

ARTÍCULO DE DIVULGACIÓN

www.revistaglosa.com

FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE ICP-MS Y SU IMPORTANCIA EN EL ANÁLISIS DE ELEMENTOS TÓXICOS EN AGUA SUBTERRÁNEA

María Judith Ríos-Lugo¹, Héctor Hernández-Mendoza^{2,3*}

Recibido: 18/11/2019, Aceptado: 12/12/2019.

Publicado en la web: 6/2/2020.

RESUMEN

La Espectrometría de Masas con Fuente de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS) se ha convertido en una de las técnicas analíticas más populares en el análisis elemental. La tecnología de ICP-MS fue introducida en 1980 cuando se logró el acoplamiento de una fuente de plasma a presión normal con un espectrómetro de masas basado en un cuadrupolo. Desde entonces, la técnica del ICP-MS ha evolucionado constantemente en el análisis multi-elemental e isotópico. Las principales ventajas que tiene el ICP-MS, es la capacidad de realizar análisis de elementos a niveles de traza y ultra traza, así como puede realizar análisis isotópico. Además, cuenta con una elevada sensibilidad (sub-ppq), precisión y exactitud (<5%) y su alta productividad (3 min por muestra). En comparación con otras técnicas mono-elemental que son usadas en el monitoreo de elementos altamente tóxicos en agua subterránea, el ICP-MS puede determinar estos elementos tóxicos en pocos minutos, además puede realizar análisis isotópico, especialmente de Pb, Hg, U y Th a niveles ultra traza. El objetivo de este trabajo es abordar las ventajas y capacidades analíticas de ICP-MS para la realización de análisis multi-elemental en agua subterránea.

Palabras clave: Elementos tóxicos, ICP-MS, Radiactividad, NOM-127-SSA1-1994.

INTRODUCCIÓN

La Espectrometría de Masas con Fuente de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS) se ha convertido en una de las técnicas analíticas más populares en el análisis elemental. La tecnología de ICP-MS fue introducida por Houk *et al.*, 1980 mediante el acoplamiento de una fuente de plasma, a presión normal con un espectrómetro de masas basado en un cuadrupolo. El primer instrumento introducido en el mercado internacional fue un equipo de ICP-MS de cuadrupolo (PerkinElmer, modelo Elan 250) en 1983 (Figura 1). Desde entonces, la técnica del ICP-MS ha evolucionado gracias los avances tecnológicos que han tenido lugar en los campos como la electrónica, la ciencia de los materiales, la informática y la tecnología para la generación de alto vacío.



Figura 1. ICP-MS modelo Elan 250 de PerkinElmer (Evisa, 2019).

Todos estos avances han dado lugar a equipos más sofisticados y potentes, con una gran diversidad de configuraciones disponibles en el mercado. Por otra parte, cabe mencionar, que en 1990 una segunda generación de ICP-MS fue desarrollada, la cual fue basada en la tecnología del sector magnético. Los alcances tecnológicos en este nuevo ICP-MS fue aumentar la resolución -300 hasta 10000- y la sensibilidad -8 a 12 órdenes de magnitud- para el análisis isotópico. Sin embargo, este ICP-MS llamado Sector Magnético-ICP-MS (ICP-SFMS) presentó limitaciones en su tecnología de sintonización de masas y adquisición de datos. No obstante, los desarrollos obtenidos desde 1990 hasta 2000 (electrónica y alto vacío) permitieron que el ICP-SFMS fuera más robusto y fácil de manejar con un software más avanzados para la adquisición de datos durante los análisis

¹Unidad de Posgrado, Facultad de Enfermería y Nutrición, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Avenida Niño Artillero 130, 78210, San Luis Potosí, S.L.P., México.

²Universidad del Centro de México. Capitán Caldera, 75, Colonia Tequixquiapan, 78250 San Luis Potosí, S.L.P. México.

³Instituto de Investigación De Zonas Desérticas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Altair 200, Col del Llano, 78377 San Luis, S.L.P. México

*Autor de correspondencia: hector.hernandez520@gmail.com

(Figura 2). Actualmente, ICP-SFMS en sus diferentes versiones es ampliamente usado para análisis ultra-traza e isotópico, determinación de pureza en materiales y fabricación de nuevos materiales de referencia certificados (Xu *et al.*, 2019).

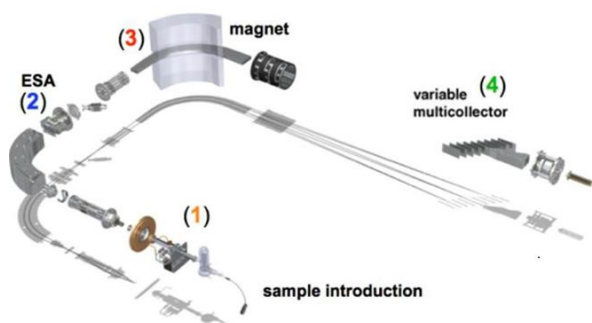


Figura 2. ICP-SFMS multicolector (MC-ICP-SFMS). 1) Introducción de muestras, ionización e interface de introducción de iones, 2) Analizador del sector eléctrico, 3) Filtro de masas basado en un Sector Magnético y 4) Multicolector de iones (Institute for Chemistry and Biology of the Marine Environment, 2019).

El ICP-MS presenta muchas ventajas debido a su alta productividad, elevada sensibilidad, precisión y exactitud en los resultados analíticos (Yang, 2019). Cumple, por tanto, con los requisitos necesarios para el análisis isotópico y de trazas en tareas de control o de seguimiento que habitualmente se aplican en multitud de campos. A continuación se menciona brevemente las áreas de mayor aplicación del ICP-MS:

- a).- Geológico: el ICP-MS es una técnica esencial para realizar estudios sobre la distribución superficial de elementos naturales o antrópicos, así como la determinación relaciones isotópicas, la caracterización de rocas, minerales y sedimentos.
- b).- Ambiental: en estudios ambientales es común medir elementos tóxicos para el humano, especialmente Arsénico (As), Plomo (Pb), Mercurio (Hg), Cadmio (Cd), Flúor (F) y radioactivos naturales como Uranio (U) y Torio (Th). El ICP-MS se puede utilizar comúnmente en estudios de evaluación ambiental, dentro de los cuales se encuentran los estudios de calidad de aguas potables, la caracterización de residuos tóxicos, la evaluación de la contaminación de aguas pluviales, superficiales y subterráneas, el control de contaminación atmosférica, la caracterización de suelos y la identificación de contaminantes orgánicos e inorgánicos sin afectar sus composición química en fuentes naturales.
- c).- Biología y medicina: evaluación sobre trazadores isotópicos, compuestos bioinorgánicos, elementos trazas y ultra-trazas en tejidos y fluidos biológicos son las principales aplicaciones de ICP-MS en medicina. Estudios recientes sobre la aplicación del ICP-MS para análisis de los niveles de elementos esenciales en fluidos biológicos humanos, están enfocados a establecer asociaciones de los niveles de elementos esenciales con obesidad, diabetes, síndrome

metabólico y cáncer. Además, otros estudios, son dirigidos a evaluar la toxicidad por la ingesta de alimentos con elementos altamente tóxicos para el humano (Choi *et al.*, 2018). Por otro lado, la ciencia y tecnología de alimentos es una industria en constante crecimiento, donde el ICP-SM se ha visto envuelto en tareas sobre el control de materias primas, control y evaluación de elementos contaminantes por la migración desde envases, contaminación y control de toxicidad, así como control de la calidad del producto terminado.

d).- Química y materiales: el ICP-MS es a menudo utilizado en la caracterización de materias primas, control de calidad de productos terminados, química fina y determinación de la pureza de productos de alto valor añadido. La ciencia de materiales es un claro ejemplo, donde el ICP-MS es utilizado para determinar la pureza y composición química en los materiales.

e).- Alimentos: la ciencia y tecnología de alimentos es una industria en constante crecimiento, donde el ICP-MS se ha visto envuelto en tareas sobre el control de materias primas, control y evaluación de elementos contaminantes por la migración desde envases, contaminación y control de toxicidad, así como control de la calidad del producto terminado. Técnicas como el Cromatografía de Alta Eficiencia (HPLC)-ICP-MS o Cromatografía de Gases (GC)-ICP-MS son usadas para determinar las especies químicas en materia prima.

f).- Electrónica y energía: el análisis de Pb, Cd Cr y Hg por ICP-MS son ampliamente solicitados en la industria de la electrónica, ya que la pureza de materiales como semiconductores, superconductores, detectores y dopantes es analizada constantemente. Similar seguimiento y control se lleva a cabo en el campo de la energía, ya que de formar rutinaria se lleva a cabo el análisis isotópico, control de impurezas y evaluación del personal ocupacionalmente expuesto.

g).- Arte y arqueometría: los alcances que ha tenido el ICP-MS estas dos áreas de la ciencia se enfocan a la caracterización por las determinaciones isotópicas, análisis total de elementos en pigmentos, bronce, metales, aleaciones, cerámicas entre otros materiales. Estos estudios han permitido conocer la autenticación de piezas de arte y su antigüedad.

