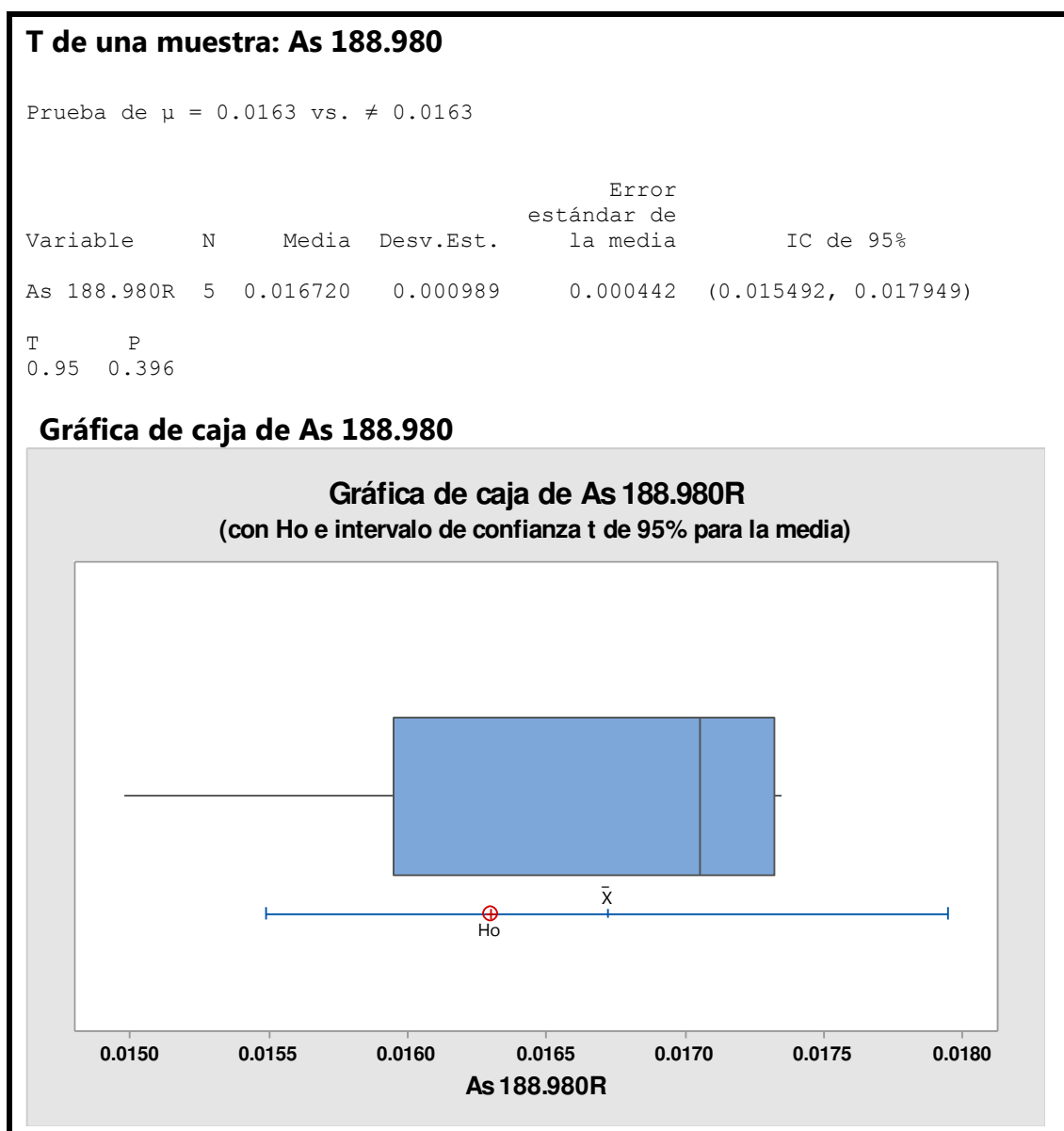


Figura 80: Prueba T de 1 muestra para As 188.980 nm

T de una muestra: Pb 220.353

Prueba de $\mu = 0.0195$ vs. $\neq 0.0195$

Variable	N	Media	Desv.Est.	Error estándar de la media	IC de 95%
Pb 220.353R	5	0.019986	0.001084	0.000485	(0.018640, 0.021332)
T	P				
1.00	0.373				

Gráfica de caja de Pb 220.353

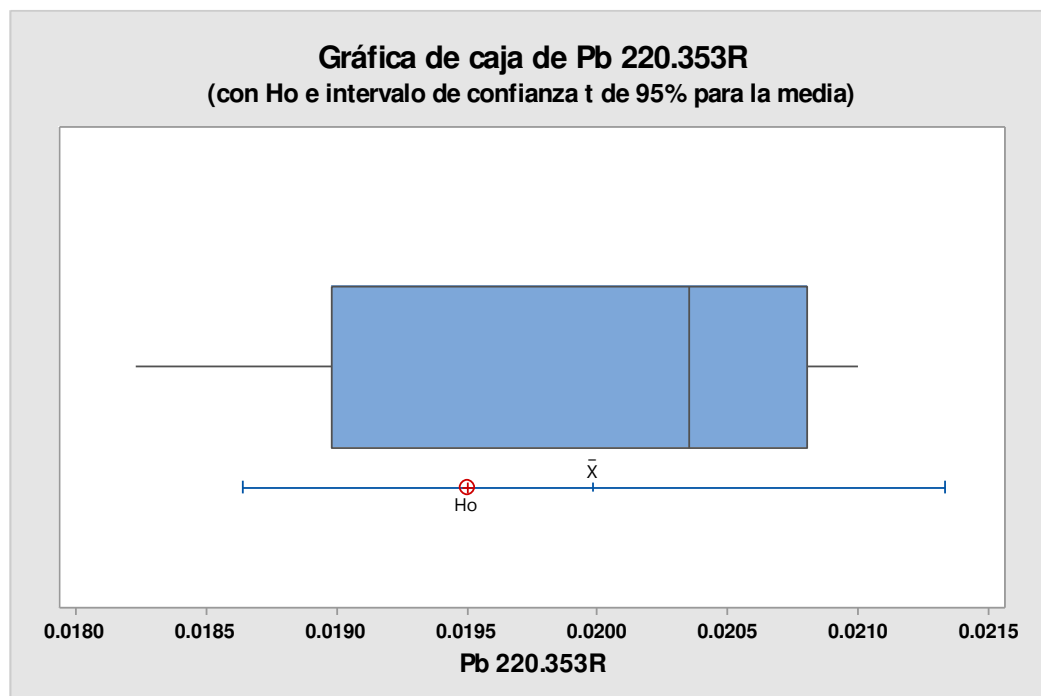


Figura 81: Prueba T de 1 muestra para Pb 220.353 nm

Prueba T de 01 muestra para el MRC 034 (Effluent Trace Metals)

En este caso, se utilizó el software Minitab 17 para realizar la prueba T de 01 muestra y determinar si la media de los 5 valores obtenidos experimentalmente difiere significativamente de los valores certificados del **MRC Effluent Trace Metals (MRC 034)**. Esta prueba se realizó para los elementos As y Pb, los resultados obtenidos son mostrados en las gráficas 82 y 83.

