



Metrología Química Básica, Aplicada en Espectrometrías Atómicas

Ma. Teresa de J. Rodríguez Salazar

Depto. de Química Analítica, Fac. de Química, UNAM

mtjrs@quimica.unam.mx

Lunes 20 de Septiembre del 2021





Dinámica

5 CONGRESO
Nacional
Septiembre 2021
1 CONGRESO
Internacional
DE CIENCIAS AMBIENTALES

- Cerrar micrófonos al iniciar el seminario
- Presentación continua de la ponencia individual
- Sección de preguntas en intermedio y al finalizar la presentación
- Enviar preguntas y comentarios que queden pendientes, al correo electrónico mtjrs@quimica.unam.mx



5 CONGRESO
Nacional
Septiembre 2021
1 CONGRESO
Internacional
DE CIENCIAS AMBIENTALES

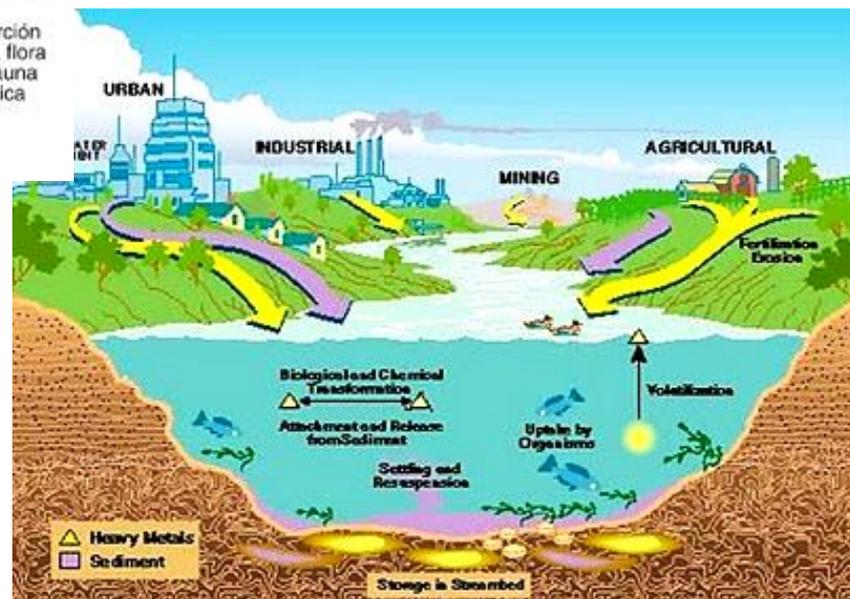
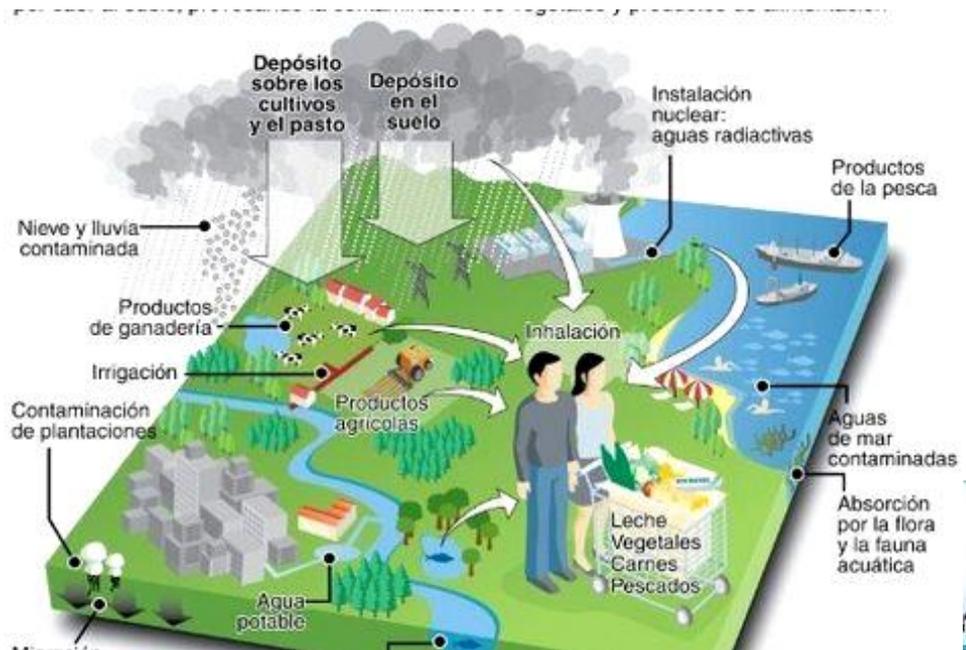
Objetivo

Proporcionar herramientas básicas para la aplicación confiable de las técnicas analíticas de espectrometría atómica en análisis inorgánico.

Introducción



Aporte del contenido de elementos mayores, menores y traza



Determinación analítica

Concentración total

Relaciones Isotópicas (RI):

Medición de la relación de la señal de una masa respecto a otra. Las técnicas isotópicas se emplean para obtener la “huella isotópica” (composición isotópica particular de un material) y distinguir entre fuentes naturales y antropogénicas de metales traza.

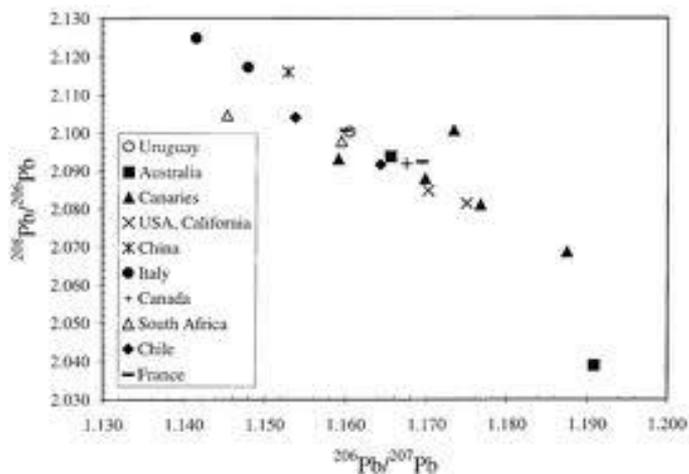
Especiación:

Actividades analíticas de identificación y/o medición de las cantidades de una o más especies químicas individuales en una muestra.

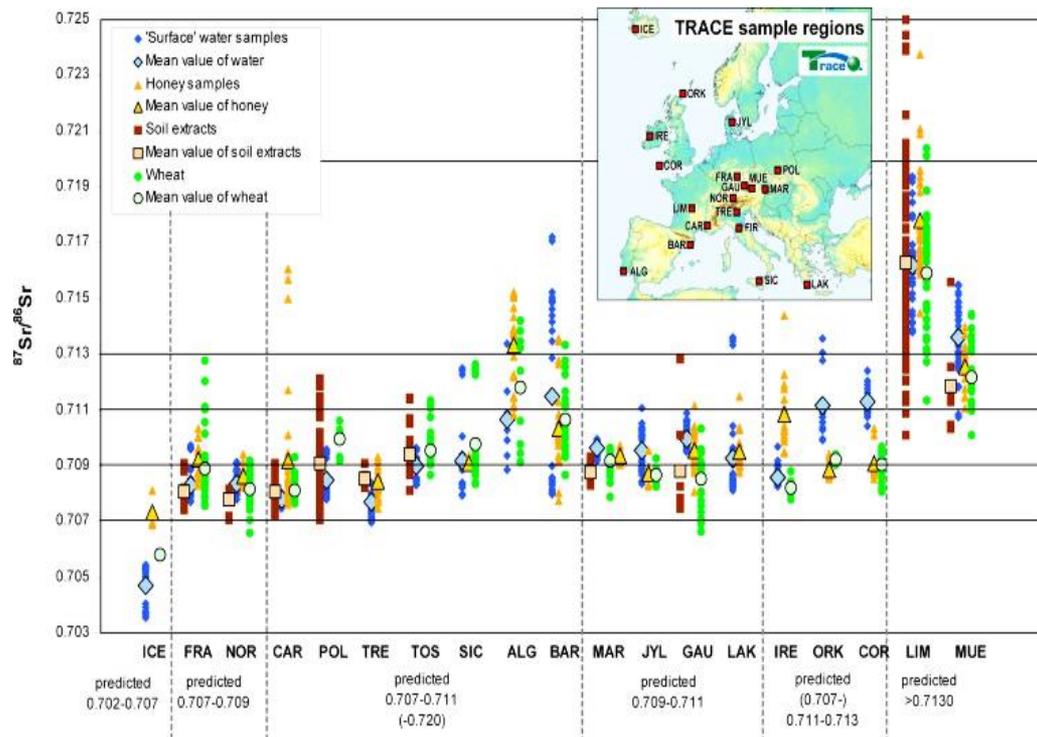


Autenticidad de vinos en función de RI de Pb

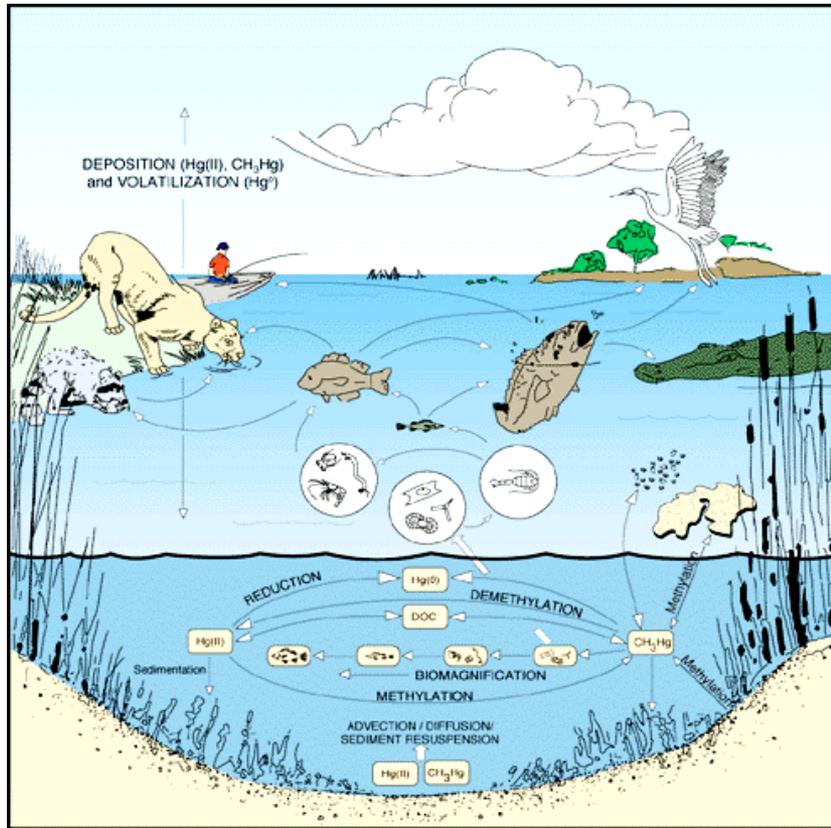
5 CONGRESO Nacional
 Septiembre 2021
 1 CONGRESO Internacional
 DE CIENCIAS AMBIENTALES