Por otra parte, el ICP-MS es una técnica versátil y robusta, que ofrece la capacidad de análisis hasta 70 elementos en una sola muestra. Además, el ICP-MS puede alcanzar límites de detección del orden de ppq-ppt con rangos lineales entre sub-ppq hasta pocas ppm, los cuales son ideales para estudios de pureza o determinaciones a niveles de ultra traza. Razón por la cual, el ICP-MS ha demostrado ser una técnica adecuada para el análisis en la medición de relaciones isotópicas en diferentes matrices, especialmente los ICP-MS de alta resolución. Adicionalmente, el acoplamiento con técnicas cromatográficas o ablación laser, han sido ideales para estudios enfocados en la interacción de metal-proteína (metaloproteínas) en muestras biológicas. Asimismo, el ICP-MS está alcanzando niveles que antes no se podría imaginar y resolver interferencias poliatómicas en el análisis, sensibilidad, exactitud y precisión en el isotópico o

especiación al utilizar varios métodos de separación, incluidos GC, HPLC, Cromatografía de Electroforesis (CE) y Cromatografía Iónica (CI). Cabe mencionar que hoy en día, después de casi cuatro décadas de la introducción de ICP-MS, puede ser posible que más de 15,000 equipos ICP-MS con cuadrupolo y celda de colisión ya estén instalados en todo el mundo.

El objetivo de este trabajo es abordar las ventajas del ICP-MS para realizar el monitoreo de elementos tóxicos y radiactividad en el agua subterránea.

ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON FUENTE DE PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE (ICP-MS)

Tipos de ICP-MS

En el mercado internacional existe varias versiones de ICP-MS. Dentro de los cuales podemos mencionar los siguientes (Figura 3):

- ICP-QMS cuadrupolo simple (celda de colisión)
- ICP-QQMS triple cuadrupolo (celda de colisión)
- ICP-SFMS y/o HR-ICP-SFMS alta resolución (sector magnético-simple colector)
- ICP-SFMS multicolector (sector magnético-multiple colector)

Hace una década las únicas marcas que distribuían ampliamente ICP-MS eran PerkinElmer, Thermo Scientific y Agilent Scientific Instruments. No obstante, las liberaciones de patentes en tecnología instrumental han permitido que otras empresas desarrollarán equipos de ICP-MS, entre las cuales podemos mencionar Analytik Jena AG, SPECTRO Analytical Instruments GmbH, Shimadzu, U-Therm International (H.K.) Limited y Advion.

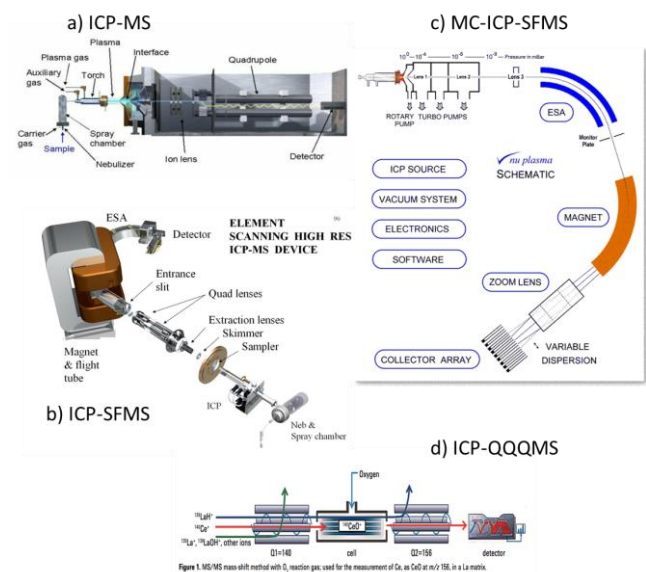


Figura 3. Tipos de ICP-MS en el mercado internacional.

ICP-MS a nivel mundial

A nivel mundial el ICP-MS se ha utilizado en diferentes campos de la ciencia, entre los principales se incluye la biología, química, materiales, medicina y farmacéutica. Los países que tienen mayor cantidad de ICP-MS en el mundo son los que a continuación se mencionan:

- Norteamérica (EE. UU, Canadá y México)
- Europa (Alemania, España, Holanda, Suiza, Portugal, Francia e Italia)
- Asia-Pacífico (China, Japón, Corea, India y Sudeste de Asia). Aquí se incluye Rusia.
- América del Sur (Brasil, Argentina y Colombia)
- Oriente Medio y África (Arabia Saudita, Emiratos Árabes Unidos, Egipto, Nigeria y Sudáfrica)

Es posible la cantidad de ICP-MS instalados en México ronde aproximadamente en unos 50 equipos; mientras que Norteamérica supera los 1000 equipos de ICP-MS instalados. Solo tres equipos de ICP-SFMS han sido instalados en México (CENAM, UNAM e ININ) y uno MC-ICP-SFMS (UNAM). Este tipo de equipos son más costosos que los ICP-QMS, además requieren control y adecuaciones muy específicas para su instalación, así como personal altamente especializado en el manejo del ICP-SFMS. Por último comentar que la tecnología del ICP-QQMS no ha sido adquirida por México (Figura 4).

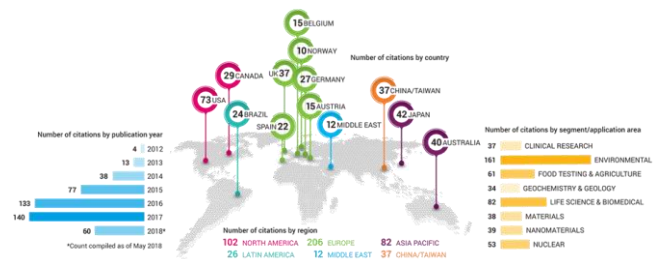


Figura 4. ICP-QQMS instalados (Agilent, 2019).

Fundamentos básicos del ICP-MS

En este apartado se explica de manera breve los fundamentos básicos del ICP-QMS. No se abordarán los fundamentos básicos de ICP-SFMS y MC-ICP-SFMS debido a que dichos equipos es necesario profundizar los aspectos de sector magnético, copa de Faraday y colector simple y multicolector y detectores más sofisticados en comparación con ICP-QMS. La introducción de la muestra se lleva a cabo por una bomba peristáltica con flujos mínimos estables 0.3 hasta 1.2 mL min⁻¹. La muestra antes de ser analizada debe cumplir con diversas características, entre las principales, la acidificación de la muestra y eliminación de materia orgánica –para eliminar materia orgánica se utilizan tratamientos como la digestión ácida-, así como evitar sólidos disueltos en la muestra –los sólidos disueltos son un gran problema durante el análisis usando ICP-SMS o tras técnicas analíticas, por lo que se recomienda hacer diluciones de la muestra para que sean evitados -. El ICP-MS utiliza plasma de Argón (Ar) acoplado inductivamente como fuente de excitación para la ionización

de los elementos contenidos en la muestra y un espectrómetro de masas (cuadrupolo o sector magnético) como analizador, para separar y conducir selectivamente los iones (elementos ionizados por el plasma previamente) de una sola masa o varias masas de un mismo elemento o de elementos diferentes, aplicándole una carga (m/z). En el proceso los iones experimentan temperaturas de $6500\text{ }^\circ\text{K}$ y en pocos ms a temperatura ambiente, todo ello en presión de $760\text{ a }10^{-6}\text{ torr}$. Con ello, los iones se transfieren sistemáticamente del plasma al detector, en un campo electrostático altamente controlado dentro de un vacío que aumenta dinámicamente. Una computadora controla todos los componentes del hardware, incluidos los periféricos involucrados en la introducción automatizada de muestras, así como la adquisición, almacenamiento, visualización y procesamiento de datos.