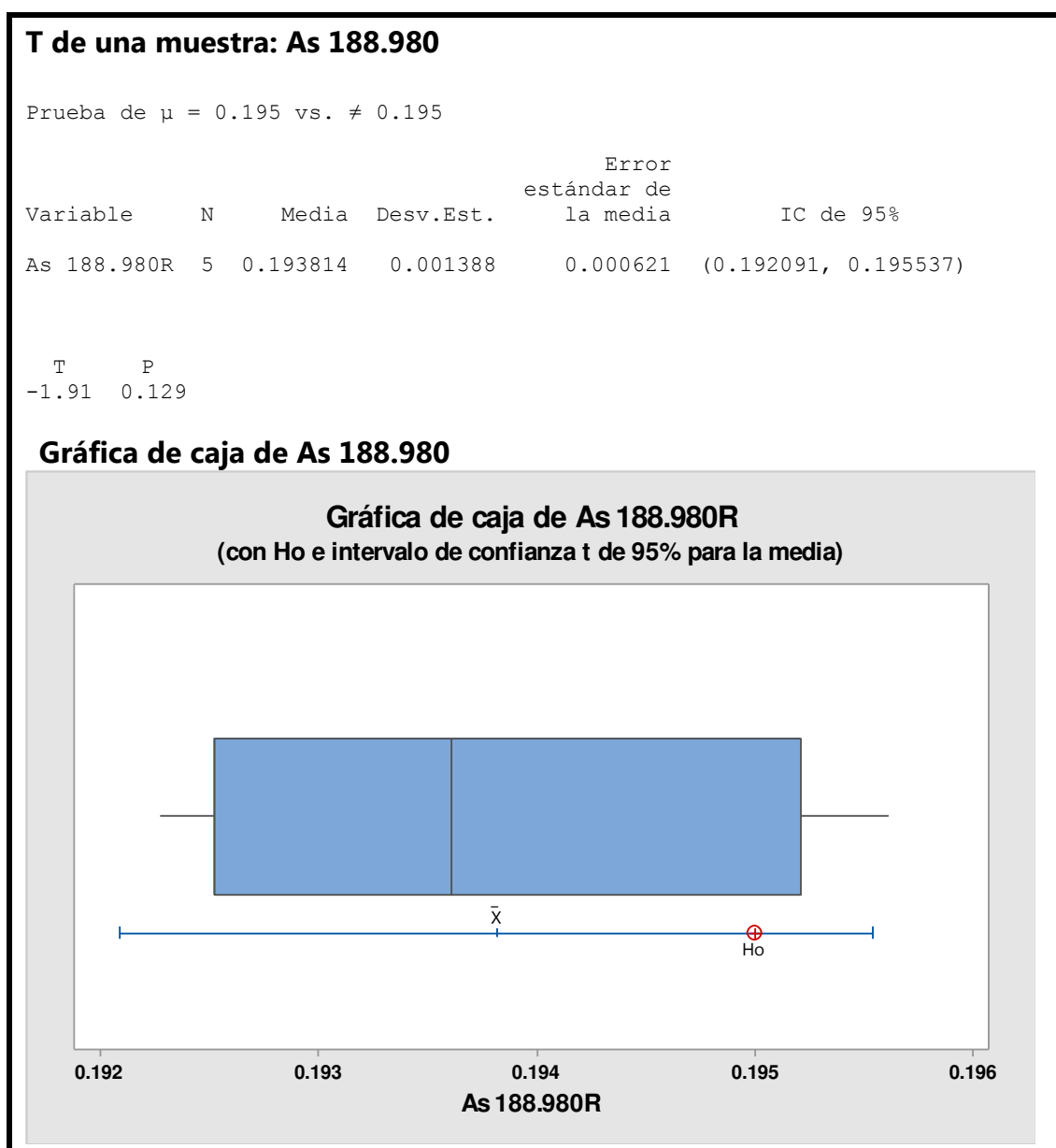


Figura 82: Prueba T de 1 muestra para As 188.980 nm

T de una muestra: Pb 220.353

Prueba de $\mu = 0.704$ vs. $\neq 0.704$

Variable	N	Media	Desv.Est.	Error estándar de la media	IC de 95%
Pb 220.353R	5	0.69760	0.00882	0.00394	(0.68665, 0.70855)
T	P				
-1.62	0.180				

Gráfica de caja de Pb 220.353

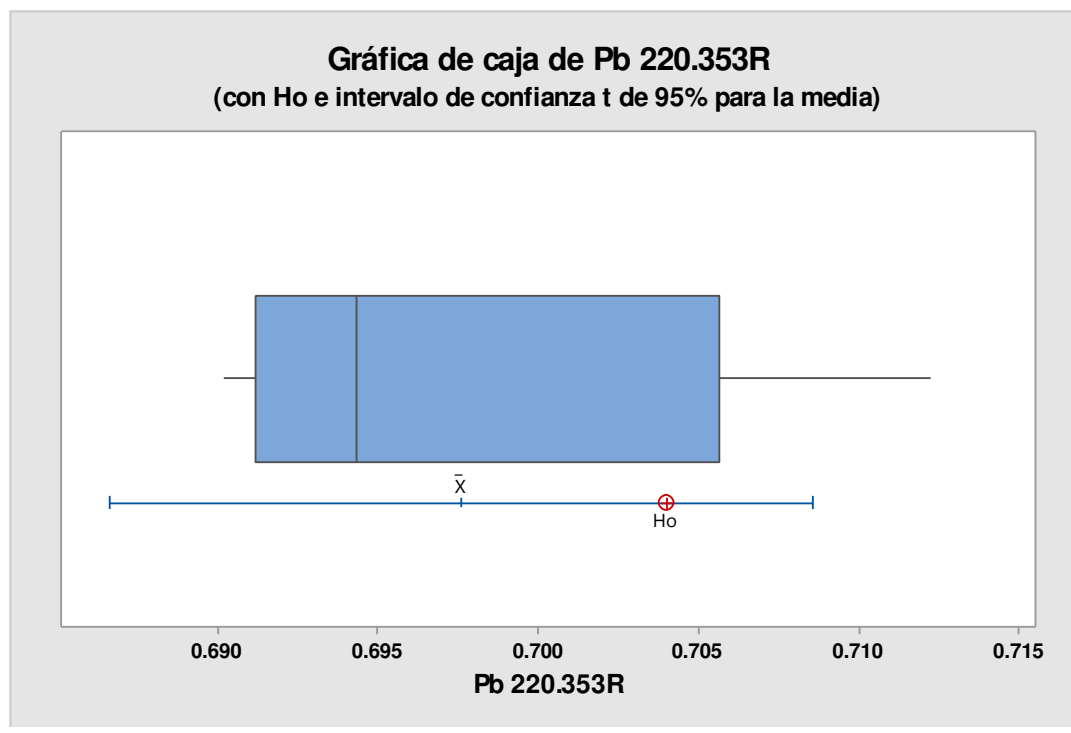


Figura 83: Prueba T de 1 muestra para Pb 220.353nm

4.4 Comparación de límites de detección: Métodos A y B

La tabla 38 muestra los LDM y LC obtenidos con los métodos A y B, para los elementos de As y Pb.

Tabla 38: Comparativo final de LDM y LC de los métodos A y B

Elemento- Long. Onda (nm)	MÉTODO A ICP OES - NEBULIZADOR CONCÉNTRICO		MÉTODO B ICP OES - NEBULIZADOR ULTRASÓNICO		FACTOR DE MEJORA	
	LDM mg/L	LC mg/L	LDM mg/L	LC mg/L	LDM	LC
As 188.203	0.0062	0.0196	0.0007	0.0023	8	8
Pb 220.853	0.0040	0.0126	0.0005	0.0015	8	8

V. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1 Ensayos preliminares

5.1.1. Intensidades del ICP OES utilizando nebulizador concéntrico y nebulizador ultrasónico

Las tablas 17 y 18 muestran las señales de intensidades (cts/s) y los valores de SBR obtenidos para los elementos Al, As, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, V, Zn), estos valores fueron obtenidos al ejecutar el método A (ICP OES – Nebulizador concéntrico) y el método B (ICP OES – Nebulizador ultrasónico), respectivamente.

La tabla 19 muestra un incremento de señal de intensidad entre 4 a 11 veces para los elementos Al, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, V y Zn, cuando se utiliza el nebulizador ultrasónico acoplado al ICP OES axial (método B).