RI Sr para diversos tipos de muestra y diversos orígenes



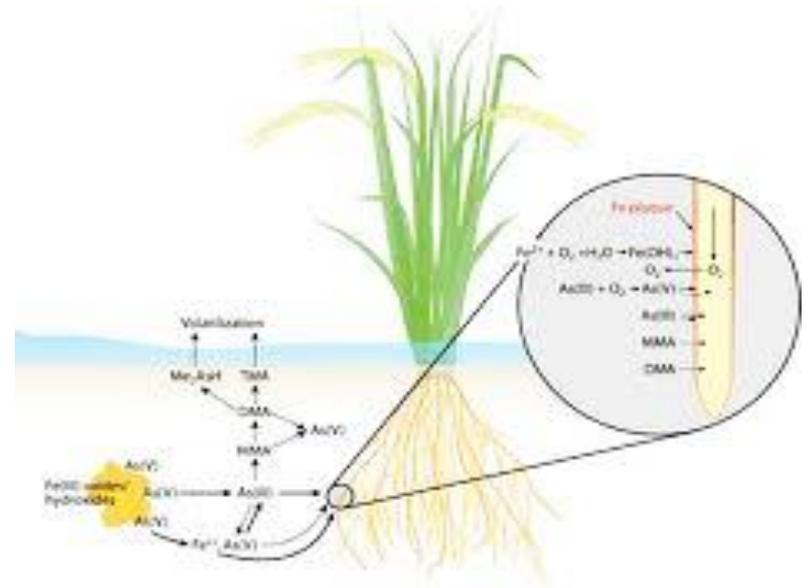
Especies químicas de Hg



Especies químicas de As

Orden descendente de toxicidad de compuestos de arsénico (Gehle. K. et al, 2009):

- Compuestos inorgánicos trivalentes
- Compuestos orgánicos trivalentes
- Compuestos inorgánicos pentavalentes
- Compuestos orgánicos pentavalentes
- Arsénico elemental



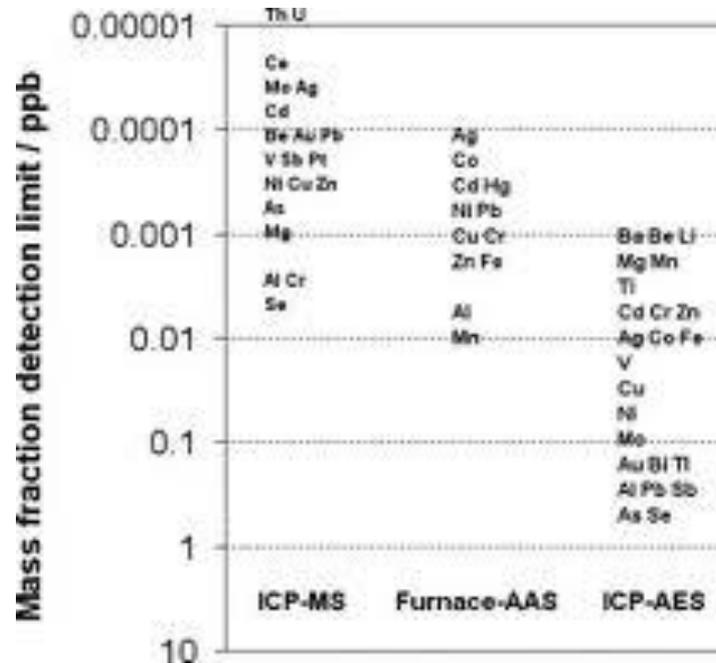
 Zhao F-J, et al. 2010.
 Annu. Rev. Plant. Biol. 61:535–59



5 CONGRESO
Nacional
Septiembre 2021
1 CONGRESO
Internacional
DE CIENCIAS AMBIENTALES

Diseño experimental para determinación analítica de elementos traza, menores y/o mayores

I. Selección de técnica analítica



Comparación de LDI (Límites de Detección Instrumentales) de diversas técnicas analíticas espectrométricas



II. Muestreo

5 CONGRESO
Nacional
Septiembre 2021
1 CONGRESO
Internacional
DE CIENCIAS AMBIENTALES



III. Tratamiento Físico

1. Secado de la muestra

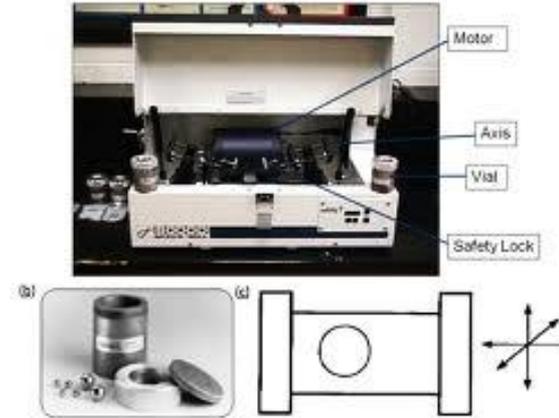


2. Molienda y homogeneización

mortero



molino



IV. Tratamiento químico

1. Pesada y adición de reactivos de digestión (HNO_3 , H_2O_2 , HCl , HF ; Kingston et al, 1997)



2. Filtración y aforación

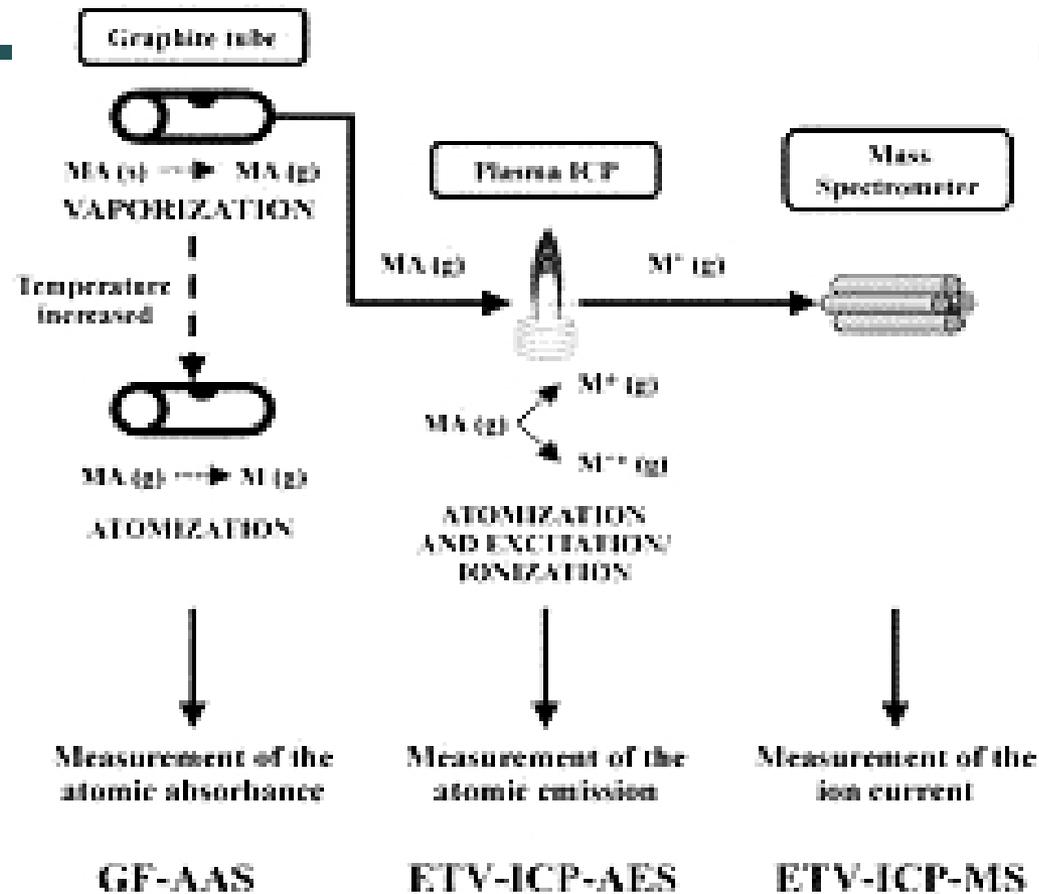


Figura C



Figura D

V. Análisis



Principios de medición analítica de diversas técnicas analíticas espectrométricas

- **Técnicas Analíticas**

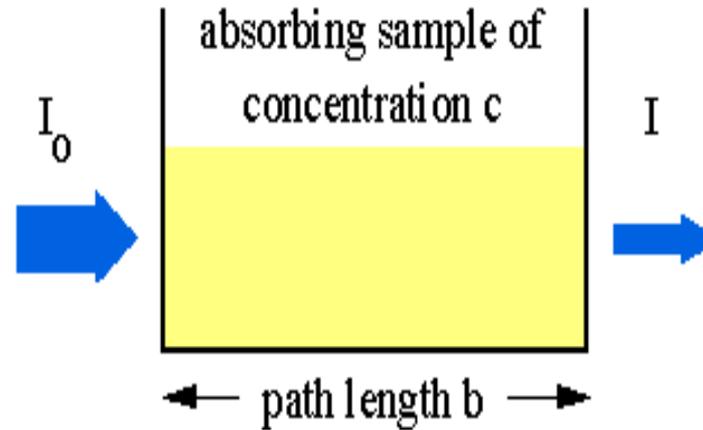
Espectrometría de Absorción Atómica-Aspiración Directa (Flame Atomic Absorption Spectrometry, FAAS)



Ley de Lambert-Beer

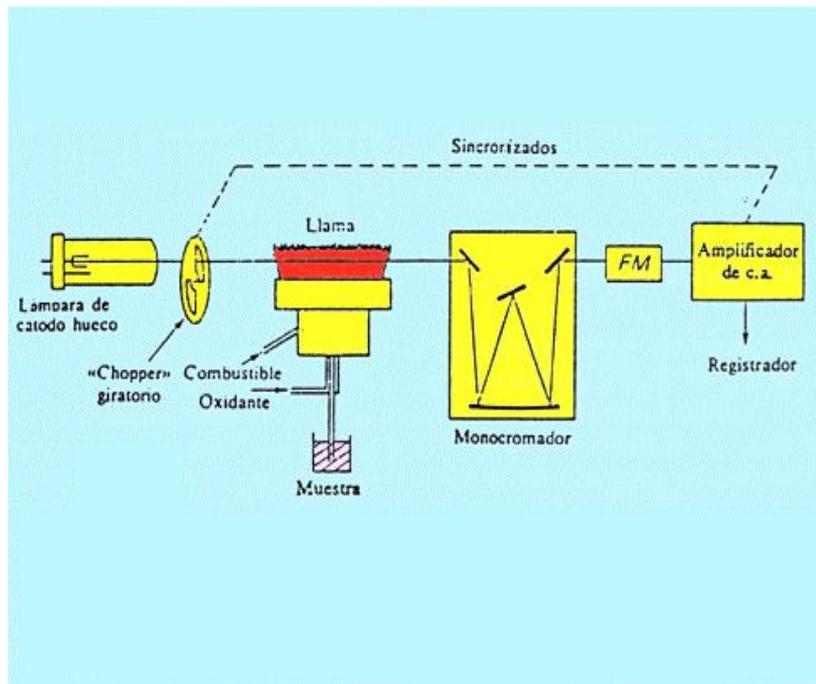
$$T = I / I_0$$

$$A = \log I_0 / I = - \log T = \epsilon bc$$





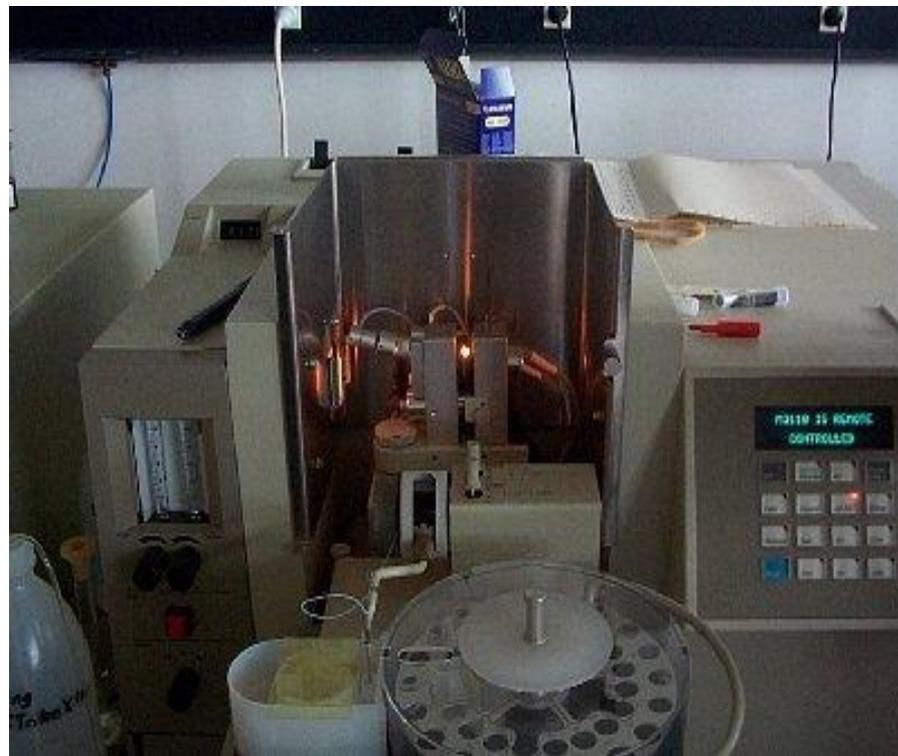
5 CONGRESO
Nacional
Septiembre 2021
1 CONGRESO
Internacional
DE CIENCIAS AMBIENTALES