La introducción de las muestras se realiza mediante una bomba peristáltica, un nebulizador y una cámara de pulverización. También puede ser a través de partículas sólidas (aerosol), generadas por un sistema de ablación láser. Existen otros sistemas de introducción de muestras como son; GC, HPLC, CE, CI entre otros. Sin embargo esto es usado comúnmente en acoplamientos con ICP-MS, para separación de compuestos orgánicos (estudios de especiación). Para las muestras líquidas, el nebulizador convierte el líquido en una fina niebla de aerosol, utilizando una corriente de gas Ar. Las gotas de aerosol más finas son las más adecuadas para realizar una ionización eficiente en el ICP-MS. La obtención de gotas finas se realiza mediante la velocidad de la bomba peristáltica y la velocidad de la corriente de Ar. Para el muestreo en muestras sólidas se utiliza un sistema de ablación por láser (Figura 5), una fuente de fotones pulsados de alta energía que interactúa (o se acopla) con la muestra en una celda de ablación (cámara). En esta celda se genera un rompimiento de enlaces atómicos en la superficie de la muestra antes de que ocurra el calentamiento; donde los iones son expulsados y transportados por un gas portador (He o Ar). Además, son mezclados con el gas portador Ar, que fluye hacia la antorcha ICP-MS.

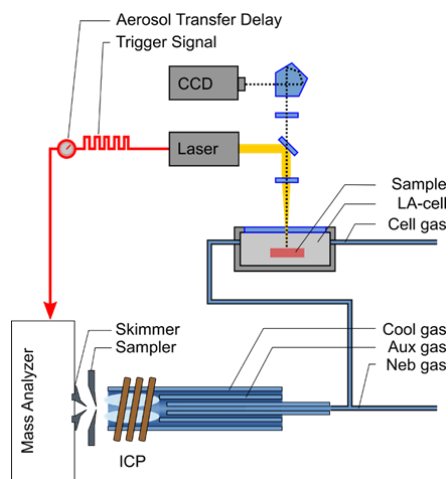


Figura 5. Ablación Láser acoplado al ICP-MS (TOFWERK, 2019).

La fuente de ionización del ICP-MS consiste en un campo magnético con gas Ar, que fluye a través de una antorcha de vidrio de cuarzo. La generación del campo magnético, se realiza por una frecuencia de radio de 27-20 MHz transmitida desde una bobina de inducción de cobre enfriada por agua circulante. Cuando se aplica una chispa de alto voltaje, el gas Ar que fluye, se ioniza para formar un plasma de alta temperatura ($\sim 6000\text{-}10,000\text{ }^\circ\text{K}$) que se vuelve autosuficiente. La antorcha ICP-MS generalmente consta de tres tubos concéntricos anidados, a través de los cuales el gas Ar fluye a diferentes velocidades. El tubo externo (gas de plasma principal: flujo de Ar $\sim 15\text{ L min}^{-1}$) proporciona la mayor parte del gas Ar formador de plasma y evita el contacto directo del plasma con las paredes de la antorcha. El tubo medial (gas auxiliar: flujo de Ar $\sim 0.75\text{ L min}^{-1}$) controla la separación del plasma con respecto al extremo abierto (frontal) de la antorcha. El tubo central (gas nebulizador: flujo de Ar $\sim 1\text{ min}^{-1}$) transfiere la muestra de aerosol a la región central del plasma ($6500\text{ }^\circ\text{K}$); donde se seca rápidamente (casi instantáneamente; $\sim 2\text{ ms}$), se disocia atomizado e ionizado.

La región de interfaz, es una zona de vacío que se encuentra entre dos discos cónicos, generalmente hechos de Ni o Pt, cada uno de los cuales contiene un orificio central pequeño ($\leq 1\text{ mm}$); el cono exterior "llamado muestreador" con un orificio más grande (~ 2.5 veces) en comparación con el cono interior "skimmer". Una reducción de presión entre ambos conos (a 1-3 torr) es mantenida por una bomba mecánica. Esto hace que el haz de iones entrante se expanda drásticamente detrás del cono del muestreador, de modo que el orificio del segundo cono del skimmer pase constantemente sobre una distribución de iones que es representativa. La interfaz de vacío también sirve para eliminar la mayoría de los átomos de Ar en este punto.

La óptica de lentes iónicas y celda de colisión/reacción del ICP-MS permite que los iones salgan de la región de interfaz. El total de iones pasan a la óptica de lentes iónicas, que consisten en una o más lentes cargadas positivamente (típicamente de acero inoxidable) y unido a voltajes diferenciales aplicados a los componentes de la lente logran dos propósitos. El primero; es la discriminación de masa mínima -separación de iones cargados positivamente de especies neutras y fotones no deseados y la segunda es el enfoque y colimación (estrechamiento) del haz de iones. La corriente de iones cargada positivamente resultante, pasa a través de la celda de reacción de colisión, que puede usarse para eliminar o atenuar las interferencias poliatómicas en el analizador de masas cuadrupolo (Figura 6). La acción de una o más bombas turbomoleculares, logra nuevas reducciones de presión de $\sim 10^{-3}$ hasta 10^{-4} torr para la óptica de lente iónica y $\sim 10^{-5}$ hasta 10^{-6} torr para el celda de colisión y reacción, así como del analizador de masa cuadrupolo. La celda de colisión y reacción es una tecnología usada desde hace 3 décadas por los aceleradores de partículas. Su funcionamiento es la introducción de un gas (He o O_2) que impacta directamente en el flujo de iones.

El analizador de masas cuadrupolo filtra los iones no deseados, permitiendo así, que solo se transmitan al detector

los iones deseados de una sola relación m/z . El cuadrupolo consiste en cuatro barras paralelas (conductoras), a menudo hechas de cerámica recubierta de Au o Mo. Los potenciales de radiofrecuencia (RF) y Diferencial de Potencial (DP) aplicados a cada conjunto de barras opuestas, producen un campo electrostático dinámico (hiperbólico) dentro del espacio entre las barras. El campo electrostático controla las trayectorias de los iones que ingresan al cuadrupolo en función de su m/z , además puede cambiarse rápidamente y optimizarse con precisión, para permitir que solo los iones de un m/z específico pasen completamente a través del cuadrupolo y así alcancen el detector. Al cambiar los voltajes de RF/DP aplicados, el cuadrupolo puede escanear iterativamente en todo el rango de unidad de masa atómica (escaneo continuo) o saltar selectivamente desde el objetivo m/z al objetivo m/z (salto de pico), para medir la abundancia de iones elementales en una muestra.

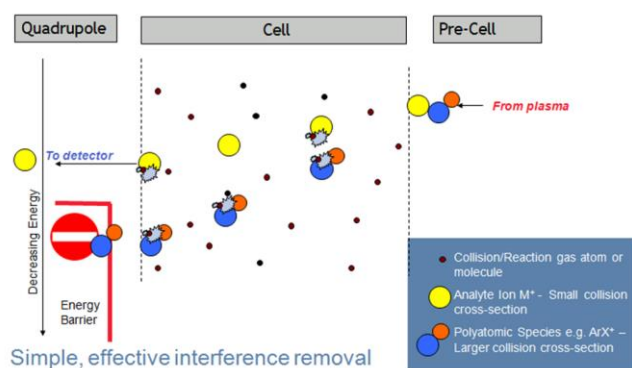


Figura 6. Funcionamiento de la celda de colisión/reacción del ICP-MS para evitar interferencias poliatómicas (Nelms, 2016).