Sin embargo, para el caso del boro (B) se observa una disminución de intensidad de aproximadamente 7 veces, cuando se utiliza el nebulizador ultrasónico acoplado al ICP OES axial (método B). Esta disminución de intensidad probablemente se debe a los componentes internos de vidrio y cuarzo del nebulizador ultrasónico, el boro se adhiere a estas superficies. Esta información fue obtenida de la nota técnica del fabricante VARIAN Inc. (Hoy Agilent Technologies), “The Investigation of Boron Measurement Utilizing Varian Vista – MPX Simultaneous ICP-OES with Radial Viewing and CETAC Technologies Ultrasonic Nebulizer”.

De acuerdo a los resultados obtenidos en las tablas 17, 18 y 19, para el caso específico del elemento arsénico (As), elemento cuyo LDM se desea mejorar, se observa que el método B presenta una mayor intensidad neta (48 982 cts/s) en comparación a la intensidad obtenida en el método A (7 110 cts/s). En este caso, hay una mejora en la señal de intensidad de 7 veces respecto al método A. Al comparar los valores obtenidos del SBR

entre ambos métodos, también se observa un incremento en el valor del SBR al utilizar el método B.

Para el caso del plomo (Pb), elemento cuyo LDM se desea mejorar, también se observa que el método B presenta una mayor intensidad neta (90 594 cts/s) en comparación a la intensidad obtenida en el método A (18 950 cts/s). En este caso, hay una mejora en la señal de intensidad de 5 veces respecto al método A. Al comparar los valores obtenidos del SBR entre ambos métodos, también se observa un incremento en el valor del SBR al utilizar el método B.

Los incrementos en la señal de intensidad y SBR al utilizar un nebulizador ultrasónico acoplado al ICP OES, concuerdan con la información bibliográfica revisada referente al funcionamiento y uso del nebulizador ultrasónico para mejorar los límites de detección en ICP OES e ICP MS.

5.2. Método A: ICP OES - Nebulizador concéntrico

5.2.1. Determinación de LDM y LC

Las tablas del 22 al 27 muestran los LDM y LC obtenidos en tres días diferentes para los elementos Al, As, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, V, Zn. Los resultados muestran valores de %RSD > 10% para los análisis de 7 blancos fortificados por cada elemento. Estos valores obtenidos de %RSD cumplen la condición del método EPA 200.7 referente a la determinación del límite de detección del método.

Las tablas 28 y 29, muestran los LDM y LC finales (promedio), los valores obtenidos fueron comparados con los requerimientos de LDM del laboratorio en la misma tabla 28 y 29. De acuerdo a esto, se observa que los LDM y LC obtenidos para los elementos Al, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, V, Zn son menores a los requerimientos establecidos por el laboratorio (ver tabla 28 y 29). Por tanto, cumplen el requerimiento.

Para el caso específico del plomo (Pb), se requiere obtener un LDM < 0.001 mg/L. Después de aplicar el método A se obtuvo un LDM = 0.004 mg/L. En este caso el LDM obtenido no cumple el requerimiento establecido por el laboratorio. El LC obtenido, para este mismo elemento, fue de 0.0126 mg/L.

Por otro lado, para el caso del arsénico (As), se requiere obtener un LDM < 0.010 mg/L; aplicando el método A se obtuvo un LDM= 0.0062 mg/L, en este caso el valor de LDM obtenido sí cumple el requerimiento establecido. El LC obtenido, para este mismo elemento, fue de 0.0196 mg/L.

Después de evaluar los resultados obtenidos de LDM para los elementos Al, As, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, V, Zn; se plantea mejorar los LDM de los elementos Pb y As, esto permitiría a su vez mejorar los LC para ambos elementos.

5.2.2. Evaluación de veracidad del método A

Las tabla 30 y 31 muestran los resultados obtenidos de las 5 muestras analizadas del MRC 032 y MRC 034; estos valores fueron utilizados para realizar la prueba t de 1 muestra y demostrar la veracidad del método A.

La figuras 47- 63, muestran los resultados del Minitab para el material de referencia MRC032. En este caso, el **P value** obtenido fue mayor a 0.05, para todos los elementos analizados (Al, As, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn). De acuerdo a esto, se acepta la hipótesis nula (H_0 : Valor promedio obtenido = valor certificado). Por tanto, se concluye que los valores promedio obtenidos son equivalentes estadísticamente a los valores del certificado del material de referencia.

La figuras 64 - 79, muestran los resultados del Minitab para el material de referencia MRC034. En este caso, el **P value** obtenido también fue mayor a 0.05, para todos los elementos analizados (Al, As, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn). De acuerdo a esto, se acepta la hipótesis nula (H_0 : Valor promedio obtenido = valor certificado). Por tanto, se concluye

que los valores promedio obtenidos son equivalentes estadísticamente a los valores del certificado del material de referencia.

Los gráficos de cajas obtenidos del Minitab para los elementos Al, As, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn, muestran que no existen valores atípicos en los resultados experimentales obtenidos en ambas matrices (MRC 032: Agua de consumo y MRC 034: Agua residual).

5.3. Método B: ICP OES – Nebulizador ultrasónico

5.3.1. Determinación de LDM y LC

La tabla 33 muestra los LDM y LC obtenidos en tres días diferentes para los elementos de As y Pb. Los resultados muestran valores de %RSD > 10% para los análisis de 7 blancos fortificados por cada elemento. Estos valores obtenidos de %RSD cumplen la condición del método EPA 200.7 referente a la determinación del límite de detección del método.

Las tabla 34 muestra los LDM y LC finales (promedio) de los elementos As y Pb, los valores obtenidos fueron comparados con los requerimientos de LDM del laboratorio en la misma tabla 34. En este caso, para el plomo (Pb) se requiere obtener un LDM < 0.001 mg/L. Después de aplicar el método B se obtuvo un LDM = 0.0005 mg/L. En este caso el LDM fue mejorado 8 veces respecto al obtenido con el método A. Este nuevo LDM obtenido cumple satisfactoriamente el requerimiento establecido por el laboratorio. El LC obtenido, para este mismo elemento, fue de 0.0015 mg/L, en este caso también hubo una mejora de 8 veces respecto al LC obtenido con el método A.

Par el caso del arsénico (As) se requiere obtener un LDM < 0.010 mg/L. Después de aplicar el método B se obtuvo un LDM = 0.0007 mg/L. En este caso el LDM fue mejorado 8 veces respecto al obtenido con el método A. Este nuevo LDM obtenido también cumple satisfactoriamente el requerimiento establecido por el laboratorio. El LC obtenido, para este

mismo elemento, fue de 0.0023 mg/L, en este caso también hubo una mejora de 8 veces respecto al LC obtenido el método A.

5.3.2. Evaluación de veracidad del método B

Las tablas 35 y 37 muestran los resultados obtenidos de las 5 muestras analizadas del MRC 033 y MRC 034; estos valores fueron utilizados para realizar la prueba t de 1 muestra y demostrar la veracidad del método B.

Las figuras 80 y 81, muestran los resultados del Minitab para el material de referencia MRC033. En este caso, el **P value** obtenido fue mayor a 0.05, para los elementos analizados; As y Pb. De acuerdo a esto, se acepta la hipótesis nula (H_0 : Valor promedio obtenido = valor certificado). Por tanto, se concluye que los valores promedio obtenidos de As y Pb, son equivalentes estadísticamente a los valores del certificado del material de referencia.

Las figuras 82 y 83, muestran los resultados del Minitab para el material de referencia MRC034. En este caso, el **P value** obtenido también fue mayor a 0.05, para los elementos analizados; As y Pb. De acuerdo a esto, también se acepta la hipótesis nula (H_0 : Valor promedio obtenido = valor certificado). Por tanto, se concluye que los valores promedio obtenidos de As y Pb, son equivalentes estadísticamente a los valores del certificado del material de referencia.