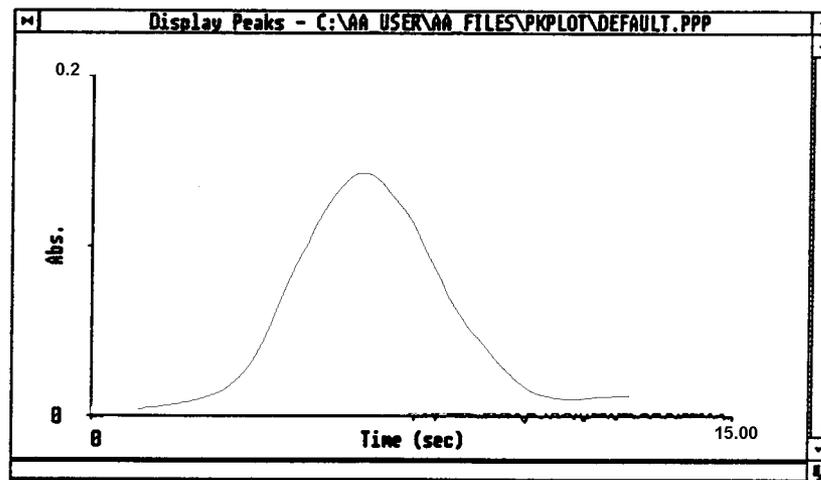
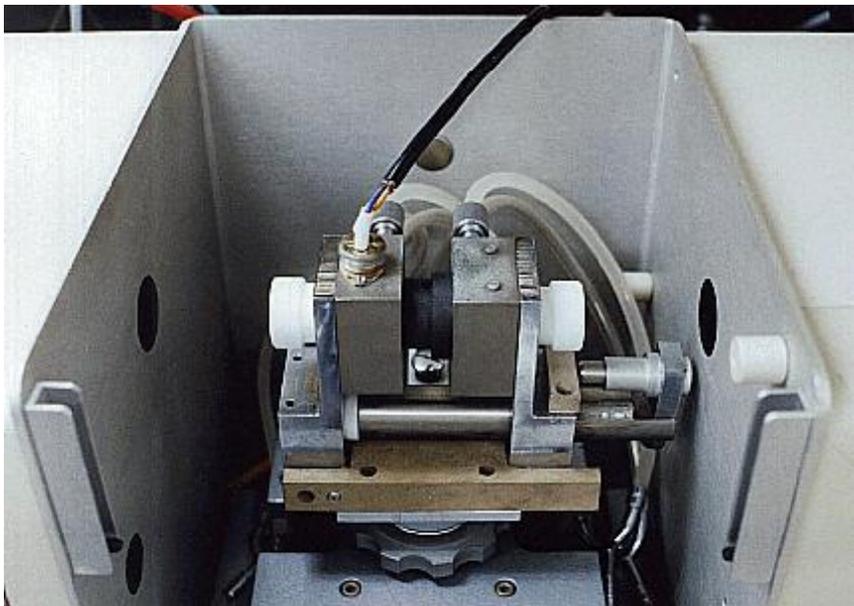
5 CONGRESO
Nacional
Septiembre 2021
1 CONGRESO
Internacional
DE CIENCIAS AMBIENTALES

Espectrometría de Absorción Atómica-Horno de Grafito (Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, GFAAS; Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, ETAAS)





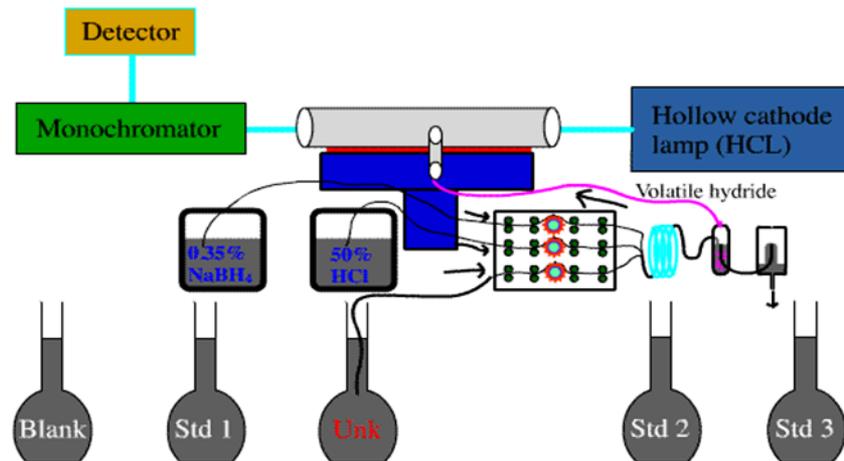
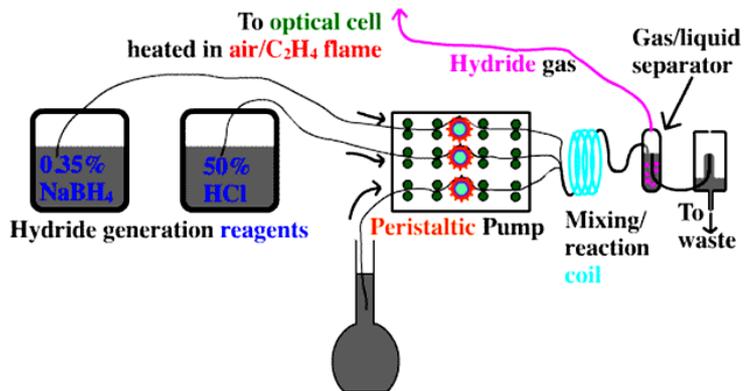
5 CONGRESO
Nacional
Septiembre 2021
1 CONGRESO
Internacional
DE CIENCIAS AMBIENTALES



Espectrometría de Absorción Atómica-Generación de Hidruros (Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry, HGAAS)

Espectrometría de Absorción Atómica-Vapor Frío (Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry, CVAAS)





Hydride Generator



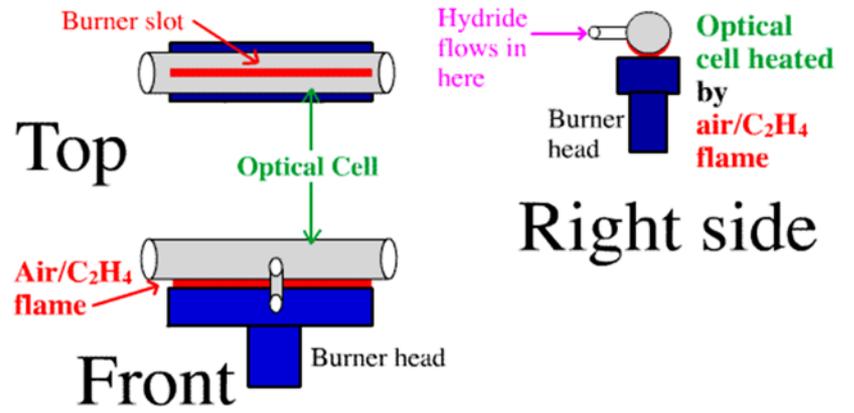
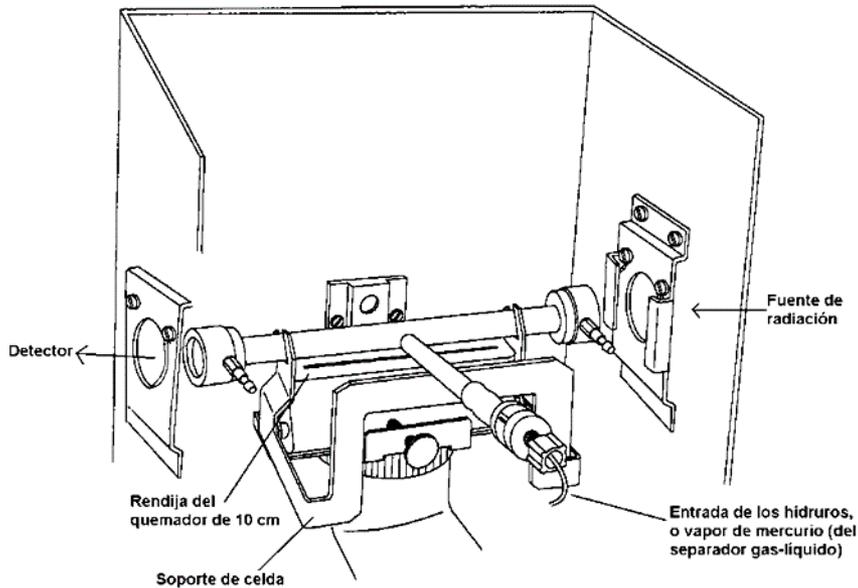
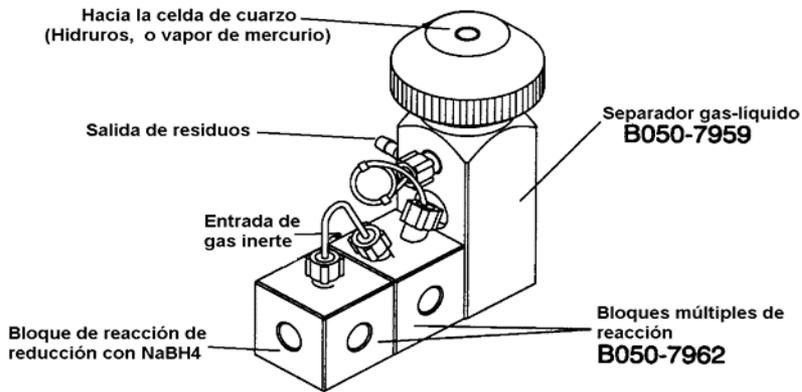
HGAAS