El detector, es generalmente un multiplicador de electrones, el cual recibe y amplifica una señal de iones que es proporcional a la concentración. Para ello se determina mediante la calibración externa o adición estándar, además del uso, de uno o más materiales de referencia. Los multiplicadores de electrodos de dinodo discreto de doble etapa, se emplean debido a su amplio rango dinámico efectivo. Los iones positivos que pasan desde el cuadrupolo, son atraídos al primer dinodo negativo del detector, con lo cual, los electrones secundarios del impacto son emitidos desde la superficie del dinodo. Estos son atraídos al segundo dinodo cargado positivamente, donde se emiten más electrones. El proceso de emisión de electrones continúa de esta manera en toda la cascada de dinodos individuales. En ICP-QMS generalmente son de 12 a 24 dinodos, lo que resulta en una señal amplificada geoméricamente generando una intensidad. Esta señal en las posiciones del dinodo medio y final, puede obtener un amplio rango de detección dinámica lineal, que abarca ocho órdenes de magnitud, al tiempo que protege el detector, al excluir las señales de alta intensidad extrema. Las señales de baja intensidad ($<2 \times 10^3$ cps), se miden como recuentos por segundo en la posición del dinodo

inferior (modo de pulso). Las señales de alta intensidad se miden desde el dinodo final, como voltajes (modo analógico), que posteriormente se normalizan a equivalentes cps de factores de conversión de pulso a analógico (optimizados previamente durante la sintonización del instrumento). La funcionalidad de doble etapa de este detector logra un rango de detección lineal que se extiende desde ppt, hasta decenas de ppm dentro de un único análisis de elementos múltiples, lo que comúnmente evita la necesidad de una dilución adicional.

Generalidades del ICP-MS

Un punto importante antes de usar un ICP-MS, es conocer los potenciales de ionización necesarios para poder determinar los iones. Para ello, es necesario hacer iones cargados individualmente. La energía de ionización se logra en el plasma, la cual es suficiente para causar que la mayoría de los átomos ionizados superen su primera potencia, pero no la segunda. La importancia es relevante, por una parte los elementos de la mayoría de la tabla periódica se ionizarán y segundo, los iones generados diferirán principalmente en masa, no en carga, pueden enfocarse y separados en base a sus masas dentro de un campo electrostático. Por otro lado, cabe mencionar que algunos elementos que tienen potenciales de ionización cercanos o superiores al Ar (15.76 eV), pueden tener una baja eficiencia de ionización. Las mediciones cuantitativas de iones requieren una ionización constante de +1 y una sensibilidad adecuada. Por ejemplo, el As (9.81 eV), el Se (9.75 eV) y el P (10.49 eV) tienen una eficiencia baja de ionización, del orden del 52, 33 y 33%, respectivamente, aún suficientes para determinaciones cuantitativas robustas. En comparación, el S (10.36 eV) y el F (17.42 eV) tienen eficiencias de ionización respectivas de solo 14% y 0.00091%, para las cuales las determinaciones cuantitativas no son prácticas o casi imposibles. En condiciones de plasma bien optimizadas; se puede evitar la formación de óxidos (MO^+) y los iones doblemente cargados ($++$), que para la mayoría de los elementos ocurren en cantidades insignificantes, o en el peor de los casos, se presentan en el orden del 1-3%.

ICP-QMS emplea de un filtro de masa (cuadrupolo), a través del cual se dirige el haz de iones antes de llegar al detector. Es dentro del campo electrostático dinámico del cuadrupolo, que se aprovecha la estabilidad del vuelo de iones en función de la masa y la carga para transferir selectivamente iones acorde a la m/z . Los procesos físicos en el cuadrupolo; son la atracción/repulsión electrostática y la inercia, con ello el campo electrostático en el cuadrupolo, provoca que los iones fluyan en espirales. Las rutas de vuelo inestables resultan en colisiones de iones con una de las barras cuadrupolo, con lo cual se eliminan por neutralización. El campo electrostático se puede controlar para que el proceso de filtrado m/z obtenga una resolución inferior a 1 unidad de masa atómica (típicamente ~ 0.7 amu). El proceso de filtrado de masa cuadrupolo es extremadamente rápido. Por ejemplo, el cuadrupolo puede escanear sobre el rango de 1-200 amu en ≤ 20 ms, o cambiar repetidamente de pico a pico en saltos de

1.8-25 μs . El ICP-MS, puede escanear todo el rango de amu (2-260 amu) 100 veces en aproximadamente 3 minutos para obtener un escaneo espectral completo robusto.

Las interferencias de masa en una relación m/z , son frecuentes debido a la presencia de isobaras (^{204}Hg , ^{204}Pb), especies poliatómicas/moleculares ($^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ frente a ^{56}Fe , 2 moléculas de ^{40}Ar frente a ^{80}Se) y las de efecto matriz e iones Ar en partes más frías del plasma, y especies doblemente cargadas ($^{138}\text{Ba}^{2+}$ frente a $^{69}\text{Ga}^+$), también formadas en el plasma. No obstante, ahora los equipos nuevos; ICP-QMS tienen una efectividad en el análisis cuantitativo elemental, debido a que estas interferencias ahora pueden eliminarse o reducirse sustancialmente, mediante una combinación de características de plasma optimizados, selección de isótopos alternativos no interferidos, uso de ecuaciones de interferencia y/o uso de la tecnología de células de reacción de colisión.

La tecnología de células de reacción de colisión es un avance especialmente significativo, por el cual las interferencias poliatómicas se reducen o eliminan al pasar el haz de iones, antes de alcanzar el filtro de masa cuadrupolo, a través de una celda que puede presurizarse con un gas de colisión inerte (He) o un gas reactivo (H_2 , NH_3 , O_2) (Figura 7). Las interferencias poliatómicas son atenuadas o eliminadas por la discriminación de energía cinética, es decir, que las interferencias poliatómicas más grandes sufren más colisiones de amortiguación de energía, que los iones de interés, de tal manera que pierden energía y por lo tanto, no pasan a través de la célula. El gas reactivo, forma especies con m/z diferentes de el de los iones de interés. Se pueden usar modos múltiples, usando colisión, reacción o ninguno (sin gas), durante una sesión de análisis, para lograr resultados virtualmente libres de interferencia en los elementos de interés, en la mayor parte de la tabla periódica.

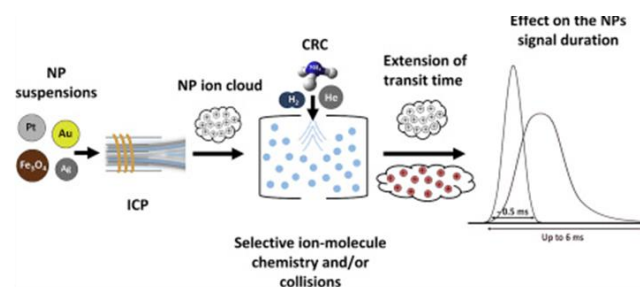


Figura 7. Uso de diferentes gases reactivos para evitar interferencias poliatómicas (Bolea-Fernandez *et al.*, 2019).

Ventajas y limitaciones de técnicas del ICP-QMS

Ventajas:

- La mayoría de los elementos con potencial de ionización por debajo del Ar pueden ser analizados por ICP-QMS.
- Elevada sensibilidad del orden de sub-ppt y rango dinámico, hasta de 9 órdenes de magnitud en una sola adquisición.

- Análisis rápidos (cuantitativos y semicuantitativos). El analizador de barrido cuádrupolo de alta velocidad, puede analizar un conjunto completo de elementos en una muestra en aproximadamente 5 minutos.
- Buena precisión y exactitud (~1-3% soluciones líquidas y ~ 1-10% muestras sólidas con modo ablación láser).
- Buen control de las interferencias (especies isobáricas, poliatómicas, con doble carga), a través de los avances en la optimización del plasma, el enfoque de iones y la tecnología de celda de reacción de colisión.
- Sistemas de introducción de muestras líquidas y sólidas.
- Se requieren volúmenes de muestra relativamente pequeños (generalmente 3 mL para el modo solución).
- Capaz de medir la relación de isótopos.
- Excelente detector cromatográfico para determinar la forma química (especiación) en una muestra.