La tabla 36 muestra una prueba adicional. En este caso, se realizó una dilución x 3 al material de referencia MRC033, esto con el fin de obtener un valor referencial cercano a los límites de detección de As y Pb (obtenidos con el método B). De acuerdo a esta dilución la concentración “teórica” del As fue de 0.0054 mg/L (5.4 ppb), aplicando el método B se obtuvo un valor experimental promedio de 0.0058 mg/L (5.8 ppb); esto significa obtener un recuperación = 107.4 %. Para el caso del Pb, la concentración “teórica” fue de 0.0065 mg/L (6.5 ppb), aplicando el método B se obtuvo un valor experimental promedio de 0.0074 mg/L (7.4 ppb); esto significa obtener una recuperación = 113.8 %. En este caso, ambos % de recuperación (As y Pb)

se encuentran dentro del control de calidad establecido por la norma EPA 200.7, el cual establece un % Recuperación de 85-115 % para fortificación de blancos y de 70-130% para fortificación de matriz.

Los gráficos de cajas obtenidos del Minitab para los elementos As y Pb, muestran que no existen valores atípicos en los resultados experimentales obtenidos en ambas matrices (MRC 033: Agua de consumo y MRC 034: Agua residual).

5.4. Comparación final de límites de detección: Métodos A y B

Finalmente, la tabla 38 muestra una comparación de los LDM y LC de los elementos As y Pb obtenidos al ejecutar los métodos A y B.

Para el elemento As 188.203 nm, utilizando el método A, el LDM y LC obtenidos fue de 0.0062 mg/L y 0.0196 mg/L respectivamente; sin embargo, utilizando el método B, se obtuvo un LDM de 0.0007 mg/L y un LC de 0.0023 mg/L, estos valores son más bajos que los obtenidos en el método A. En este caso, se mejoró 8 veces el LDM y LC del As, utilizando un nebulizador ultrasónico acoplado al ICP OES (MÉTODO B).

Para el elemento Pb 220.853 nm, utilizando el método A, el LDM y LC obtenidos fue de 0.004 mg/L y 0.0126 mg/L respectivamente; sin embargo, utilizando el método B, se obtuvo un LDM de 0.0005 mg/L y un LC de 0.0015 mg/L, estos valores son más bajos que los obtenidos en el método A. En este caso, también se mejoró 8 veces el LDM y LC del Pb, utilizando un nebulizador ultrasónico acoplado al ICP OES (MÉTODO B).

VI. CONCLUSIONES

- El nebulizador ultrasónico es eficaz para mejorar los límites de detección del método del espectrómetro de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP OES) de vista axial.
- Cuando se reemplaza el sistema de introducción de muestras estándar (nebulizador concéntrico y cámara ciclónica) por un nebulizador ultrasónico en un ICP OES axial, la señal de intensidad (cts/s) es incrementada entre 4 a 11 veces y el LDM es mejorado 8 veces para los elementos de As y Pb.
- Los valores obtenidos para la relación señal / Background (SBR) del nebulizador ultrasónico acoplado al ICP OES son mayores que los SBR obtenidos cuando se utiliza un sistema de introducción de muestras estándar, estos valores altos de SBR permiten obtener mejores límites de detección, cuando se utiliza el nebulizador ultrasónico.
- Los resultados obtenidos de As y Pb en los materiales de referencia certificados demuestran que el método B (ICP OES – Nebulizador ultrasónico) es veraz en las matrices de aguas y aguas residuales.
- Los resultados obtenidos en el presente trabajo, demuestran que, para mejorar los límites de detección en análisis de metales traza, el uso del nebulizador ultrasónico acoplado al ICP OES es un método de análisis alternativo, eficaz y de uso sencillo, frente a otros métodos como ICP MS y Absorción atómica por horno de grafito (GFAAS).

VII. RECOMENDACIONES

- Se recomienda validar el método EPA 200.7, para las matrices y elementos de interés, utilizando el nebulizador ultrasónico en lugar del sistema de introducción de muestras estándar (nebulizador concéntrico y cámara ciclónica), en este caso se debe evaluar, LDM y LC, precisión (en tres niveles), linealidad, rango dinámico lineal, incertidumbre, robustez y veracidad del método.
- Para requerimientos futuros de análisis de boro (B), utilizando el nebulizador ultrasónico, será necesario realizar un estudio de recuperación de materiales de referencia certificados o adición de muestras. El estudio implica añadir 0.2 % de manitol a todas las muestras y estándares de calibración; y utilizar como solución de lavado 1% de ácido tartárico entre muestra y muestra, esta información fue obtenida de: Application Note N° 40960 del fabricante Thermo Scientific.

VIII. BIBLIOGRAFÍA

1. Joachim Nölte, ICP Emission Spectrometry, A Practical Guide; Wiley-VCH; Mörlenbach, 2003.
2. Ángel Ríos Castro, María Moreno Bondi, Bartolomé Simonet Suau, Técnicas espectroscópicas en química analítica, Volumen II Espectrometría atómica, de iones y electrones, Editorial Síntesis, Madrid, 2012.
3. Charles B. Boss and Kenneth J. Fredeen, Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry; 2nd ed. Perkin Elmer Corporation, USA, 1997.
4. Lauri H.J., Lajunen, Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1992.
5. Steve J. Hill, Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications, 2nd ed. Blackwell Publishing, 2006.
6. Jose Luis Todoli and Jean Michel Mermet, Liquid Sample Introduction in ICP Spectrometry, A Practical Guide; 1st ed. Elsevier, 2008.
7. Scott A. Lehn, Gary M. Hieftje, Experimental evaluation of analyte excitation mechanisms in the inductively coupled plasma, Spectrochim. Acta 58B (2003), 1821–1836.
8. G. M. Hieftje G. D. Rayson and J. W. Olesik, A steady-state approach to excitation mechanisms in ICP. Spectrochim. Acta, 40B, (1985), 167-176.
9. Sebastian Groh, Carmen C. Garcia, Ayrat Murtazin, Vlasta Horvatic, Kay Niemax, Local effects of atomizing analyte droplets on the plasma parameters of the inductively coupled plasma, Spectrochim. Acta 64B (2009) 247–254

10. José Luis Todoli T., Diseño y caracterización de un nuevo nebulizador neumático a presión para uso en espectrometría atómica de emisión por plasma (ICP AES). Tesis Doctoral en Ciencias Químicas. Facultad de Ciencias. Universidad de Alicante, 1994.
11. John W. Olesik, Jeffery A. Klnrer, and Bryan Harkleroad, Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry Using Nebulizers with Widely Different Sample Consumption Rates, *Anal. Chem.* 66 (1994), 2022-2030.
12. Antonio Canals, Vicente Hernandis and Richard F. Browner, Evolution of drop size distributions for pneumatically generated aerosols in inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, *Spectrochim. Acta.* 45B (1990) 591-601.
13. Richard F. Browner, Antonio Canals and Vicente Hernandis. Effect of analyte and solvent transport on signal intensities in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Spectrochim. Acta*, 47B (1992) 659-673
14. Xiaohua Zhang, Ding Chen, Rob Marquardt, John A. Koropchak. Thermospray sample introduction to atomic spectrometry. *Microchem. J.*, 66 (2000), 17-53.
15. Beatriz Almagro Fernández, Desarrollo de nebulizadores neumáticos basados en las tecnologías flow focusing y flow blurring para uso en técnicas analíticas basadas en plasma de acoplamiento inductivo (ICP- OES e ICP MS), Tesis Doctoral en Química Analítica. Facultad de Ciencias. Universidad de Alicante. 2008.
16. John A. Koropchak, Marjan Veber, Richard F. Browner. Thermospray Sample Introduction to Atomic Spectrometry. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 23:3 (1992), 113-141.
17. Nebulizador SeaSpray [Internet]. 2002-2015.USA: Glass Expansion; [Fecha de acceso 15 Junio 2015]. Disponible de:

<http://www.geicp.com/cgi-bin/site/wrapper.pl?c1=Products nebs bytype seaspray>

18. Nebulizador flujo cruzado [Internet]. 2013. USA: Savillex; [Fecha de acceso 15 de Junio 2015]. Disponible de: http://www.savillex.com/Content.aspx?PageName=SIS_PFA_02&DisplayCategory=SIS
19. Nebulizador Ceramic VeeSpray [Internet]. 2002-2015. USA: Glass Expansion; [Fecha de acceso 15 Junio 2015]. Disponible de: <http://www.geicp.com/cgi-bin/site/wrapper.pl?c1=Products nebs bytype vsprayc>
20. Nebulizador Mira Mist teflón [Internet]. 2014. Canada. Burgener Research Inc., [Fecha de acceso 15 Junio 2015]. Disponible de: <http://www.burgener.com/Prices.html>
21. Matthew A. Tarr, Guangxuan Zhu, and Richard F. Browner. Fundamental Aerosol Studies with an Ultrasonic Nebulizer. Appl. Spectrosc. 45 (1991), 1424-1432.
22. Velmer A. Fassel, Bruce R. Bear. Ultrasonic nebulization of liquid samples for analytical inductively coupled plasma-atomic spectroscopy: an update. Spectrochim. Acta, 41B (1986), 1089-1113.
23. Nebulizador ultrasónico [Internet]. 2015. USA. Teledyne CETAC Technologies; [Fecha de acceso 20 Junio 2015]. Disponible de: <http://www.cetac.com/product/u5000at.htm>
24. Cámara de doble paso [Internet]. 2015. USA. Meinhard; [Fecha de acceso 25 Junio 2015]. Disponible de: <http://www.meinhard.com/index.cfm/category/5/products.cfm>
25. Cámara ciclónica [Internet]. 2015. USA. Glass Expansion; [Fecha de acceso 25 Junio 2015]. Disponible de: [http://www.geicp.com/cgi-bin/site/wrapper.pl?c1=Productsbyinstrument&inst=Varian%20Vista%20Axial#Standard Spray Chambers](http://www.geicp.com/cgi-bin/site/wrapper.pl?c1=Productsbyinstrument&inst=Varian%20Vista%20Axial#Standard_Spray_Chambers)

26. Gerhard Schaldach, Ludwig Berger, Ilya Razilov and Harald Berndt, Characterization of a cyclone spray chamber for ICP spectrometry by computer simulation, *J. Anal. At. Spectrom.*, 17 (2002), 334–344.
27. Gerhard Schaldach, Ludwig Berger, Ilya Razilov, Harald Berndt. Characterization of a double-pass spray chamber for ICP spectrometry by computer simulation (CFD). *Spectrochim. Acta* 57B (2002), 1505–1520.
28. R. Rezaaiyaan, G. M. Hieftje,* H. Anderson, H. Kaiser, and B. Meddings, Design and Construction of a Low-Flow, Low-Power Torch for Inductively Coupled Plasma Spectrometry. *Appl. Spectrosc.*, 36, (1982), 627-631.
29. Stanley Greenfield, The inductively coupled plasma torch -a source for all reasons. *Spex Industries, Inc.*, Vol. XXII -No. 3 (1977), 1-6.
30. Antorchas [Internet]. 2015. USA. Meinhard; [Fecha de acceso 25 Junio 2015]. Disponible de:
<http://www.meinhard.com/index.cfm/category/7/icpicpms-torches--injectors.cfm>
31. Velmer A. Fassel, Quantitative Elemental Analyses by Plasma Emission Spectroscopy, *Science*, 202, 13 (1978), 186-191.
32. Bobinas de inducción [Internet]. 2002-2015.USA: Glass Expansion; [Fecha de acceso 26 Junio 2015]. Disponible de:
[http://www.geicp.com/cgi-bin/site/wrapper.pl?c1=Products coils general benefits](http://www.geicp.com/cgi-bin/site/wrapper.pl?c1=Products%20coils%20general%20benefits)
33. Thomas W. Barnard, Michael I. Crockett, Juan C. Ivaldi, and Peter L. Lundberg. Design and Evaluation of an Echelle Grating Optical System for ICP-OES. *Anal. Chem.*, 65 (1993), 1225-1230.
34. Superior ICP-OES optical design for unmatched speed and performance 5100 ICP-OES [Internet]. 2014. Agilent Technologies, Inc. [Fecha de acceso 25 Julio 2015]. Disponible de:
<http://www.agilent.com/search/?Ntt=echelle%20polychromator>

35. James M. Harnly and Robert E. Field. Solid-State Array Detectors for Analytical Spectrometry. *Appl. Spectrosc.*, 51, 9 (1997), 334A-351A.
36. The Thermo Scientific iCAP 7000 Series ICP-OES Unique Charge Injection Device (CID) Detector [Internet]. 2015. Thermo Scientific. [Fecha de acceso 30 Agosto 2015]. Disponible de: <http://www.thermoscientific.com/en/browse-results.html?searchServiceType=browse&searchType=within&activeTab=DOC&docRefine=11324+16833&browseKeyword=Scientific+Resources&initialRefine=11324+16833&searchWithinKW=43148>
37. Dedicated axial or radial plasma view for superior speed and performance [Internet]. 2012. Agilent Technologies. [Fecha de acceso 30 Agosto 2015]. Disponible de: <http://www.agilent.com/search/?Ntt=37.%09Dedicated%20axial%20or%20radial%20plasma%20view%20for%20superior%20speed%20and%20performance.%202012>
38. Scientific iCAP 7000 Series ICP-OES: Innovative ICP-OES Optical Design [Internet]. 2014. Thermo Scientific. [Fecha de acceso 30 Agosto 2015]. Disponible de. <http://www.thermoscientific.com/en/search-results.html?matchDim=Y&keyword=Inductively+Coupled+Plasma++Optical+Emission+Spectrometry+%28ICP-OES%29&activeTab=DOC&prdRefine=0&continueSearch=true>
39. T.D. Martin, C.A. Brockhoff, J.T. Creed, and EMMC Methods Work Group. Method 200.7; Determination of Metals and Trace Elements in Water and Wastes by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, U.S. Environmental Protection Agency. Revision 4.4 (1994)
40. The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, 2nd ed. [Internet]. 2014. Eurachem A focus for Analytic Chemistry in Europe. [Fecha de acceso

30 Agosto 2015]. Disponible de.

<https://www.eurachem.org/index.php/publications/guides/mv>

ANEXOS

1. Certificado de análisis del material de referencia certificado "Clean Water Metals", marca ERA –Código de laboratorio MRC 032.