E= analito

CVAAS



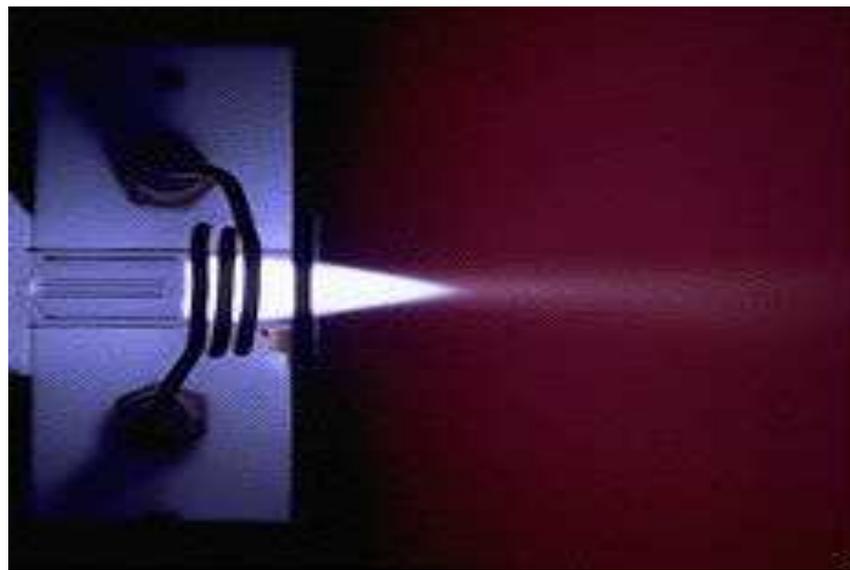


Optical Cell & Flame



5 CONGRESO
Nacional
Septiembre 2021
1 CONGRESO
Internacional
DE CIENCIAS AMBIENTALES

Espectrometría de emisión atómica-plasma inductivamente acoplado (Inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry, ICP-AES)





Ecuación de Planck

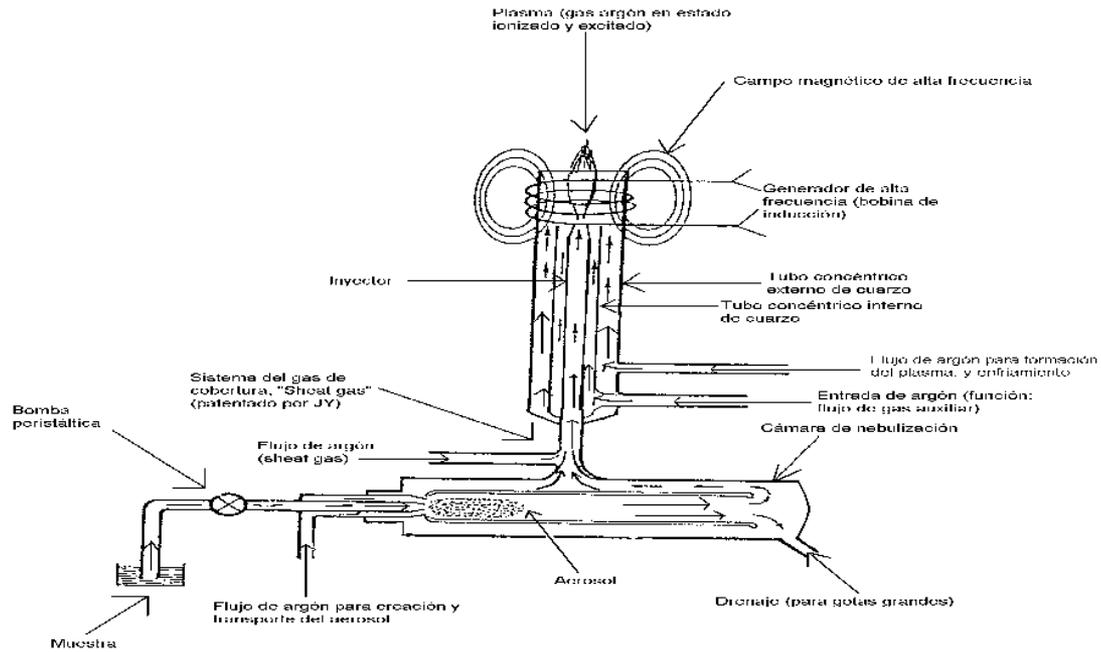
$$E = hc / \lambda$$

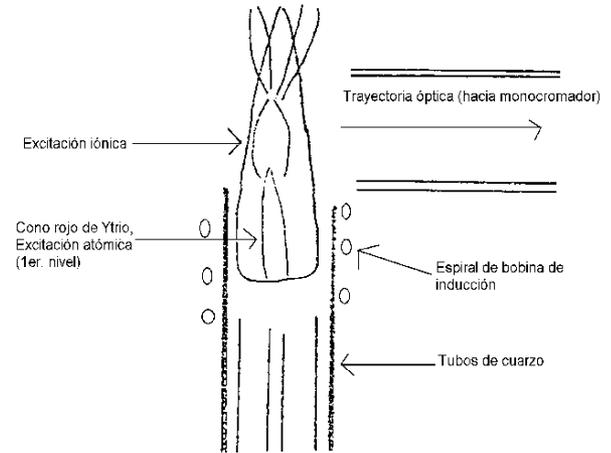
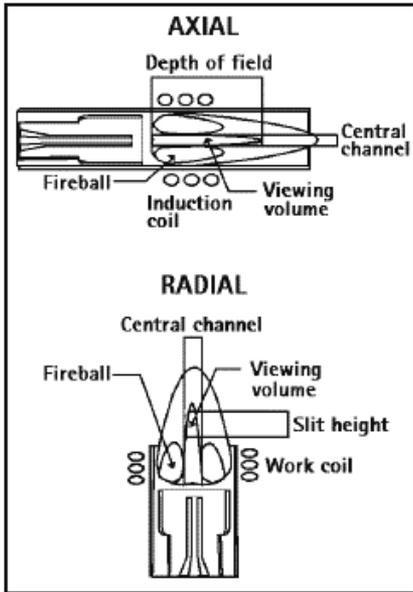
E= diferencia de energía entre los dos niveles

h= constante de Planck

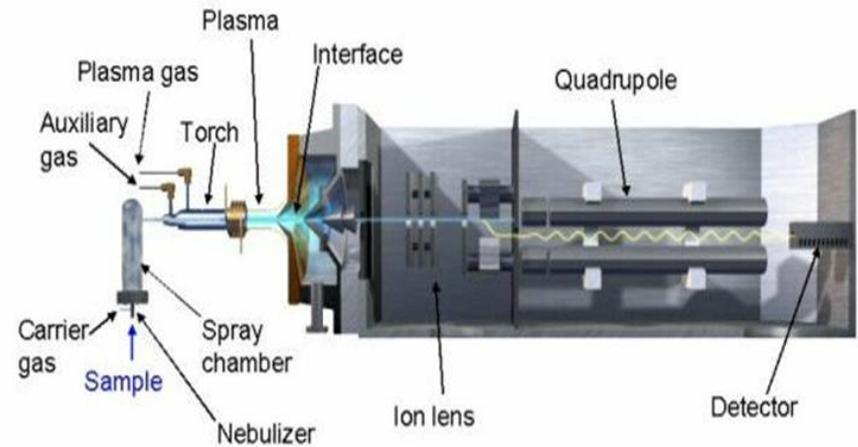
c= velocidad de la luz

λ = longitud de onda





Espectrometría de Masas con Fuente de Ionización por Plasma Inductivamente Acoplado (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry, ICP-MS)





La espectrometría de masas es una técnica analítica empleada para la separación e identificación de iones con diferentes valores de relación m/z .

La introducción del plasma acoplado, como fuente de iones, ha incrementado la aplicación de lo que se denomina espectrometría de masas inorgánica.

Terminología en Metrología Química

Metrología

Ciencia de la medición

Calidad

Grado en que un conjunto de características inherentes cumple con los requisitos

Ensayo

Operación técnica que consiste en la determinación de una o más características o desempeño de un producto, material, equipo, organismo, fenómeno físico, proceso o servicio dado, de acuerdo a un procedimiento especificado.

Validación

Es la confirmación por examen y la provisión de evidencia objetiva de que se cumplen los requisitos particulares para un uso propuesto (método específico)

Validación de método

Es el proceso de establecer las características de desempeño y limitaciones de un método y la identificación de aquellas influencias que pueden modificar estas características y a que grado (analito, matriz, interferencia, incertidumbre)



Magnitud

Atributo de un fenómeno, cuerpo o sustancia que puede ser distinguido cualitativamente y determinado cuantitativamente.

Medición

Conjunto de operaciones que tiene por objeto determinar el valor de una magnitud.

Mensurando

Magnitud particular, sujeta a medición

Método de medición

Secuencia lógica de operaciones, descritas de manera genérica, utilizada en la ejecución de mediciones

Método de medición primario

Método de referencia que está diseñado o es ampliamente conocido, para tener las mas alta calidad metrológica y cuyo valor es aceptado sin referencia a un patrón de la misma cantidad (métodos gravimétricos y volumétricos, se realizan en laboratorio primario, LMQ)



Patrón

Medida materializada, instrumento de medición, material de referencia o sistema de medición destinado a definir, realizar, conservar o reproducir una unidad, o uno o mas valores de una magnitud para servir de referencia.

Patrón primario

Patrón que es designado o ampliamente reconocido como un patrón que tiene las mas altas cualidades metrológicas y cuyo valor es aceptado sin referencia a otros patrones de la misma magnitud

Patrón secundario

Patrón cuyo valor es establecido por comparación con un patrón primario de la misma magnitud

Patrón de trabajo

Patrón que es usado rutinariamente para calibrar o controlar las medidas materializadas, instrumentos de medición o los materiales de referencia.

Procedimiento de medición

Conjunto de operaciones, descrito específicamente, para realizar mediciones particulares de acuerdo a un método determinado



Valor convencionalmente verdadero

Valor atribuido a una magnitud particular y aceptado, algunas veces por convención, como un valor que tiene una incertidumbre apropiada para un propósito determinado

Valor de blanco (medición)

Lectura del resultado originado por la matriz, reactivos y cualquier sesgo residual, en un proceso o instrumento de medición que contribuye al valor obtenido de una magnitud en el procedimiento de medición analítica (calibración y reactivos)

Verificación

Comprobación de un instrumento de medición, comprende las inspecciones llevadas a cabo por el lab. de metrología de acuerdo con las especificaciones que para su uso aplique

Calibración

Conjunto de operaciones que establecen, bajo condiciones específicas, la relación entre los valores de una magnitud indicados por un instrumento o sistemas de medición, o los valores representados por una medida materializada o material de referencia y los valores correspondientes de magnitud, realizados por los patrones.



Selectividad

Capacidad de un método para determinar exactamente y específicamente el analito de interés en la presencia de otros componentes en la matriz bajo condiciones de prueba establecidas.

Resolución

La diferencia mas pequeña entre las indicaciones de un dispositivo indicador, que puede ser distinguida significativamente.

Intervalo lineal de respuesta

Relación lineal con la concentración del analito.

Sensibilidad

Cambio en la respuesta de un instrumento de medición dividido por el correspondiente cambio del estímulo.

$$S = \Delta Y / \Delta X$$



Límite de detección

La menor concentración del analito en una muestra que puede detectarse, pero no necesariamente cuantificarse bajo las condiciones establecidas de la prueba (instrumental y del método)

Límite de cuantificación

Es la concentración mas baja del analito que puede determinarse con un nivel de incertidumbre aceptable.

Exactitud

Proximidad de concordancia entre el resultado de una medición y un valor verdadero.

Sesgo

Diferencia entre el valor esperado de los resultados de prueba y un valor de referencia aceptado.

Confirmación metrológica

Conjunto de operaciones requeridas para asegurarse de que el equipo de medición es conforme a los requisitos correspondientes a su uso previsto (mediciones físicas)

Veracidad

Proximidad de concordancia entre el valor promedio obtenido de una serie grande de resultados de prueba y un valor de referencia aceptado.

Robustez

Medida de la capacidad de permanecer inalterado por pequeñas, pero deliberadas, variaciones en los parámetros del método y proporciona una indicación de su confiabilidad durante su uso normal

Incertidumbre

Parámetro, asociado al resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían ser razonablemente atribuidos al mensurando.

De manera informal se define como “el intervalo alrededor del resultado de una medición la cual contiene el valor cierto con alta probabilidad”.