Limitaciones:

- Tolerancia limitada de sólidos disueltos totales, estos afectan la estabilidad del instrumento si se acumulan depósitos en nebulizadores, conos o componentes de lentes, así como la consistencia de ionización (efectos de matriz) en el plasma en comparación con muestras. Sin embargo, el tipo de nebulizador (Babington) y los sistemas de introducción de matriz alta, pueden extender enormemente la tolerancia a los sólidos disueltos.
- No es posible obtener datos con alta presión en análisis de rutina. Las desviaciones relativas estándar son bajas en RSD, en comparación con ICP-SFMS o MC-ICP-SFMS.
- La medición de relaciones de isótopos se puede llevar a cabo con una precisión adecuada, pero no tan alta como ICP-SFMS o MC-ICP-SFMS.
- La velocidad de análisis y el rendimiento de la muestra pueden estar limitados por las velocidades de exploración del cuádrupolo.
- La resolución espectral es de 0.7-1.0 amu para los sistemas ICP-QMS. Esta resolución es inadecuada para la medición discreta de elementos propensos a interferencias espectrales basadas en Ar, solventes y/o muestras. Sin embargo, la celda de reacción de colisión, hace que este problema sea menor para las determinaciones de elementos traza.
- Técnica destructiva, al igual que sus técnicas homologas mono-elementales.

Condiciones previas en el tratamiento de las muestras

Todo elemento que se se requiera medir por ICP-QMS debe cumplir las siguientes características.

- Las muestras deben estar libres de partículas, para evitar la obstrucción del tubo de muestra y del nebulizador (particularmente para los tipos

concéntricos y micro concéntricos). Las muestras que contienen sólidos (incluso nanopartículas) no se ionizarán de la misma manera que las muestras líquidas. Las partículas pueden eliminarse por filtración o por centrifugación y decantación.

- Las muestras deben estar acidificadas –el 2% v/v con ácido nítrico y/o clorhídrico, fluorhídrico no es recomendable usarlo, pero algunas aplicaciones son inevitables y para ello se necesita otro tipo de nebulizador, cámara de nebulización, conos, antorcha, entre otros cambios en la configuración en la introducción de la muestra-. Las soluciones de muestra, idealmente deberían compartir una matriz similar a los estándares de calibración. Los estándares individuales y multi elementales disponibles comercialmente a menudo tienen matrices compuestas de 1-5% de ácido nítrico. La acidificación evita que las especies disueltas se absorban fácilmente en los tubos y las paredes del contenedor. Se prefiere el ácido nítrico porque genera menos interferencias poliatómicas en comparación con otros ácidos.
- Un elevado contenido de sólidos disueltos totales en la muestra, puede afectar la consistencia de la ionización en el plasma, así como enfoque y colimación del haz de iones más allá de la región de interfaz de la ICP-QMS. La dilución también es importante, para garantizar que las condiciones de medición permanezcan consistentes durante toda la medición. El análisis de muestras con alto sólidos disueltos totales, puede depositar rápidamente recubrimientos en conos de muestra y skimmer, que cambian las formas de los orificios y la dinámica del flujo. Dichos depósitos también pueden constituir una fuente de contaminación si se ionizan parcialmente durante los análisis posteriores. Además, el contenido de sólidos en los conos puede suprimir la señal por la obstrucción del flujo de los iones hacia el cuadrupolo.
- El control de calidad generalmente se deriva de análisis de controles blancos y materiales de referencia certificados. Los controles blancos, son muestras procesadas de forma idéntica a muestras reales, excepto que no se agrega realmente ninguna muestra. Proporcionan una medida de toda la contaminación relacionada con el procesamiento (aire, reactivos/ácidos, material de laboratorio, personal) que podría contribuir a las concentraciones medidas. Para evitar errores en la medición de los elementos de interés, es necesario utilizar estándares interno y externo en los blancos y muestras reales. Los estándares de control de calidad, a menudo se analizan periódicamente a lo largo de una jornada de trabajo. La precisión y exactitud se evalúan a partir de recuperaciones en los patrones de referencia con concentraciones conocidas.

Presentación de datos obtenidos ICP-MS

Se puede realizar un análisis on-line de los resultados obtenidos en el ICP-QMS. Los resultados están en términos de recuentos por segundo (cps). Estos se pueden recopilar mediante; a) escaneo continuo del cuadrupolo, d) partes del rango de amu y c) mediante saltos de picos discretos para cada m/z de interés. El modo de exploración, continúa produciendo un espectro de intensidad de señal (y) versus masa (x). Estos datos se pueden usar para evaluar las formas de pico de señal –llamado también sensibilidad de abundancia o abundancia del pico-. También se usa para la identificación cualitativa de elementos o interferencias en una muestra –a menudo se realiza en los procesos de calibración o seguimiento de interferencias en muestras complejas-. Las identidades elementales se confirman cuando todos los isótopos medidos de un elemento tienen abundancias relativas, las cuales coinciden con las abundancias isotópicas naturales de un elemento. El modo de salto de pico se utiliza para mediciones cuantitativas y semicuantitativas, de una secuencia de isótopos de interés previamente seleccionados, e implica la medición de la señal iónica en cada posición de pico m/z durante un tiempo de permanencia suficiente, para obtener estadísticas de conteo robustas, esto ofrece los datos de desviación estándar relativa (RSD). Para tener un mejor conteo de cps y una RSD con resultados deseables, se deben hacer escaneos de m/z de los elementos de interés entre 40 a 120 ms.

Los límites de detección (LDs), es un concepto ampliamente usado en ICP-MS. Sin embargo, LDs tienen varias definiciones operativas, para fines de garantía de calidad de los datos. Para obtener los LDs, se basa en el nivel de varianza estadística (desviación estándar) obtenida en una población (n) de mediciones repetidas del blanco analítico, suponiendo una distribución gaussiana y un nivel de incertidumbre especificado (intervalo de confianza del 95%). La prueba t de Student proporciona un factor correspondiente para multiplicar la varianza estadística y derivar una estimación cuantitativa de la concentración mínima detectable sobre el fondo. El factor t, es cercano a 2.3 para una población de 10 réplicas, y a menudo los LDs se asignan conservadoramente como 3XSTD de blanco.

Para realizar la cuantificación de los elementos de interés se usa una calibración externa. Las medidas del ICP-QMS generalmente implican la conversión de intensidades de señal (cps) en unidades de concentración (ppm). Para ello es necesario la extrapolación de medición de un blanco y de uno o más estándares de calibración de concentración conocida –llamado también recta de calibración-. Las medidas de blancos de reactivo, blancos de muestras, curva de calibración, materiales de referencia certificados y muestras reales, se analizan con los mismos parámetros de operación sintonizados previamente en el ICP-QMS. Los estándares en blanco y externos típicamente definen regresiones altamente lineales ($r \geq 0.9999$) para cada elemento de interés, relacionando así la intensidad de la señal con la concentración. El proceso de extrapolación es altamente preciso, siempre que las diferencias de matriz sean similares y los estándares de calibración sean seleccionados en la

concentración idónea, de tal manera que la eficiencia de ionización en el plasma y la posterior extracción del haz de iones no sean afectados. La conversión de intensidades cps a concentraciones, se realiza por la extrapolación de las regresiones en los patrones de calibración, generalmente se realiza automáticamente mediante el software de adquisición de datos.

Por otra parte, la exactitud, generalmente se evalúa a partir del análisis de estándares de un material de referencia certificado –llamado como control de calidad-. Este material debe ser similar a las matrices de las muestras reales y debe contener los elementos de interés de los estándares de calibración. Las exactitudes para la mayoría de los elementos son típicamente del orden del 1-3% para las muestras disueltas y del 1-10% sólidas cuando se usa ablación con láser. Otro parámetro a medir en el análisis de elementos de interés en muestras, es la precisión. Esta ofrece el grado de variabilidad analítica, se estima por la varianza (STD) asociada con un análisis repetido de estándares y de muestras reales. La precisión en ejecución corresponde a réplicas consecutivas.