A Waters Company

▪ Certificate of Analysis ▪

Product: Clean Water Metals *MRC-032 #16*
 Catalog Number: 1340
 Lot No. C012-1340
 Certificate Issue Date: July 15, 2014
 Expiration Date: August 31, 2016
 Revision Number: Original

CERTIFICATION

Parameter	Certified Value ¹	Uncertainty ²	QC Performance Acceptance Limits ³	PT Performance Acceptance Limits ⁴
	µg/L		µg/L	µg/L
Aluminum	341	0.944	298 - 389	275 - 412
Antimony	15.4	1.92	13.4 - 17.1	12.5 - 18.0
Arsenic	18.8	2.32	16.4 - 20.9	15.3 - 22.0
Barium	431	2.36	392 - 470	372 - 489
Beryllium	11.7	1.90	10.5 - 12.8	9.99 - 13.3
Boron	1320	0.938	1180 - 1500	1100 - 1580
Cadmium	15.6	2.41	13.8 - 16.5	13.1 - 17.2
Chromium	35.2	0.942	32.0 - 38.4	30.4 - 40.0
Cobalt	31.0	0.942	28.8 - 34.4	27.4 - 35.8
Copper	292	1.48	264 - 318	251 - 332
Iron	289	0.944	260 - 321	245 - 336
Lead	13.4	3.25	12.1 - 14.7	11.4 - 15.4
Lithium	220	0.908	197 - 244	185 - 256
Manganese	54.1	2.29	50.0 - 59.0	47.7 - 61.2
Molybdenum	93.9	0.906	84.2 - 102	79.7 - 107
Nickel	19.7	0.960	17.9 - 21.5	17.0 - 22.4
Selenium	8.97	1.04	7.85 - 9.96	7.32 - 10.5
Silver	100	1.25	89.7 - 110	84.6 - 115
Strontium	110	2.93	99.6 - 121	94.2 - 126
Thallium	28.1	0.950	24.6 - 31.2	23.0 - 32.8
Tin	1300	0.940	1140 - 1430	1070 - 1500
Vanadium	18.3	2.07	16.7 - 19.6	15.9 - 20.3
Zinc	187	0.956	169 - 206	160 - 215

▪ Certificate of Analysis ▪

ANALYTICAL VERIFICATION

Parameter	Certified Value ¹	Proficiency Testing Study			NIST Traceability	
		Mean	Recovery ⁵	n	SRM Number	Recovery
		µg/L	%			%
Aluminum	341	313	91.9	4	3101a	104
Antimony	15.4	13.7	88.8	4	3102a	103
Arsenic	18.8	18.9	101	4	3103a	97.5
Barium	431	451	105	3	3104a	101
Beryllium	11.7	12.5	107	2	3105a	102
Boron	1320	1220	92.0	4	3107	95.0
Cadmium	15.6	15.4	98.6	4	3108	101
Chromium	35.2	32.5	92.4	4	3112a	104
Cobalt	31.0	30.8	99.4	3	3113	101
Copper	292	301	103	5	3114	101
Iron	289	283	97.9	4	3126a	97.4
Lead	13.4	13.8	103	4	3128	102
Lithium	220	222	101	2	3129a	103
Manganese	54.1	53.2	98.3	4	3132	102
Molybdenum	93.9	80.3	85.5	2	3134	99.8
Nickel	19.7	19.8	101	4	3136	101
Selenium	8.97	7.60	84.7	3	3149	98.6
Silver	100	83.0	83.0	3	3151	103
Strontium	110	119	108	2	3153a	101
Thallium	28.1	30.2	108	2	3158	99.6
Tin	1300	1300	99.8	1	3161a	100
Vanadium	18.3	18.1	99.1	3	3165	96.7
Zinc	187	231	124	4	3168a	99.1



A Waters Company

**Instructions for Catalog # 1340
Clean Water Metals**

Revision 030512

Description:

- These standards are packaged in one 15 mL glass screw-top vial and one 15 mL screw-top poly bottle containing approximately 14 mL of standard concentrate in each container.
- These concentrates are preserved with up to 2% (v/v) nitric acid or 1% (v/v) hydrofluoric acid.
- The concentrates can be stored at room temperature.
- A Metals Matrix concentrate is provided in a 24 mL screw cap vial containing 23 mL of concentrate.
- The Metals Matrix should be stored at room temperature.
- The diluted standards will contain all the analytes listed in the ranges specified on the data reporting form.

Helpful Hints:

- These standards have been prepared as concentrates and must be diluted prior to analysis.
- While it is technically not necessary to digest this standard prior to analysis, digestion should be performed if this is your normal procedure.
- These standards should be analyzed as soon as possible after the concentrate is diluted.
- Vial #2 should be analyzed for antimony, boron, tin, and lithium. Vial #1 should be analyzed for the remaining metals from the list above.

Metals Matrix Instructions:

1. Add 100-200 mL of deionized water to a clean 2000 mL Class A volumetric flask.
2. Shake the Metals Matrix vial prior to opening.
3. Using a clean, dry, class A pipet, volumetrically pipet 20.0 mL of the Metals Matrix concentrate into the 2000 mL volumetric flask.
4. Dilute the flask to volume with deionized water.
5. Cap the flask and mix well.

Instructions:

1. Add 100-200 mL of prepared metals matrix to two clean 1000 mL class A volumetric flasks.
2. Shake the Clean Water Metals vials #1 and #2 prior to opening.
3. Add 1.5 mL nitric acid to the 1000 mL volumetric flask that Vial #1 will be aliquoted into. Do not put any preservative into the 1000 mL volumetric flask that Vial #2 will be aliquoted into.
4. Using a clean, dry, class A pipet, volumetrically pipet 5.0 mL of the concentrate in Vial #1 into the acid preserved 1000 mL volumetric flask. Using a clean, dry, class A pipet, volumetrically pipet 5.0 mL of the concentrate in Vial #2 into the unpreserved 1000 mL volumetric flask.
5. Dilute both flasks to final volume with prepared metals matrix.
6. Cap the flasks and mix well.
7. Immediately analyze the diluted samples by your normal procedures.
8. Report your results as $\mu\text{g/L}$ for the diluted samples.

Safety:

ERA products may be hazardous and are intended for use by professional laboratory personnel trained in the competent handling of such materials. Responsibility for the safe use of these products rests entirely with the buyer and/or user. Material Safety Data Sheets (MSDS) for all ERA products are available by calling 1-800-372-0122.



▪ Certificate of Analysis ▪

1. The **Certified Values** are the actual "made-to" concentrations confirmed by ERA analytical verification. The certified values are monitored and purchasers will be notified of any significant changes resulting in recertification or withdrawal of this certified reference material during the period of validity of this certificate.
2. The stated **Uncertainty** is the total propagated uncertainty at the 95% confidence interval. The uncertainty is based on the preparation and internal analytical verification of the product by ERA, multiplied by a coverage factor. The uncertainty applies to the product as supplied and does not take into account any required or optional dilution and/or preparations the laboratory may perform while using this product.
3. The **QC Performance Acceptance Limits (QC PALs™)** are based on actual historical data collected in ERA's Proficiency Testing program. The QC PALs™ reflect any inherent biases in the methods used to establish the limits and closely approximate a 95% confidence interval of the performance that experienced laboratories should achieve using accepted environmental methods. Use the QC PALs™ to realistically evaluate your performance against your peers.
4. The **PT Performance Acceptance Limits (PT PALs™)** are calculated using the regression equations and fixed acceptance criteria specified in the NELAC proficiency testing requirements. Use the PT PALs™ when analyzing this QC standard alongside USEPA and NELAC compliant PT standards. Please note that many PT study acceptance limits are concentration dependent (some non-linearly) and, therefore, the acceptance limits of this QC standard and any PT standard may differ relative to their difference in concentrations.
5. The **PT Data/Traceability** data include the mean value, percent recovery and number of data points reported by the laboratories in our Proficiency Testing study compared to the Certified Values. In addition, where NIST Standard Reference Materials (SRMs) are available, each analyte has been analytically traced to the NIST SRM listed. This product is traceable to the lot numbers of its starting materials. All gravimetric and volumetric measurements related to its manufacture are traceable to NIST through an unbroken chain of comparisons.
Traceability Recovery (%) = [(% recovery certified standard)/(% recovery NIST SRM)] * 100
 The traceability data shown were compiled by analyzing the ERA standards or their associated stock solutions against the applicable NIST SRMs.
6. For additional information on this product such as intended use, instructions for use, level of homogeneity, and safety information, please refer to the provided Instruction Sheet

If you have any questions or need technical assistance, please call ERA technical assistance at 1-800-372-0122 or send an email to info@eraqc.com.