Incertidumbre estándar

La incertidumbre del resultado de una medición expresada como una desviación estándar, $u(x_i)$

Desviación estándar

Es una medida del grado de dispersión de los valores alrededor de una media en una distribución de valores. En la práctica se emplea s para la muestra, ya que se analiza una muestra y no toda una población de n valores.



Recuperación

Proporción de la cantidad de analito, presente en la porción de la muestra o adicionado a esta, que es cuantificada por un método de ensayo.

Precisión

Es la proximidad de concordancia entre los resultados de pruebas independientes obtenidos bajo condiciones estipuladas.

Repetibilidad (de resultados de mediciones)

Proximidad de concordancia entre los resultados de mediciones sucesivas del mismo mensurando realizadas bajo las mismas condiciones de medición

Reproducibilidad

Proximidad de concordancia entre los resultados de mediciones del mismo mensurando realizadas bajo condiciones variables de medición

Material de referencia

Material o sustancia, en la cual uno o mas valores de sus propiedades son suficientemente homogéneos y bien definidos, para ser utilizados para la calibración de aparatos, la evaluación de un método de medición, o para asignar valores a materiales

Material de referencia certificado

Material de referencia, acompañado de un certificado, en el cual uno o mas valores de las propiedades están certificados por un procedimiento que establece trazabilidad a una realización de la unidad en la cual se expresan los valores de la propiedad y en el que cada valor certificado se acompaña de una incertidumbre con el nivel declarado de confianza

Trazabilidad

Propiedad del resultado de una medición o del valor de un patrón, por el cual puede ser relacionado a referencias determinadas, generalmente patrones nacionales o internacionales, por medio de una cadena ininterrumpida de comparaciones, todas ellas teniendo incertidumbres determinadas.

Cadena de trazabilidad

Cadena de valores enlazados por mediciones, la cual consiste de comparaciones de un valor con otro valor, terminando en la comparación con el valor de la unidad que se ha elegido para expresar el resultado de una medición.

Calificación de equipo de instrumentos analíticos (CEIMA)

Proceso general que asegura que un instrumento es apropiado para el uso propuesto y que su desempeño está de acuerdo a las especificaciones establecidas por el usuario y el proveedor (especificación operacional del instrumento)

Certificado de calibración

Documento que contiene los resultados de la calibración de un instrumento. Emitido por un laboratorio de calibración acreditado (evidencia de trazabilidad)

Intervalo de trabajo de medición

Valor o conjunto de valores del mensurando que se obtienen típicamente al aplicar el método de medición. Se describe con el valor mínimo y máximo del conjunto de valores. Se obtiene a través de medición de muestras con diferente concentración del analito, seleccionando el intervalo con nivel de incertidumbre aceptable)

Sistema de medición

Conjunto complemento de instrumentos de medición, y otros equipos acoplados para realizar mediciones específicas

Sistema de medición de referencia

La trazabilidad se basa en sistemas de medición o instrumentos que realizan o representan una magnitud bajo condiciones específicas, los cuales por sí mismos están vinculados al SI.

Técnica

Principio químico o físico utilizado separadamente o en combinación con otras técnicas para analizar la composición de los materiales.



5 CONGRESO
Nacional
Septiembre 2021
1 CONGRESO
Internacional
DE CIENCIAS AMBIENTALES

Aplicación



Sistema Internacional de Unidades

Masa, kg

Tiempo, s

Longitud, m

Corriente eléctrica, A

Cantidad de sustancia, mol

Unidades derivadas

Concentración en masa, kg/m^3

Contenido de cantidad de sustancia, mol/kg

Validación de método de ensayo

Intervalo lineal

Sensibilidad

Límite de detección

Límite de cuantificación

Repetibilidad

Reproducibilidad

Exactitud



1. El proceso de Calificación de Equipo de Instrumentos Analíticos (CEIMA).



4.1 Ejemplo de calificación del espectrofotómetro de absorción atómica de flama

Propósito de uso: Para la medición de metales en agua residual (NMX aplicables a la NOM-002-SEMARNAT-1996) y Método de prueba para la determinación de Cd, As, Pb, Sb, Cu, Fe, Zn y Hg en alimentos agua potable y agua purificada por espectrometría de absorción atómica (NOM-117-SSA1-1994)

Especificación Funcional	CALIFICACIÓN DE EQUIPO DE FAAF			
	CD	CI	CO	C de D
Intervalo de longitud de onda 193 a 770 nm	x	x	x	
Exactitud de la longitud de onda En la región del UV: 0,2 nm En la región Visible: 0,4 nm	x	x	x	
Resolución Empleando lámpara de Mn 3 picos definidos 30% (primer valle/base del primer pico)	x		x	
Estabilidad de la línea base Empleando Disol. de Cu de 4 mg/l. La desviación estándar no debe exceder una absorbancia (α) de 0,0025	x		x	
Concentración característica, en base a Disol. de Cu de 4 mg/l. Absorbancia α de (0,077 + 0,015)	x	x	x	x
Velocidad de nebulización 4 a 5 ml/min	x	x	x	x
Sensibilidad Límite de detección En base Cu de 0,02 mg/L	x	x	x	
Tipos de lámparas Fuente de radiación (Energía)	x	x		x
Gases: Acetileno 12 a 14 psi N ₂ O 50 psi Aire 50 psi	x	x		x
Sistema de Extracción Velocidad de extracción: 7 a 9 ml/s	x	x	x	
Instalación eléctrica 105 a 125 V Mín. 4 A	x	x	x	

Nota: Este es un ejemplo de CEIMA para un modelo de instrumento y configuración específica. Cada fabricante de acuerdo con el usuario establecerá las especificaciones funcionales para el uso propuesto del instrumento.

ANEXO 4.2 Ejemplo de calificación del espectrofotómetro de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente

Propósito de uso: Para la medición de metales en agua residual (NMX aplicables a la NOM-002-SEMARNAT-1996) y Método de prueba para la determinación de Cd, As, Pb, Sb, Cu, Fe, Zn y Hg en alimentos agua potable y agua purificada por espectrometría de absorción atómica (NOM-117-SSA1-1994)

Especificación Funcional	CALIFICACIÓN DE EQUIPO DE ICP-AES			
	CD	CI	CO	C de D
Capacidad de medición simultánea, en el intervalo de trabajo de λ de 178 a 767 nm, la especificación establece una exactitud del 20 % del valor de concentración de masa medido (mg/L)	x	x	x	x
Exactitud, en el intervalo de trabajo de λ de 178 a 767 nm, la especificación establece una exactitud del 10 % del valor de concentración de masa medido (mg/L)	x	x	x	
Sensibilidad límite de detección (LD) en base a las líneas principales del intervalo de trabajo de λ de 180 a 760 nm de 10 $\mu\text{g/L}$.	x	x	x	
Deriva, en base a intervalo de trabajo de λ de 178 a 767 nm, en un período de tres horas es de 1 al 3 %.	x	x	x	
Resolución de longitud de onda en base a As, Mn, Cu y Ba. $\Delta\lambda=0,05$ nm	x	x	x	
Ruido del detector, M \acute{a} x. 0,03 cts/s (Cuentas por segundo), con el plasma apagado, en base a intervalo de trabajo de λ de 178 a 767 nm	x	x	x	
Velocidad de introducción de muestra, de 1 a 2 ml/min	x		x	x
Linealidad de 30 a 200 ordenes de magnitud	x		x	x
Gasca, Argón 80 \pm 5 ps	x	x		x
Sistema de Extracción, Velocidad de extracción: 8 - 9 m/s	x	x	x	
Instalación eléctrica 220 \pm 10 V Mín. 30 A	x	x	x	

Nota: Este es un ejemplo de CEIMA para un modelo de instrumento y configuración específica. Cada fabricante de acuerdo con el usuario establecerá las especificaciones funcionales para el uso propuesto del instrumento.



Calibración

Curva de calibración

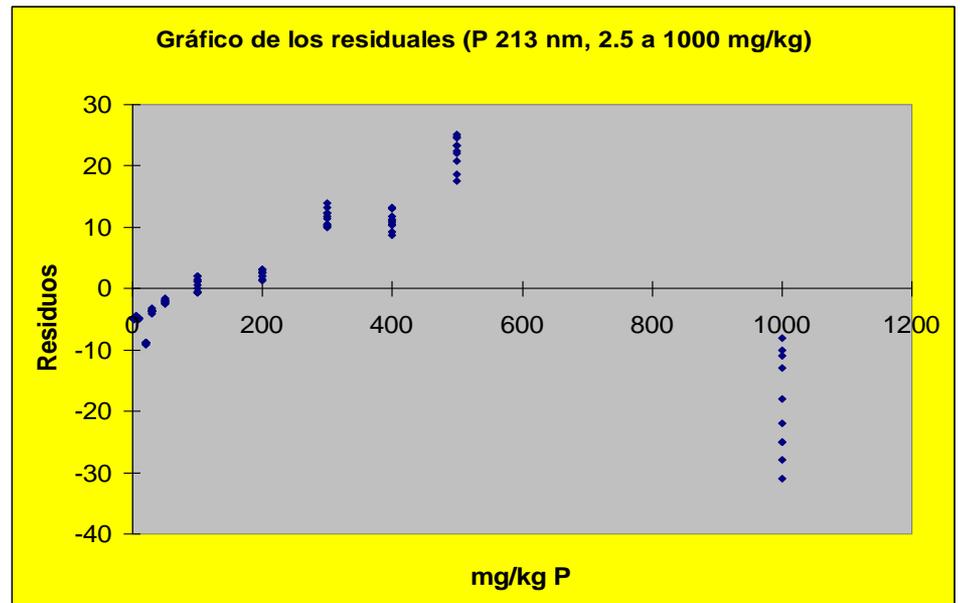
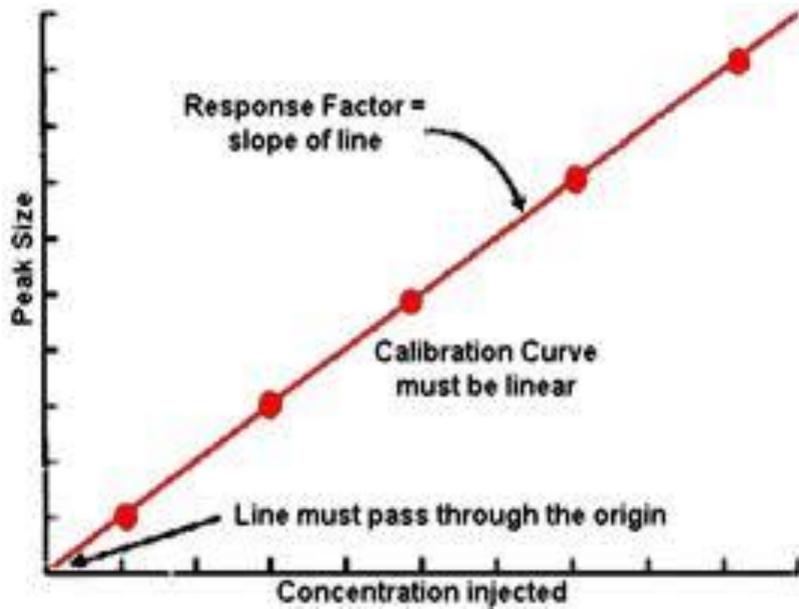
Relación respuesta instrumental a estímulo. Representación gráfica de la señal de una medición como una función de la cantidad de analito.