Previamente se ha hablado del efecto matriz que tiene el ICP-MS durante las medidas de un análisis. El efecto matriz cuantitativo para muestras reales puede evaluarse a partir de la medición de muestras reales en relación con una alícuota que ha sido enriquecida, con concentraciones conocidas de los elementos de interés. El efecto matriz es más probable para muestras que tienen alto contenido de sólidos disueltos, por lo que si las recuperaciones de los elementos de interés nunca podrán ser cercanas al 100% en las muestras reales. Si la intensidad en los picos es pobre, lo que indica, es que tiene un efecto de matriz. Este efecto matriz puede reducir a niveles tolerables, mediante una dilución adicional o mediante el uso del método de adiciones estándar para la calibración.

El método de adición estándar, se usa cuando las incompatibilidades de matriz desconocidas no se pueden reducir mediante dilución –muestras con concentraciones de elementos de interés muy bajos- (Figura 8). Para ello, se pueden agregar alícuotas de elementos de interés con cantidades conocidas. Las pequeñas adiciones tienen efectos insignificantes en la matriz de muestra original, por lo que la medición de las señales de los elementos de interés va aumentando y por ende la intensidad. Las intensidades medidas resultantes definen una relación lineal que corresponde a la concentración de las adiciones y estas se extrapolan a una concentración negativa para la muestra real. El valor absoluto de esta concentración corresponde a la concentración de elemento de interés.

Cabe mencionar, que los ICP-MS modernos se desplazan lentamente durante las mediciones de los elementos de interés. Razón por la cual, los componentes asociados con la interfaz y el sistema de lente iónica cambian en términos de sus geometrías (depósitos en conos) y propiedades eléctricas (lentes, cuadrupolo), a menudo disminuyendo las intensidades de señal. Estas variaciones temporales requieren corrección, para garantizar datos cuantitativos de alta calidad, a lo largo de las medidas. La corrección de la deriva, se logra con mayor frecuencia al agregar elementos estándar internos de

concentración única, a todas las muestras y estándares antes de la medición. También se puede usar una mezcla continua en línea de una solución estándar interna, durante la introducción de la muestra.

Los estándares internos, son idealmente especies isotópicas no interferidas que no se encuentran en muestras o estándares. La selección del estándar o estándares internos, se selecciona para abarcar la porción medida del espectro de masa y tiene potencial de ionización comparables a los elementos de interés. Algunos isótopos estándar internos comúnmente empleados incluyen: ^9Be , ^{45}Sc , ^{89}Y , ^{103}Rh , ^{115}In y ^{209}Bi . Las intensidades de los elementos de interés, son normalizados de acuerdo con el factor necesario para restaurar una intensidad del estándar interno, asignado su valor inicial, al comienzo de la medición -durante la medición del blanco de calibración-. El software de adquisición de datos generalmente realiza correcciones de deriva automáticamente, antes de informar las intensidades y las concentraciones correspondientes.

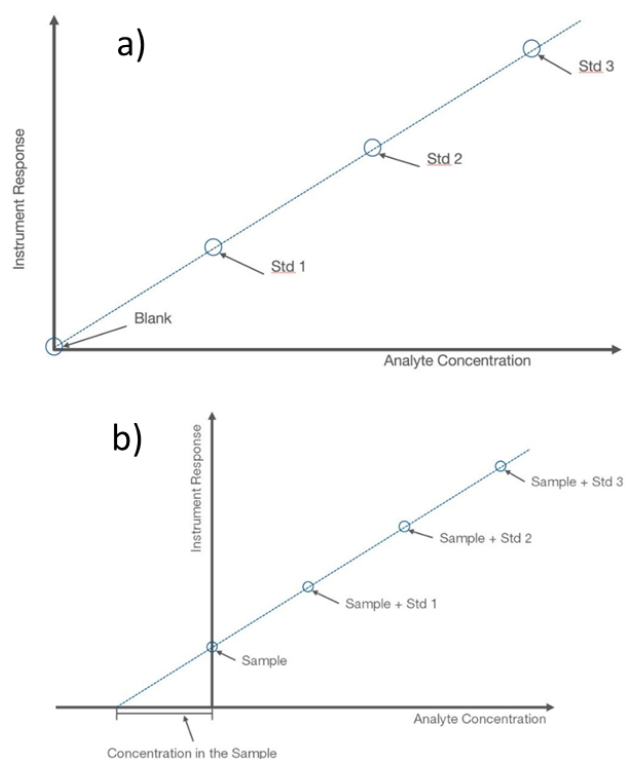


Figura 8. Métodos para la cuantificación de elementos de interés; a) Método de calibración externa y b) Método de cuantificación usando adición estándar.

Para tener datos de alta calidad en ICP-MS, las concentraciones de elementos de interés corregidas, deben evaluarse en relación con los LDs y el rango de los estándares de calibración. Las concentraciones por debajo de los LDs solo se pueden informar como tales (inferior al LDs o No Detectable). Idealmente, las concentraciones medidas dentro de la curva de calibración, deberían ser reportadas y aquellas que exceden el rango lineal de alta concentración, no pueden

ser cuantitativas. Para ello, es necesario realizar una dilución de la muestra para que entre en el rango de la curva de calibración. Por otra parte, la compensación por factor de dilución en las muestras reales, debe multiplicarse por el factor de dilución apropiado, para obtener concentraciones de los elementos de interés en la muestra sin diluir.

Finalmente, cabe mencionar que el apartado de Espectrometría de Masas con Fuente de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS) fue traducido del documento ICP-MS? De Jackson School of Geosciences, The University of Texas at Austin y modificado para un mejor entendimiento sobre los conceptos básicos de ICP-MS.

NORMATIVIDAD MEXICANA: LÍMITES PERMISIBLES EN ELEMENTOS TÓXICOS EN AGUA

El método más común usado en México para determinación de metales en agua, es usando la técnica de Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS) en sus diferentes versiones, flama (FAAS), generación de hidruros (HG-AAS) electro térmica (ET-AAS) y fluorescencia (AFS). La técnica AAS, es mono elemental y representa varias desventajas frente a ICP-MS. Entre las cuales podemos mencionar; LDs más altos (Tabla 1), mayor tiempo de preparación por elemento –curvas de calibración por elemento-, sensibilidad de respuesta, tiempo de análisis, entre otras. La Norma Mexicana NMX-AA-051-SCFI-2016 (NMX-AA-051-SCFI-2016), establece el protocolo para medir metales por AAS en agua naturales, potables, residuales y residuales tratadas. Sin embargo, esta norma no es la más adecuada para poder analizar elementos a niveles ultra traza, como es el As, Hg y Pb. Por otro lado, la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 (NOM-127-SSA1-1994), tiene como objetivo establecer los límites permisibles de calidad y los tratamientos de potabilización del agua para uso y consumo humano, así como la aplicación a todos los sistemas de abastecimiento públicos y privados, además de cualquier persona física o moral que la distribuya en todo el territorio nacional (Tabla 2).

Tabla1. Resumen de la técnicas de análisis elemental y multi-elemental (Agilent Technologies, 2016).