Certifying Officer

Tom Widera

Quality Officer

Kristina Sanchez



Page 3 of 3 Lot: C012-1340

16341 Table Mountain Pkwy • Golden, CO 80403 • T: 800.372.0122 • 303.431.8454 • www.eraqc.com

2. Certificado de análisis del material de referencia certificado "Clean Water Metals", marca ERA –Código de laboratorio MRC 033.



A Waters Company

▪ **Certificate of Analysis** ▪

Product: Clean Water Metals
Catalog Number: 1340
Lot No.: C013-1340
Certificate Issue Date: September 02, 2014
Expiration Date: April 30, 2017
Revision Number: Original

MRC-033 Rev.

CERTIFICATION

Parameter	Certified Value ¹	Uncertainty ²	QC Performance Acceptance Limits ³	PT Performance Acceptance Limits ⁴
	µg/L	%	µg/L	µg/L
Aluminum	261	0.944	228 - 298	210 - 315
Antimony	15.6	1.23	13.6 - 17.3	12.6 - 18.3
Arsenic	16.3	1.38	14.2 - 18.1	13.2 - 19.1
Barium	326	2.43	296 - 355	282 - 370
Beryllium	8.82	1.22	7.95 - 9.61	7.53 - 10.0
Boron	898	0.970	806 - 1020	751 - 1080
Cadmium	10.5	1.09	9.30 - 11.1	8.85 - 11.6
Chromium	36.3	0.942	33.0 - 39.6	31.4 - 41.2
Cobalt	21.3	1.54	19.8 - 23.6	18.9 - 24.6
Copper	334	2.83	302 - 364	287 - 380
Iron	188	3.39	169 - 209	160 - 219
Lead	19.5	0.962	17.6 - 21.4	16.6 - 22.4
Lithium	292	0.940	261 - 324	245 - 340
Manganese	37.4	1.98	34.6 - 40.8	33.0 - 42.3
Molybdenum	43.1	0.910	38.7 - 47.0	36.6 - 49.1
Nickel	15.7	2.83	14.3 - 17.1	13.6 - 17.8
Selenium	9.92	1.03	8.68 - 11.0	8.10 - 11.6
Silver	99.5	0.940	89.3 - 109	84.2 - 114
Strontium	214	1.29	194 - 235	183 - 246
Thallium	36.6	0.944	32.1 - 40.6	29.9 - 42.8
Tin	1510	0.972	1320 - 1660	1240 - 1750
Vanadium	22.4	2.29	20.4 - 24.0	19.5 - 24.9
Zinc	277	0.954	251 - 305	238 - 318

Page 1 of 3 Lot: C013-1340

16341 Table Mountain Pkwy • Golden, CO 80403 • T: 800.372.0122 • 303.431.8454 • www.eraqc.com

▪ Certificate of Analysis ▪

ANALYTICAL VERIFICATION

Parameter	Certified Value ¹	Proficiency Testing Study			NIST Traceability	
		Mean	Recovery ⁵	n	SRM Number	Recovery
	µg/L	µg/L	%			%
Aluminum	261	265	102	11	3101a	101
Antimony	15.6	16.0	103	8	3102a	101
Arsenic	16.3	16.0	98.0	10	3103a	97.6
Barium	326	326	100	9	3104a	97.5
Beryllium	8.82	9.21	104	6	3105a	102
Boron	898	964	107	9	3107	100
Cadmium	10.5	10.5	100	9	3108	101
Chromium	36.3	36.2	99.6	8	3112a	98.4
Cobalt	21.3	22.3	105	8	3113	106
Copper	334	326	97.6	10	3114	101
Iron	188	188	100	11	3126a	99.9
Lead	19.5	20.0	102	9	3128	102
Lithium	292	288	98.7	6	3129a	98.7
Manganese	37.4	39.2	105	10	3132	103
Molybdenum	43.1	43.0	99.7	6	3134	102
Nickel	15.7	15.6	99.4	10	3136	98.8
Selenium	9.92	9.69	97.6	9	3149	101
Silver	99.5	92.1	92.5	4	3151	102
Strontium	214	215	101	7	3153a	101
Thallium	36.6	37.4	102	4	3158	102
Tin	1510	1490	98.6	7	3161a	100
Vanadium	22.4	22.8	102	6	3165	101
Zinc	277	275	99.3	8	3168a	96.7



A Waters Company

▪ Certificate of Analysis ▪

1. The **Certified Values** are the actual "made-to" concentrations confirmed by ERA analytical verification. The certified values are monitored and purchasers will be notified of any significant changes resulting in recertification or withdrawal of this certified reference material during the period of validity of this certificate.
2. The stated **Uncertainty** is the total propagated uncertainty at the 95% confidence interval. The uncertainty is based on the preparation and internal analytical verification of the product by ERA, multiplied by a coverage factor. The uncertainty applies to the product as supplied and does not take into account any required or optional dilution and/or preparations the laboratory may perform while using this product.
3. The **QC Performance Acceptance Limits (QC PALS™)** are based on actual historical data collected in ERA's Proficiency Testing program. The QC PALS™ reflect any inherent biases in the methods used to establish the limits and closely approximate a 95% confidence interval of the performance that experienced laboratories should achieve using accepted environmental methods. Use the QC PALS™ to realistically evaluate your performance against your peers.
4. The **PT Performance Acceptance Limits (PT PALS™)** are calculated using the regression equations and fixed acceptance criteria specified in the NELAC proficiency testing requirements. Use the PT PALS™ when analyzing this QC standard alongside USEPA and NELAC compliant PT standards. Please note that many PT study acceptance limits are concentration dependent (some non-linearly) and, therefore, the acceptance limits of this QC standard and any PT standard may differ relative to their difference in concentrations.
5. The **PT Data/Traceability** data include the mean value, percent recovery and number of data points reported by the laboratories in our Proficiency Testing study compared to the Certified Values. In addition, where NIST Standard Reference Materials (SRMs) are available, each analyte has been analytically traced to the NIST SRM listed. This product is traceable to the lot numbers of its starting materials. All gravimetric and volumetric measurements related to its manufacture are traceable to NIST through an unbroken chain of comparisons.
Traceability Recovery (%) = [(% recovery certified standard)/(% recovery NIST SRM)]*100
 The traceability data shown were compiled by analyzing the ERA standards or their associated stock solutions against the applicable NIST SRMs.
6. For additional information on this product such as intended use, instructions for use, level of homogeneity, and safety information, please refer to the provided Instruction Sheet

If you have any questions or need technical assistance, please call ERA technical assistance at 1-800-372-0122 or send an email to info@eraqc.com.

Certifying Officer

Tom Widera

Quality Officer

Kristina Sanchez

ISO/IEC GUIDE 34:2009

ISO/IEC 17025:2005

REFERENCE MATERIAL PROGRAM
CERTIFICATE NO. 1039-02CHEMICAL TESTING LABORATORY
CERTIFICATE NO. 1591-02

Page 3 of 3 Lot: C013-1340

16341 Table Mountain Pkwy • Golden, CO 80403 • T: 800.372.0122 • 303.431.8454 • www.eraqc.com

3. Certificado de análisis del material de referencia certificado "Effluent Trace Metals", marca ERA –Código de laboratorio MRC 034.