Directa o estándar externo (con o sin igualación de matriz)

Adición de estándar

Estándar interno

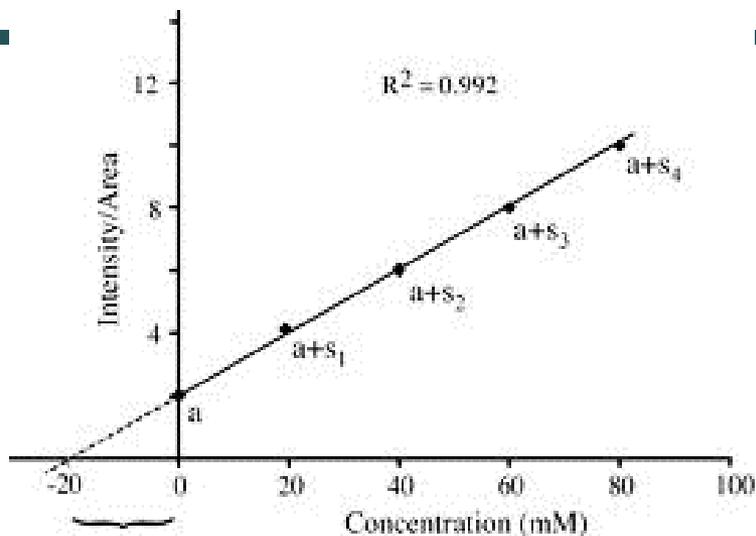
Curva de calibración directa o externa



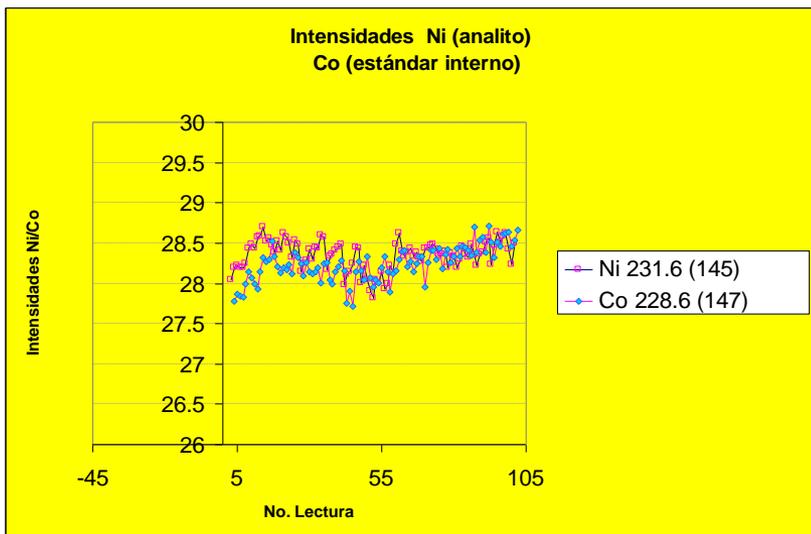
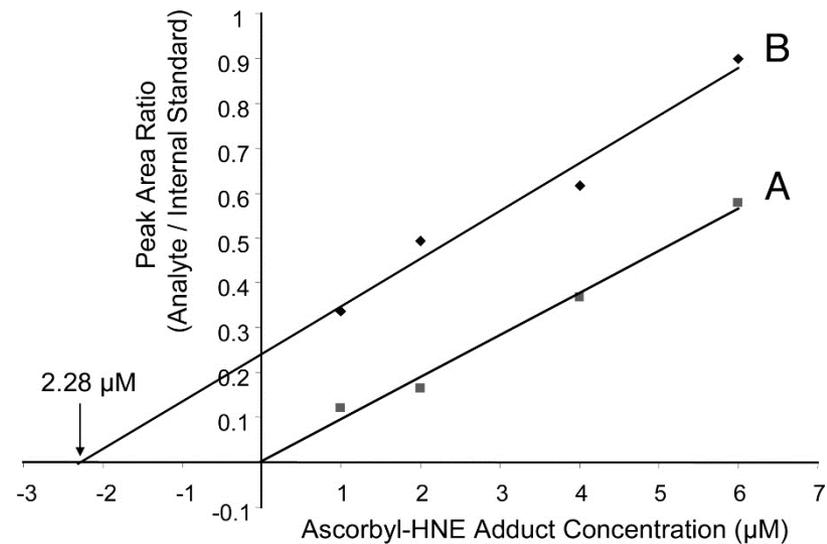


Curva de calibración por adición de estándar

5 CONGRESO Nacional
Septiembre 2021
1 CONGRESO Internacional
DE CIENCIAS AMBIENTALES



Curva de calibración por adición de estándar interno



Interferencias

Espectrales

Se presentan cuando la señal de un elemento o especie interferente se traslapa en la señal analítica.

No-espectrales o Efecto de Matriz

Causadas por especies o sustancias que alteran la magnitud de la señal analítica, ocasionando supresión o reforzamiento de la señal analítica debido a efectos físicos o reacciones químicas por componentes presentes en la matriz.

Corrección

Espectrales:

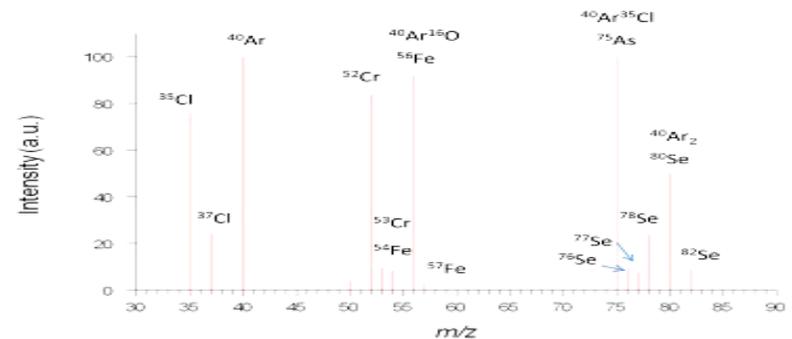
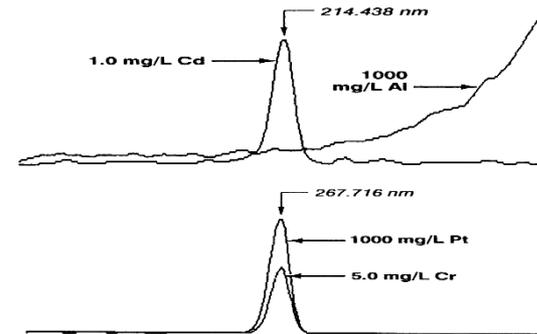
Elementales:

Selección de otra longitud de onda o isótopo (ICP-AES e ICP-MS, respectivamente)

Ecuaciones de corrección (ICP-MS)

Absorción por especies moleculares, y dispersión de la radiación por partículas, sales no-volátiles u óxidos refractarios:

Corrección de fondo espectral (GFAAS: lámpara de deuterio, efecto Zeeman)



$$^{75}\text{As} = 1 \times (^{75}\text{C}) - 3.127 \times (^{77}\text{C}) + 0.874 \times (^{82}\text{C})$$

Matriz:

Físicas:

Igualación de matriz en los estándares.

Químicas :

Dilución de muestra

Separación química (preconcentración del analito)

Ionización

Supresor de ionización (FAAS)



M= Analito con bajo potencial de ionización (P.I.)



X= Supresor de ionización (elemento con menor P.I. que el analito)



Formación de compuestos poco volátiles

Curva de adición de estándar

Formación de compuestos volátiles

Adición de modificadores químicos de matriz (GFAAS)

Estándar interno (ICP-AES, ICP-MS)



Certificado de calibración de MR

5 CONGRESO
Nacional
Septiembre 2021
1 CONGRESO
Internacional
DE CIENCIAS AMBIENTALES

Número de muestra y lote

Disponibilidad de otras formas o tamaños del material de referencia

Fuente del material de referencia

Proveedor del material de referencia

Preparación

Usos propuestos

Instrucciones de estabilidad, transportación y almacenaje

Método de preparación

Estado de homogeneidad

Política legal

Referencias

Concentraciones totales certificadas en MRC 1573a (Hojas de tomate), NIST



National Institute of Standards & Technology

Certificate of Analysis

Standard Reference Material[®] 1573a

Tomato Leaves

This Standard Reference Material (SRM) is intended primarily for use in evaluating the reliability of analytical methods for the determination of major, minor, and trace elements in botanical materials, agricultural food products, and materials of similar matrix. A unit of SRM 1573a consists of 50 g of dried tomato leaves.

Certified and Noncertified Values of Constituent Elements: The certified values of the constituent elements are given in Table 1. These values are based on the agreement of results from at least two independent analytical methods or the mean of results from a method of known accuracy. Noncertified values of constituent elements are provided for information only in Table 2. All values are reported as mass fractions [1].

NOTICE AND WARNINGS TO USERS

Expiration of Certification: This certification is valid for five years from the date of shipment. Should any of the certified values change before the expiration of the certification, purchasers will be notified by NIST. Return of the attached registration card will facilitate notification.

Stability: This material was radiation sterilized at an estimated minimum dose of 25 kGy (2.5 Mrads) for microbiological control. However, its stability has not been rigorously assessed. NIST will monitor this material and will report any substantive changes to the purchaser.

Storage: The material should be kept tightly closed in its original bottle and stored in the dark at a temperature between 10 °C and 30 °C. It should not be exposed to intense sources of radiation. Ideally, the bottle should be kept in a desiccator under the conditions indicated above.

Use: The bottle contents should be thoroughly mixed by rotating and/or rolling the bottle before each use. Allow the contents to settle for one minute prior to opening. A minimum sample of 1.50 mg of (dry mass - see "Instructions for Drying"), should be used to relate analytical determinations to the certified values in this certificate. Volatile elements (e.g., arsenic, mercury, and selenium) should be determined on samples as received, separate samples from the same bottle should be dried according to these instructions to obtain a correction factor for moisture. This factor is then to be used to correct the analytical results to a dry mass basis.

Dissolution: Digestion procedures should be designed to avoid loss of volatile elements. Digestion of the SRM in nitric and perchloric acids was found to be incomplete with a small residue of siliceous material remaining. This residue must be considered an integral part of the SRM and should be treated with a small amount of hydrofluoric acid to obtain total dissolution.

Coordination of all analytical measurements used in the characterization of this SRM was performed by D.A. Becker of the NIST Analytical Chemistry Division formerly the Inorganic Analytical Research Division.

Statistical analysis of the experimental data was performed by W.F. Guthrie of the NIST Statistical Engineering Division.

The technical and support aspects involved in the certification and issuance of this SRM were coordinated through the Standard Reference Materials Program by R.A. Alvarez and T.E. Gills.

Gaithersburg, MD 20899
November 22, 1995
(Revision of certificate dated 10-19-93)

Thomas E. Gills, Chief
Standard Reference Materials Program

Instructions for Drying: Samples of this SRM must be dried only by one of the following two procedures.

1. Drying in a desiccator at room temperature (approximately 22 °C) for 120 h over fresh anhydrous magnesium perchlorate. The sample depth should not exceed 1 cm.

2. Freeze drying for 24 h at a pressure of 13.3 Pa or lower and a shelf temperature of -5 °C or lower after having frozen the sample (not to exceed 1 cm in depth) at -40 °C or lower for at least 1 h. At the end of the 24 h period, samples are placed immediately in a desiccator with fresh anhydrous magnesium perchlorate. Samples are weighed after allowing a minimum of 4 h to establish temperature equilibrium.

Note: Vacuum drying at room temperature and oven drying at elevated temperatures have resulted in excessive mass losses and therefore are not recommended.

Homogeneity Assessment: Homogeneity was assessed by careful evaluation of the analytical data used for certification. No evidence of chemically or statistically significant inhomogeneity was observed.