	AAS		MP-AES	ICP-OES	ICP-MS	
	FAAS	GFAAS			SQ	QQQ
Límites de detección	100's ppb	10's-100's ppt	ppb – 10's ppb	100's ppt-ppb	<ppt	<ppt
Modo de medición	Secuencial	Secuencial	Secuencial	Simultáneo	Secuencial (MS)	Secuencial (*MS/MS para problemas difíciles de interferencias)
Máx. muestras/día	100-200 (~6 elementos)	50-100 (~2 elementos)	300-500 (~10 elementos)	2000-2500 (50+ elementos)	750-1000 (~50 elementos)	500-750 (~50 elementos)
Rango dinámico de funcionamiento	3-4	2-3	4-5	7-8	10-11	9
Experiencia del operario requerida	Baja	Media	Baja	Media	Alta	Muy alta

En la NOM-127-SSA1-1994 se registran los límites permisibles de As, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Hg, U y Th principalmente. U y Th en términos de radiactividad total

como alfa puras e isótopos de Ra como betas puras –para determinar radiactividad las técnicas usadas son (técnicas radiométricas); alfa espectrometría, gamma espectrometría y espectrometría de centelleo líquido. No obstante, ICP-MS puede medir elementos radiactivos en términos de concentración y con un fácil cálculo de decaimiento radiactivo puede cuantificar la actividad de estos elementos radiactivos-. También, la Norma Oficial Mexicana NOM-201-SSA1-2015 (NOM-201-SSA1-2015) se enfoca sobre productos y servicios. Agua y hielo para consumo humano, envasados y a granel, establece los límites permisibles de elementos tóxicos en el agua para consumo humano. Por otro lado, los requisitos para la recarga artificial de acuíferos con agua residual tratada se muestran en la Norma Mexicana NOM-014-CONAGUA-2003 (NOM-014-CONAGUA-2003), No obstante, la NORMA Oficial Mexicana NOM-011-CONAGUA-2015 (NOM-011-CONAGUA-2015) hace mención a la conservación del recurso del agua y establece las especificaciones y el método para determinar la disponibilidad media anual de las aguas nacionales superficiales y subterráneas, para su explotación, uso o aprovechamiento. Además, la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales público un acuerdo cuyo objetivo es actualizar la disponibilidad media anual de agua subterránea de los 653 acuíferos de los Estados Unidos Mexicanos, mismos que forman parte de las Regiones Hidrológico-Administrativas que se indican (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2018). Adicionalmente, la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) ha detectado que en diversas regiones, entidades federativas y localidades del país, los volúmenes de agua concesionados superan el escurrimiento y la recarga de los acuíferos, situación que genera escasez del recurso, conflictos entre los usuarios y diversos defectos perjudiciales. Razón por la cual, CONAGUA está realizando nuevas guías que coadyuven en el cuidado, preservación y calidad del agua subterránea, ya que es la principal agua que extrae para el consumo humano. Cabe mencionar que CONAGUA es un organismo regulador (NOM-001-CONAGUA-2011), con acciones en el cuidado y prevención del consumo de agua (NOM-011-CONAGUA-2015), pero no en la medición rutinaria de calidad del agua. De hecho, las actividades de monitoreo de la calidad del agua no es constante en agua potable, subterránea, pluvial, ni residual. De ahí que la contaminación antrópica vaya en aumento.

ELEMENTOS TÓXICOS EN EL AGUA

El As es un elemento distribuido extensamente por toda la corteza terrestre, en su mayoría en forma de As_2S_3 , AsO_4^{3-} y As^{3+} . Los compuestos de As se utilizan comercialmente y en la industria, principalmente como agentes de aleación en la fabricación de transistores, láseres y semiconductores. Por otra parte, la principal fuente de contaminación de As en agua subterránea se debe a la disolución de minerales de forma natural. Cabe mencionar que la vía de exposición más importante es la vía oral, básicamente es por el consumo de alimentos y bebidas con trazas de As. En ciertas regiones donde existe poco o nula extracción por aguas superficiales, el

agua para el consumo humano es obtenida aguas subterráneas. Este tipo de agua es frecuente que tenga concentraciones altas de As y por ende el consumo puede presentar un riesgo a la salud.

El As se considera un elemento tóxico a niveles ultra-traza, es por ello que se debe darse una alta prioridad en la evaluación de la calidad del agua para el consumo humano. Acorde con la NOM-127-SSA1-1994 límites permisibles de As son 50 $\mu\text{g L}^{-1}$, sin embargo la Organización Mundial de la Salud (OMS, 2018) considera que el límite permisible en agua para el consumo humana debe ser de 10 $\mu\text{g L}^{-1}$. Considerando estos valores la NOM-127-SSA1-1994 permite 5 veces más que las normas internacionales y esto puede considerar un riesgo en la población ya que el As puede desarrollar cáncer en varios órganos, en particular la piel, la vejiga y los pulmones.

Tabla 2. Límites permisibles de calidad del agua.

ELEMENTOS	LÍMITE PERMISIBLE (mg L^{-1})
Aluminio	0.2
Arsénico	0.05
Bario	0.7
Cadmio	0.005
Cobre	2
Cromo total	0.05
Fierro	0.3
Fluoruros (F ⁻)	1.5
Manganeso	0.15
Mercurio	0.001
Plomo	0.025
Sodio	200
Zinc	5
Cloruros (como Cl ⁻)	250
Radiactividad alfa global	0.1*
Radiactividad beta global	1*

*Límites se expresan en Bq L⁻¹.

El Pb se utiliza principalmente en soldaduras, aleaciones y baterías. Además, los compuestos de Pb orgánicos [(CH₃CH₂)₄Pb y (CH₃)₄Pb] se han utilizado también mucho como agentes lubricantes y antidetonantes en la gasolina, aunque en muchos países se está abandonando su uso. Debido a la disminución del uso de aditivos con Pb en la gasolina y de soldaduras con Pb en la industria alimentaria, las concentraciones en el aire y los alimentos están disminuyendo. Por otra parte, debe mencionarse que es muy difícil tener una contaminación por Pb en agua, esto se debe a las características fisicoquímicas del Pb. Sin embargo, existe caso por contaminación antropogénica donde el Pb está en contacto con agua, alimentos o aire. La principal fuente de exposición a Pb es provocado por las instalaciones de fontanería domésticas, las cuales contienen Pb en las tuberías. Además, el Pb es ampliamente utilizado en las soldaduras, los

accesorios o las conexiones de servicio a las casas. La cantidad de Pb que se lixivía de las instalaciones de fontanería depende de varios factores como el pH, la temperatura, la dureza del agua y el tiempo de permanencia del agua en la instalación. Además, se debe considerar que el Pb es más soluble en aguas blandas y ácidas. Por otra parte, no existe un nivel de exposición al Pb que pueda considerarse seguro (referencia), aunque se define con base en la evidencia científica de los efectos tóxicos del Pb en concentraciones de 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ en adultos y de 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ en niños puede originar afectación renal y ósea, convulsiones, edema cerebral y finalmente la muerte. La población general está expuesta al Pb vía inhalatoria y por los alimentos en proporciones más o menos iguales. La Agencia Internacional de Investigación en Cáncer (IARC, 2006) clasifica a este compuesto como "posible carcinógeno humano". Los tipos de cáncer más probables por intoxicación por Pb son el cáncer de pulmón, estómago y gliomas.

La mayoría del F en aguas subterránea es de origen natural. Los minerales inorgánicos que contienen F tienen diversas aplicaciones industriales, como la producción de aluminio. El F pueden liberarse al ambiente procedente de rocas que contienen fosfato empleadas en la fabricación de fertilizantes fosfatados. Estos depósitos de fosfato contienen un 4% de F aproximadamente. En sistemas de fluoración de aguas municipales se usan H₂SiF₆, Na₂SiF₆, y NaF. La exposición diaria al F depende principalmente de la zona geográfica. En la mayoría de las circunstancias, el agua y los alimentos parecen ser la principal fuente de ingesta de F. Finalmente, F se ha detectado en el agua subterránea de países del norte y sur de América, India, China, Sri Lanka, España, Holanda, Italia y México en donde el límite máximo permisible es de 1.5 mg L⁻¹ (Galicía *et al.*, 2011).

El Hg se utiliza en la producción electrolítica de cloro, en electrodomésticos, en amalgamas dentales y como materia prima para diversos compuestos de mercurio. Se ha demostrado que el Hg inorgánico se metila en agua dulce y en agua de mar, aunque se cree que casi todo el mercurio del agua de consumo no contaminada está en forma de Hg²⁺. Por lo tanto, no es probable que haya ningún riesgo directo de consumo de compuestos orgánicos de mercurio, especialmente de los alquilmercuriales, por la ingestión de agua potable, aunque existe la posibilidad de que el metilmercurio se transforme en mercurio inorgánico. Los alimentos son la fuente principal de mercurio en las poblaciones que no están expuestas por motivos laborales, y la ingesta alimentaria promedio de mercurio en diversos países varía entre 2 y 20 μg por día por persona.