A Waters Company

Reference Materials

▪ **Certificate of Analysis** ▪

Product: Effluent Trace Metals
Catalog Number: 1244
Lot No.: F012-1244
Certificate Issue Date: July 15, 2014
Expiration Date: August 31, 2017
Revision Number: Original

MRC-034 *claff*

CERTIFICATION

Parameter	Certified Value ¹	Uncertainty ²	QC Performance Acceptance Limits ³	PT Performance Acceptance Limits ⁴
	µg/L		µg/L	µg/L
Aluminum	1460	0.978	1270 - 1660	1180 - 1760
Antimony	315	1.90	274 - 350	255 - 369
Arsenic	195	2.30	170 - 216	158 - 228
Barium	1570	2.48	1430 - 1710	1360 - 1780
Beryllium	275	1.88	248 - 300	235 - 313
Boron	996	0.960	893 - 1140	833 - 1200
Cadmium	446	1.03	395 - 473	376 - 492
Chromium	432	0.936	393 - 471	374 - 490
Cobalt	686	0.934	638 - 761	607 - 792
Copper	663	1.02	600 - 723	569 - 753
Iron	1250	3.01	1130 - 1390	1060 - 1450
Lead	704	0.942	635 - 774	600 - 809
Manganese	606	1.85	560 - 661	535 - 686
Molybdenum	391	0.906	351 - 426	332 - 445
Nickel	402	0.940	366 - 438	348 - 456
Selenium	191	1.74	167 - 212	156 - 223
Silver	220	0.938	197 - 242	186 - 253
Strontium	137	3.46	124 - 151	117 - 157
Thallium	714	1.18	625 - 793	584 - 834
Vanadium	742	1.14	675 - 794	646 - 824
Zinc	1140	1.01	1030 - 1250	978 - 1310

ANALYTICAL VERIFICATION



Page 1 of 3 Lot: F012-1244

Reference Materials

▪ Certificate of Analysis ▪

Parameter	Certified Value ¹	Proficiency Testing Study			NIST Traceability	
		Mean	Recovery ⁵	n	SRM Number	Recovery
	µg/L	µg/L	%			%
Aluminum	1460	-	-	-	3101a	103
Antimony	315	454	144	1	3102a	100
Arsenic	195	-	-	-	3103a	98.8
Barium	1570	-	-	-	3104a	101
Beryllium	275	-	-	-	3105a	103
Boron	996	-	-	-	3107	105
Cadmium	446	-	-	-	3108	97.7
Chromium	432	404	93.5	2	3112a	105
Cobalt	686	-	-	-	3113	102
Copper	663	-	-	-	3114	99.4
Iron	1250	-	-	-	3126a	101
Lead	704	-	-	-	3128	103
Manganese	606	-	-	-	3132	102
Molybdenum	391	-	-	-	3134	101
Nickel	402	-	-	-	3136	98.9
Selenium	191	-	-	-	3149	97.8
Silver	220	-	-	-	3151	102
Strontium	137	-	-	-	3153a	102
Thallium	714	-	-	-	3158	99.9
Vanadium	742	-	-	-	3165	101
Zinc	1140	1110	97.8	2	3168a	98.4



Instructions for Catalog # 1244
Effluent Trace Metals
Revision 030512

Description:

- This standard is packaged in a 15 mL screw-top vial containing approximately 14 mL of standard concentrate.
- This concentrate is preserved with approximately 2% (v/v) nitric acid and 1% (w/v) tartaric acid.
- The concentrate can be stored at room temperature.
- A Metals Matrix concentrate is provided in a 24mL screw cap vial containing 23 mL of concentrate.
- The Metals Matrix should be stored at room temperature.
- This product is intended to be used as a quality control check of the entire analytical process for the analytes/matrix included in the standard.
- The dilution instructions below represent the minimum suggested sample size for this product. Using a smaller sample size may invalidate the assigned value and/or uncertainty shown on the certificate of analysis.

Helpful Hints:

- The sample resulting from the dilution described below will have a nitric acid concentration of approximately 0.02% before any acid is added. You may add a volume of acid different from the 2 to 5 mL of HNO₃ suggested in order to matrix match your calibration standards or meet any other method criteria.
- While it is technically not necessary to digest this standard prior to analysis, digestion should be performed if this is your normal procedure.
- This standard should be analyzed as soon as possible after the concentrate is diluted.

Metals Matrix Instructions:

1. Add 100-200 mL of deionized water to a clean 1000 mL Class A volumetric flask.
2. Shake the Metals Matrix vial prior to opening.
3. Using a clean, dry, class A pipet, volumetrically pipet 10.0 mL of the Metals Matrix concentrate into the 1000 mL volumetric flask.
4. Dilute the flask to volume with deionized water.
5. Cap the flask and mix well.

Instructions:

1. Add 100-200 mL of prepared metals matrix and approximately 2 to 5 mL of nitric acid to a clean 1000 mL class A volumetric flask.
2. Shake the Effluent Trace Metals vial prior to opening.
3. Using a clean, dry, class A pipet, volumetrically pipet 5.0 mL of the concentrate into the 1000 mL volumetric flask.
4. Dilute the flask to final volume with prepared metals matrix.
5. Cap the flask and mix well.
6. Immediately analyze the diluted sample by your normal procedures.
7. Report your results as µg/L for the diluted sample.

Safety:

ERA products may be hazardous and are intended for use by professional laboratory personnel trained in the competent handling of such materials. Responsibility for the safe use of these products rests entirely with the buyer and/or user. Material Safety Data Sheets (MSDS) for all ERA products are available by calling 1-800-372-0122.



A Waters Company

Reference Materials

▪ Certificate of Analysis ▪

1. The **Certified Values** are the actual "made-to" concentrations confirmed by ERA analytical verification. The certified values are monitored and purchasers will be notified of any significant changes resulting in recertification or withdrawal of this certified reference material during the period of validity of this certificate.
2. The stated **Uncertainty** is the total propagated uncertainty at the 95% confidence interval. The uncertainty is based on the preparation and internal analytical verification of the product by ERA, multiplied by a coverage factor. The uncertainty applies to the product as supplied and does not take into account any required or optional dilution and/or preparations the laboratory may perform while using this product.
3. The **QC Performance Acceptance Limits (QC PALS™)** are based on actual historical data collected in ERA's Proficiency Testing program. The QC PALS™ reflect any inherent biases in the methods used to establish the limits and closely approximate a 95% confidence interval of the performance that experienced laboratories should achieve using accepted environmental methods. Use the QC PALS™ to realistically evaluate your performance against your peers.
4. The **PT Performance Acceptance Limits (PT PALS™)** are calculated using the regression equations and fixed acceptance criteria specified in the NELAC proficiency testing requirements. Use the PT PALS™ when analyzing this QC standard alongside USEPA and NELAC compliant PT standards. Please note that many PT study acceptance limits are concentration dependent (some non-linearly) and, therefore, the acceptance limits of this QC standard and any PT standard may differ relative to their difference in concentrations.
5. The **PT Data/Traceability** data include the mean value, percent recovery and number of data points reported by the laboratories in our Proficiency Testing study compared to the Certified Values. In addition, where NIST Standard Reference Materials (SRMs) are available, each analyte has been analytically traced to the NIST SRM listed. This product is traceable to the lot numbers of its starting materials. All gravimetric and volumetric measurements related to its manufacture are traceable to NIST through an unbroken chain of comparisons.
Traceability Recovery (%) = [(% recovery certified standard)/(% recovery NIST SRM)]*100
 The traceability data shown were compiled by analyzing the ERA standards or their associated stock solutions against the applicable NIST SRMs.
6. For additional information on this product such as intended use, instructions for use, level of homogeneity, and safety information, please refer to the provided Instruction Sheet

If you have any questions or need technical assistance, please call ERA technical assistance at 1-800-372-0122 or send an email to info@eraqc.com.

Certifying Officer

Tom Widera

Quality Officer

Kristina Sanchez

ECL/SC (L)008 24 2/09

ECL/SC (L)008 24 2/09



ACCREDITED

ECL/SC (L)008 24 2/09



ACCREDITED

ECL/SC (L)008 24 2/09

Page 3 of 3 Lot: F012-1244

16341 Table Mountain Pkwy • Golden, CO 80403 • T: 800.372.0122 • 303.431.8454 • www.eraqc.com