Table 1. Certified Mass Fractions (w_a)

Element	w_a (in %)
Calcium	5.05 ± 0.09
Nitrogen (Total)	3.03 ± 0.15
Phosphorus	0.216 ± 0.004
Potassium	2.70 ± 0.05

Element	w_a (in mg/kg)	Element	w_a (in mg/kg)
Aluminum	598 ± 12	Mercury	0.034 ± 0.004
Antimony	0.063 ± 0.006	Nickel	1.59 ± 0.07
Arsenic	0.112 ± 0.004	Polonium	14.89 ± 0.27
Boron	33.3 ± 0.7	Selenium	0.054 ± 0.003
Cadmium	1.52 ± 0.04	Sodium	136 ± 4
Chromium	1.99 ± 0.06	Vanadium	0.835 ± 0.010
Cobalt	0.57 ± 0.02	Zinc	30.9 ± 0.7
Copper	4.70 ± 0.14		
Iron	368 ± 7		
Manganese	246 ± 8		

Certified Values and Uncertainties: The certified values are equally weighted means of results from two or more different analytical methods or the mean of results from a method of known accuracy. In the case of two or more methods, each uncertainty is the sum of a 95 % confidence limit and an allowance for systematic error between the methods used. In the case of a method of known accuracy, each uncertainty is the sum of a 95 % confidence limit and the known systematic error of the method.



Carta de trazabilidad

Referencia al mensurando y al organismo emisor de la carta

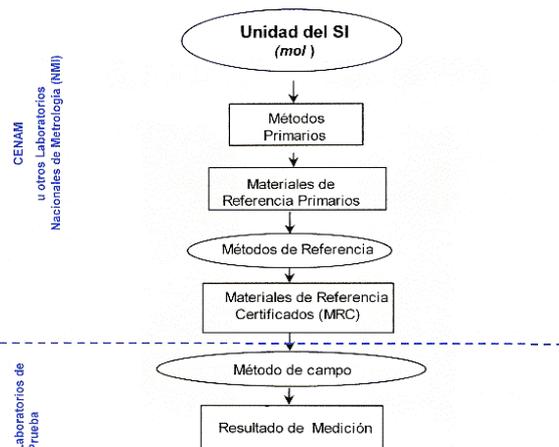
Referencia a los patrones (incertidumbre)

Referencia a los métodos o procedimientos (modelo matemático de relación entre las variables involucradas, procedimiento)

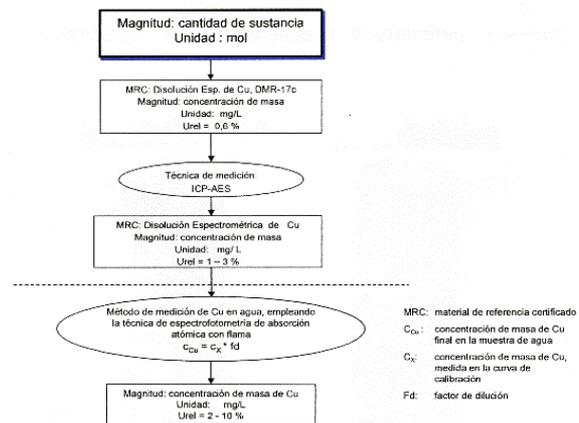
Información complementaria (referencias)



Carta de trazabilidad para mediciones químicas



Ejemplo de una carta de trazabilidad para la medición de Cu en agua



ANEXO C. Tabla de Trazabilidad de Mediciones Analíticas

Nº. (1)	NOMBRE DE LA PRUEBA (2)	SUBCATEG. (3)	MATRIZ (4)	MENSURANDO			REFERENCIA		TÉCNICA DE REDUCCIÓN - TÉCNICA ANALÍTICA (10)
				ANÁLITO, COMPUESTO O PARÁMETRO (5)	MAGNITUD (6)	UNIDADES (7)	NORMA (8)	DOCUMENTO (9)	
1	metales en alimentos	alimentos	agua potable, agua purificada y alcohólicas	plomo	fracción de masa	mg/L o mg/kg	NOM-117-SSA1-1994		Espectrofotometría de absorción atómica con flama
					volumen	L			volumétrica
					masa	g			gravimétrica
2	Medición de hexaclorobenceno en suelo	Ambiente Laboral Residuos y Fuentes Fijas	suelo	hexaclorobenceno	concentración de masa	mg/L		Método EPA 8270C	Cromatografía de gases
				Sólidos Totales	masa del extracto interno en la muestra	g			gravimetría
					masa de la disolución de estándar interno	g			gravimetría
					masa de la muestra	g			gravimetría
3	DETERMINACIÓN DE SÓLIDOS Y SALES DISUeltas EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS	AGUA	Agua Natural y Residuales	sólidos	masa/volumen	mg/L	NMX-AA-034-SCFI-2001		GRAVIMETRÍA
				Sólidos Totales	VOLUMEN	ml			
					MASA	g			
					TEMPERATURA	°C			
				Sólidos Totales Volátiles	VOLUMEN	ml			
					MASA	g			
					TEMPERATURA	°C			
				Sólidos Suspensivos Totales	VOLUMEN	ml			
					MASA	g			
					TEMPERATURA	°C			
				Sólidos Suspensivos Volátiles	VOLUMEN	ml			
					MASA	g			
					TEMPERATURA	°C			
4	DETERMINACIÓN DE CLORUROS TOTALES EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS	AGUA	Agua Natural y Residuales	CLORUROS	Concentración de masa	mg/L	NMX-AA-075-SCFI-2001		VOLUMETRÍA
					VOLUMEN	L			
					VOLUMEN	L			
					VOLUMEN	L			
					TEMPERATURA	°C			

ANEXO I. Tabla de trazabilidad e incertidumbre de los métodos de ensayo (prueba) que se solicita acreditar más comúnmente.

Nº. (1)	NOMBRE DE LA PRUEBA (2)	SUBCATEG. (3)	MATRIZ (4)	MENSURANDO			REFERENCIA		TÉCNICA DE REDUCCIÓN - TÉCNICA ANALÍTICA (10)
				ANÁLITO, COMPUESTO O PARÁMETRO (5)	MAGNITUD (6)	UNIDADES (7)	NORMA (8)	DOCUMENTO (9)	
1	metales en alimentos	alimentos	agua potable, agua purificada y alcohólicas	plomo	concentración de masa o fracción de masa	mg/L o mg/kg	NOM-117-SSA1-1994		Espectrofotometría de absorción atómica con flama
					volumen	L			volumétrica
					masa	g			gravimétrica

- (1) Número consecutivo
- (2) Nombre de la prueba
- (3) Nombre del subcategoría
- (4) Especificar la matriz en la cual se encuentra el analito o compuesto. Por ejemplo: Leche, suelo, agua, aceite, cerámica, etc.
- (5) Nombre del analito o compuesto.
- (6) Indicar en las filas: el nombre de la magnitud de interés, nombre de aquellas magnitudes que son medidas para determinar el valor de la magnitud de interés, nombre de aquellas magnitudes de influencia que participan en la prueba. Usar tantas filas como sea necesario.
- (7) Unidades correspondientes al valor del mensurando, a aquellas magnitudes que son medidas para determinar el valor del mensurando, a aquellas magnitudes de influencia que participan en la prueba.
- (8) Norma(s) en la que se basa la medición de la magnitud correspondiente.
- (9) Nombre del (los) documento(s) (procedimiento interno, método de referencia nacional o internacional), en el que se basa la medición de la magnitud correspondiente.
- (10) Nombre de la técnica de medición o técnica analítica utilizada para realizar la medición de la magnitud correspondiente

Literatura reportada a nivel internacional

Criterios seleccionados para la validación del método de ICP-MS

Parámetros a evaluar	Procedimientos experimentales	Número de determinaciones
Linealidad	Análisis de calibrantes	20 soluciones estándares en 5 niveles de concentración (0-20, 50 o 100 µg/L), dependiendo del analito
Límite de cuantificación	Análisis de blancos	Mínimo 21 soluciones de blancos
Especificidad (interferencias, efectos de matriz)	Análisis de muestras fortificadas a concentraciones apropiadas	Mínimo 10 muestras fortificadas en todo el intervalo
Precisión bajo condiciones de repetibilidad	Análisis de réplicas de muestras	2 mediciones de al menos 10 diversas muestras a diferentes niveles de concentración, en el intervalo lineal definido
Veracidad	Materiales de referencia (MRC)	Mínimo 5 determinaciones de 3 MRC de matriz distinta (mejillón, pescado, hierbas)
Precisión intermedia- (intra-laboratorio) reproducibilidad	Análisis de duplicados de soluciones de muestra (a partir de la misma muestra homogénea)	Mínimo el análisis de 10 réplicas de soluciones de MRC o muestra, realizado por diferentes analistas en un período de varios meses.

Elemento	LoQ (mg/kg)	Valor certificado MRC IAEA-407 (tejido de pescado) mg/kg	Valor experimental (mg/kg)	CV (%) repetibilidad (r)	CV (%) Reproducibilidad (R)
Li	0.001	0.685	0.661	6.1	10.8
Al	0.472	13.8	11.2	7.6	13.4
V	0.020	1.43	1.48	4.0	8.5
Mn	0.015	3.52	3.46	3.5	7.2
Co	0.002	0.10	0.11	6.4	10.2
Ni	0.053	0.60	0.90	7.6	14.2
Cu	0.023	3.28	3.35	6.7	9.9
Zn	0.100	67.1	64.9	5.2	5.6
As	0.010	12.6	13.7	5.1	6.1
Sr	0.013	130	144	2.0	10
Cd	0.001	0.189	0.184	1.1	5.8
Sn	0.003	0.10	0.10	8.5	12.5
Sb	0.001	0.011	0.008	6.0	11.6
Hg	0.01	0.222	0.224	2.7	6.2
Pb	0.005	0.12	0.08	7.4	11.2



Charlet & Marshal (2004). Improvement in the traceability of environmental analysis by the relevant use of certified pure solutions and a matrix certified reference material. *Trends in Analytical Chemistry* 23, 178-184

5 CONGRESO Nacional
Septiembre 2021
1 CONGRESO Internacional

Parámetro	Cadmio		Plomo	
	Concentración (µg/L), empleando calibrantes preparados en laboratorio	Concentración (µg/L), empleando calibrantes certificados	Concentración (µg/L), empleando calibrantes preparados en laboratorio	Concentración (µg/L), empleando calibrantes certificados

Desempeño de los participantes en la prueba de competencia técnica para el análisis de agua pura fortificada (con analitos adicionados)

Valor de referencia	5.514 ± 0.075		21.54 ± 0.48	
Valor experimental, promedio	5.38	5.41	21.05	21.5
Repetibilidad, SD	0.21	0.12	0.76	0.71
Reproducibilidad, SD	0.70	0.43	2.44	2.51
Número de laboratorios participantes	42	41	42	44

Desempeño de los participantes en la prueba de competencia técnica para el análisis del MRC fortificado (agua residual con analitos adicionados)

Valor de referencia	5.514 ± 0.075		21.54 ± 0.48	
Valor experimental, promedio		4.60		18.38
Repetibilidad, SD		0.14		0.71
Reproducibilidad, SD		0.55		2.38
Número de laboratorios participantes		44		41

PROCESO DE VALIDACIÓN

Sistema analítico

Mensurando



Resultado analítico

Valor de medición \pm Incertidumbre



(Fitness-for-purpose)