El Cd es un metal que se utiliza en la industria del acero y en los plásticos. Los compuestos de Cd son un componente muy utilizado en pilas eléctricas. El Cd se libera al medio ambiente en las aguas residuales, y los fertilizantes y la contaminación aérea local producen contaminación difusa. Las impurezas de Zn de las soldaduras y las tuberías galvanizadas y algunos accesorios de fontanería metálicos también pueden contaminar el agua de consumo. La principal fuente de exposición diaria al cadmio son los alimentos. La ingesta oral diaria es de 10 a

35 µg por día. El consumo de tabaco es una fuente adicional significativa de exposición al cadmio.

El U y Th tiene una amplia presencia en la naturaleza, en granitos y en diversos depósitos minerales. El U se usa principalmente como combustible en centrales nucleares. La presencia de U en el medio ambiente se debe a su filtración desde depósitos naturales, a su liberación de residuos procedentes de su tratamiento, a las emisiones de la industria nuclear, a la combustión de carbón y otros combustibles y al uso de fertilizantes fosfatados que contienen U. La ingesta de uranio procedente del aire es baja y parece que la ingesta por el consumo de alimentos es de 1 a 4 µg por día. La ingesta por el agua de consumo suele ser extremadamente baja. Sin embargo, si hay presencia de U y Th en agua de consumo, ésta es responsable de la mayoría de la ingesta.

La información del apartado sobre los elementos tóxicos fue tomada de un trabajo previamente publicado en la Glosa Revista de Divulgación por los mismos autores (Hernández-Mendoza *et al.*, 2018).

CONCLUSIONES

ICP-MS es una técnica altamente sensible para determinar elementos a niveles de concentración de sub-ppt en casi todas las matrices ambientales, biológicas y sintéticas. Por ende, el ICP-MS es capaz de medir todos los elementos tóxicos que son requeridos en la evaluación y control de agua potables, ya que los LDs son muy bajos en comparación con la técnica de AAS. La precisión y exactitud en el análisis de muestras no supera el 5%. Asimismo, el tiempo de medición y preparación de las muestras es relativamente más sencillo en ICP-MS, especialmente en agua potable. Además, el análisis de As, Pb, Cd y Hg usando ICP-MS permite mayor control de la contaminación antrópica y natural en agua potable para el consumo humano.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo otorgado por CONACyT en el proyecto 299030: Laboratorio Nacional De Ciencia, Tecnología y Gestión Integrada del Agua (LNAgua).

REFERENCIAS

Agilent Technologies. Fundamentos de Espectroscopia Atómica: Hardware, 2016. Disponible en: https://www.agilent.com/cs/library/eseminars/public/5991-6593_Agilent_Atomic_Spectroscopy_Hardware_ES.pdf

Agilent Technologies. ICP-QQQ Applications Bibliography, 2019. Disponible en: <https://www.agilent.com/en/promotions/agilent-icp-qqq-applications-bibliography>

Bolea-Fernandez E, Leite D, Rua-Ibarza A, Liu T, Woods G, Aramendia M, Resano M, Vanhaecke F. On the effect of using collision/reaction cell (CRC) technology in single-particle ICP-mass spectrometry (SP-ICP-MS). *Analytica Chimica Acta*. 2091;1077(24):95-106.

Choi SH, Kim JY, Choi EM, Lee MY, Yang JY, Lee GH, Kim KS, Yang J-S, Russo RE, Yoo JH, Kang G-J, Kyung KS. Heavy Metal Determination by Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry (ICP-MS) and Direct Mercury Analysis (DMA) and Arsenic Mapping by Femtosecond (fs) – Laser Ablation (LA) ICP-MS in Cereals, *Analytical Letters*. 2019;52(3):496-510.

Comisión Nacional del Agua. NOM-001-CONAGUA-2011. Sistemas de agua potable, toma domiciliaria y alcantarillado sanitario-Hermeticidad-Especificaciones y métodos de prueba. Diario Oficial de la Federación. México, 2011. Disponible en: <http://biblioteca.semarnat.gob.mx/janium/Documentos/Ciga/agenda/DOFsr/DO2763.pdf>.

EVISA. Instrument Database: Perkin-Elmer SCIEX - ELAN 250 (PerkinElmer Inc.), 2019. Disponible en: <http://www.speciation.net/Database/Instruments/PerkinElmer-SCIEX/ELAN-250-i2673>

Galicia Chacón L, Molina Frechero N, Oropeza Oropeza A, Gaona E, Juárez López L. Análisis de la concentración de fluoruro en agua potable de la delegación Tláhuac, ciudad de México. *Rev. Int. Contam. Ambie*. 2011; 27(4):283-289.

Hernández Mendoza H, Ríos Lugo MJ, Mota-Navarro D. Importancia de evaluar la calidad del agua. *Glosa, Revista de Divulgación*. 2018;6(10):7-9.

Institute for Chemistry and Biology of the Marine Environment. Neptune Plus MC-ICP-MS, 2019. Disponible en: <https://uol.de/en/icbm/marine-isotope-geochemistry/facilities/neptune-plus-mc-icp-ms>

International Agency for Research on Cancer (IARC). IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Volume 87 Inorganic and Organic Lead Compounds. Lyon, 2006. <https://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol87/mono87.pdf>

Jackson School of Geosciences, The University of Texas at Austin ICP-MS?. Disponible: <http://www.jsg.utexas.edu/icp-ms/icp-ms/>

Nelms S. Thermo Scientific Crash! Bang! Wallop! How Does an ICP-MS Collision Cell Work? Part 1, May 23, 2016. Disponible en: <http://analyteguru.com/crash-bang-wallop-how-does-an-icp-ms-collision-cell-work-part-1/>

Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994. Salud Ambiental, Agua para Uso y Consumo Humano-Límites Permisibles de Calidad y Tratamientos a que debe someterse el Agua para su Potabilización. Diario Oficial de la Federación. México, 2000. Disponible en: http://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=2063863&fecha=31/12/1969

Norma Oficial Mexicana. NMX-AA-051-SCFI-2016. Análisis de agua.-medición de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadasmétodo de prueba, 2016. Disponible en: <http://www.economia-nmx.gob.mx/normas/nmx/2010/nmx-aa-051-scfi-2016.pdf>

Norma Oficial Mexicana. NOM-011-CONAGUA-2015. Conservación del recurso agua-Que establece las especificaciones y el método para determinar la

-
- disponibilidad media anual de las aguas nacionales, 2015. Disponible en: http://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5387027&fecha=27/03/2015
- Norma Oficial Mexicana. NOM-014-CONAGUA-2003. Requisitos para la recarga artificial de acuíferos con agua residual tratada, 2009. Disponible en: <http://www.conagua.gob.mx/conagua07/contenido/documentos/NOM-014-CONAGUA-2003.pdf>
- Norma Oficial Mexicana. NOM-201-SSA1-2015. Productos y servicios. Agua y hielo para consumo humano, envasados y a granel. Especificaciones sanitarias, 2015. Disponible en: http://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5420977&fecha=22/12/2015
- Organización Mundial de la Salud (OMS). Arsénico, 2018. Disponible en: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs372/es/>.
- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. ACUERDO por el que se actualiza la disponibilidad media anual de agua subterránea de los 653 acuíferos de los Estados Unidos Mexicanos, mismos que forman parte de las Regiones Hidrológico-Administrativas que se indican, 2018. Disponible en: https://sigagis.conagua.gob.mx/gas1/sections/gas-disp-2010_web/2018_01_04_MAT_semarnat.pdf
- TOFWERK. Visualizing Elements with Laser Ablation ICP-MS Imaging. 2019. Feb, 1-6. Disponible en: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=17690>
- Welch AH, Lico MS, Hughes JL. Arsenic in ground water of the western United States. *Ground Water*. 1988;26(3):333-347.
- Xu C, Wang Y, An Z, Wang Q, Sun D, Chen Z. (2019) New Arctic Marine Sediment Certified Reference Material for Elemental Analysis, *Analytical Letters*. 2019;52(3):401-410.
- Yang L. Accurate and precise determination of isotopic ratios by MC-ICP-MS: A review. *Mass Spectrometry Review*. 2009;28(6):990-1011.