***Cumplimiento de requisitos particulares para un uso
propuesto***

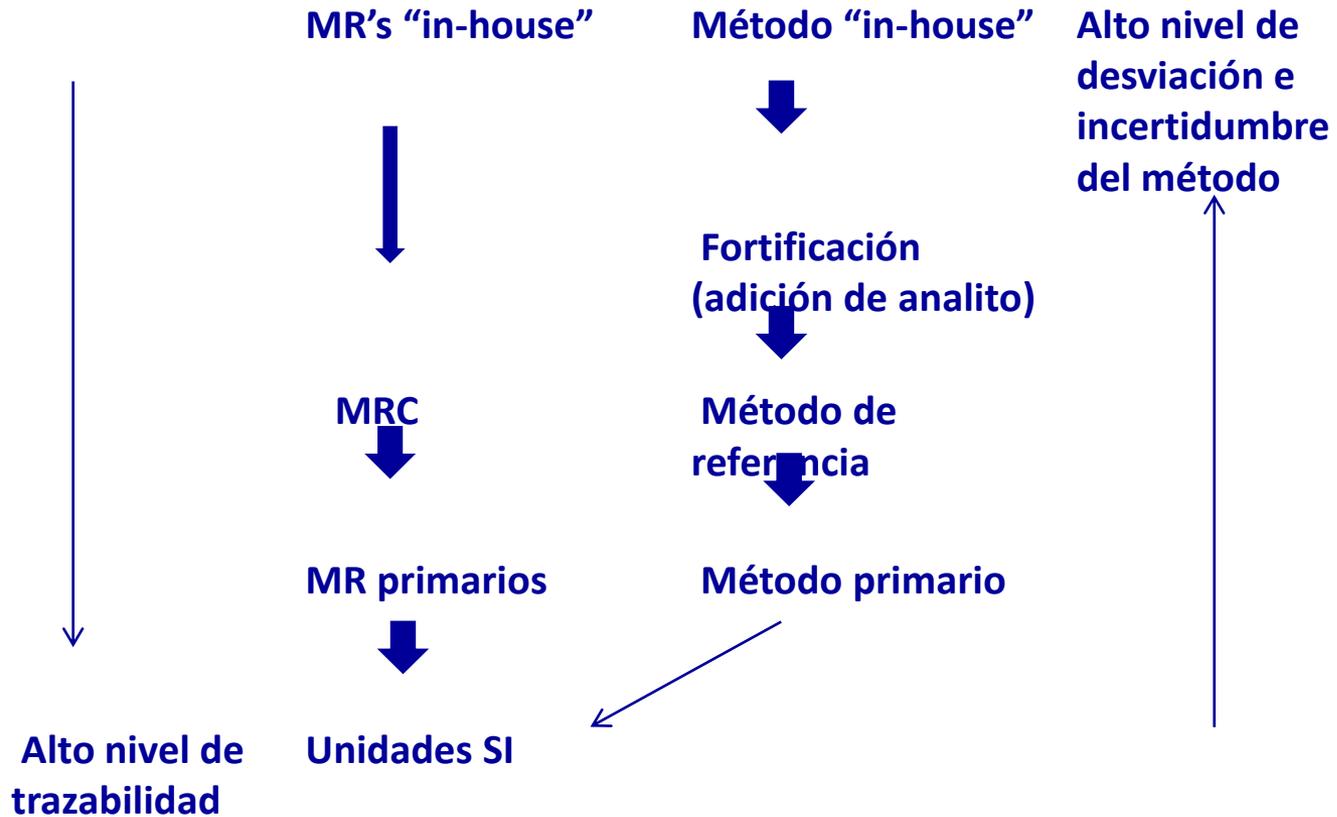
Interpretación y evaluación



Instituciones Internacionales de Normatividad en trazabilidad, medición de incertidumbre (MU) y temas relacionados

Organismo	Nombre completo	Guías técnicas
Eurachem	A focus for analytical chemistry in Europe	Trazabilidad
CITAC	Cooperation on International Traceability in Analytical Chemistry	MU
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry	Materiales de referencia, validación
ISO	International Standardization Organisation	MU
AOAC	Associaton of Official Analytical Chemists	MU
FAO/WHO: Codex/CCMAS	Food and Agricultural Organization / World Health Organisation: Codex Committee on Methods of Analysis and Sampling	MU
EAL	European Cooperation for Accreditation	MU
ILAC	International Laboratory Accreditation Cooperation	MU

Cadena de Trazabilidad y relación entre trazabilidad y MU





Taverniers, et al (2004). Trends in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance. *Trends in Analytical Chemistry* 23, 535-552

Organismo	Nombre completo	Guías técnicas
Eurachem	A focus for analytical chemistry en Europe	Validación de métodos
CITAC	Cooperation on International Traceability in Analytical Chemistry	Ensayos de competencia técnica, aseguramiento de la calidad
EA	European Cooperation for Accreditation	Acreditación
CEN	European Committee for Normalization	Normatividad
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry	Validación
ISO	Associaton of Official Analytical Chemists	Normatividad
AOAC International	Association of Official Analytical Chemists	Contol interno de calidad, ensayos de competencia técnica, acreditación
FDA	United States Food and Drug Administration	Validación de métodos
FAO/WHO	Food and Agricultural Organization / World Health	Validación de métodos
Codex/CCMAS	Organisation: Codex Committee on Methods of Analysis and Sampling	Validación de métodos
ILAC	International Laboratory Accreditation Cooperation	Ensayos de competencia técnica, acreditación



Parámetros de desempeño del método

5 CONGRESO Nacional
Septiembre 2021
1 CON CIENCIAS

Table 3. Summary of method-performance parameters: definitions, ways of expression, requirements or acceptance criteria and guidelines for practical assessment (For more details, see text) [1,4,7,8,24,27–29]. (*) $t_{p,v}$ is the Student factor corresponding to the confidence level $1 - \alpha$ and v degrees of freedom. The symbol p represents the percentile or percentage point of the t -distribution. For 1-sided intervals, $p = 1 - \alpha$; for 2-sided intervals, $p = 1 - \alpha/2$. Values of t can be found in the IUPAC Nomenclature of Pure and Applied Chemistry. \bar{x} is the mean determined value and n is the number of measurements for which the SD was calculated. If standard deviation data of the certified RMs are not available, 95% confidence limit can be used as an estimate of CRM standard deviation (see second form of formula for the z -score) [28]. $(\bar{x} - s_{bl})/5$ is the mean of the blank measurements, s_{bl} is the standard deviation (SD) on the blank measurements and 5 is the sensitivity of the method or the slope of the calibration function. The calibration function is the relationship between the measured response x_i and the concentration c_i or amount q_i [8,24,49,50]

PARAMETER	DEFINITION	EXPRESSION	REQUIREMENTS	PRACTICAL ASSESSMENT
Accuracy	The closeness of agreement between a test result and the accepted reference value			
1. Precision	The closeness of agreement between independent test results obtained under stipulated conditions	- standard deviation s or SD - relative standard deviation s_{rel} or RSD - % coefficient of variation %CV or %RSD = 100 * $RSD = 100 * SD / \bar{x}$ - repeatability limit $r = 2.83 \times SD_r$ and reproducibility limit $R = 2.83 \times SD_R$	RSD_r = 0.5–0.6 times theoretical values determined by the Horwitz function = $2 \exp(1 - 0.5 \log C)$ with C= analyte concentration in decimal fraction RSD_R = 0.5–2 times theoretical values determined by the Horwitz function Horrat value = $RSD_r(\text{trial})/RSD_r(\text{Horwitz}) \geq 2$ RSD_r and RSD_R values according to AOAC Peer Verified Program	- minimum of 3 concentration levels over full range of analytical method (~at LOD, in middle, high) - minimum of 3 repeats per concentration level - calculate repeatability precision SD _r , RSD _r , $r = 2.8 \times SD_r$, C, CI - calculate intermediate precision SD _{int} , RSD _{int} , $r = 2.8 \times SD_{int}$, C, CI - calculate reproducibility precision SD _R , RSD _R , $r = 2.8 \times SD_R$, C, CI - document in bar chart or in control chart
1.1. Repeatability precision (intra-run precision)	Precision under conditions where independent test results are obtained with the same method on identical test items in the same laboratory by the same operator using the same equipment within short intervals of time			
1.2. Intermediate precision (inter-run precision)	Precision under conditions where independent test results are obtained with the same method on identical test items in the same laboratory but by different analysts, using different equipment over an extended period of time	- confidence interval $CI = \bar{x} \pm C$ (*) $C = \frac{s \times t_{p,v}}{\sqrt{n}}$		
1.3. Reproducibility precision (inter-laboratory precision)	Precision under conditions where test results are obtained with the same method on identical test items in different laboratories with different operators using different equipment			
2. Trueness	The closeness of agreement between the expectation of the test result (expected mean value) and an accepted reference value (true value)	if CRMs are used: bias = % error: difference between measured value and true value Z-score : difference between measured value and certified reference value % (**) $z = \frac{X_{found} - X_{certified}}{\sqrt{\frac{SD_{found}^2}{n_{found}} + \left(\frac{SD_{certified}}{n_{certified}}\right)^2}}$ $z = \frac{X_{found} - X_{certified}}{\sqrt{\frac{SD_{found}^2}{n_{found}} + \left(\frac{CI}{2}\right)^2}}$ if no CRMs are available: % recovery of known, spiked amount of analyte	general : compare results with second, validated reference method if CRMs are used: Z-score $\leq 2 $ if spiking method is used: % recovery according to USP/ICH guidelines (depending on analyte concentration level)	- minimum of 3 concentration levels over full range of analytical method (~at LOD, in middle, high) - minimum of 3–10 repeats per concentration level - use of CRMs : calculate bias (% error) and/or Z-score - no CRMs : spike a typical matrix and a blank sample with known amount of analyte; calculate %recovery = $100 \times \frac{\text{spike}_{\text{matrix sample}}}{\text{spike}_{\text{blank}}}$
Recovery	The fraction of analyte added to the test sample (fortified or spiked) prior to analysis, which is measured by the method	% recovery of known, spiked amount of analyte	% recovery according to USP/ICH guidelines (depending on analyte concentration level)	- minimum of 6 repeats of matrix blanks or samples unfortified and fortified with the analyte at different concentrations - calculate %recovery = $100 \times \frac{\text{spike}_{\text{matrix sample}}}{\text{spike}_{\text{blank}}}$
Specificity	The ability of the method to determine accurately and specifically the analyte of interest in the presence of other components in a sample matrix (that may be expected to be present in the sample matrix) under the stated conditions of the test (specificity= 100% selectivity)	NOTE! cannot be expressed, must be demonstrated; depends on type and purpose of method for identification tests : % correct classification of * non-analyte containing samples as negatives * analyte containing samples as positives the ability to discriminate with compounds of closely related structures (negative results) for quantitative tests : % recovery of samples, spiked with possible interferants	for identification tests : % correct classification ~100 for quantitative tests : % recovery according to USP/ICH guidelines (depending on analyte concentration level)	identification tests : - determine % of false positives for a minimum number of blank samples - determine % of false negatives for a minimum number of positive samples (RMs) - test a minimum number of structurally similar or closely related samples which must be negative impurity and assay tests : - spike different samples with possible interferants and calculate % recovery - if no interfering compounds are available, compare with second method



Table 3 (continued)

Limit of detection LOD	The lowest concentration or amount of analyte <ul style="list-style-type: none"> - that can be reliably distinguished from zero or - that can be detected/measured with reasonable statistical certainty 	NOTE! LOD is expressed as a concentration or amount of analyte, which is derived from the measured signal (***) lowest signal: $x_L = x_{bl} + 3 s_{bl}$ lowest concentration/amount $LOD = q_L(c_L) = x_L/S = 3 s_{bl}/S$ NOTE: a signal of 3 times the SD_{blank} corresponds to a % RSD of 33%		<ul style="list-style-type: none"> - measure, each once, a minimum of either 10 independent sample blanks ($x_L = x_{bl} + 3 s_{bl}$) or 10 independent sample blanks fortified at lowest acceptable concentration ($x_L = 3 s_{bl}$) - choose a number of low concentration levels near the <i>expected LOD</i> - set up the calibration curve: signal $x = A \cdot \text{concentration} + B$ and thus $x_L = A \cdot LOD$ - determine the slope A and calculate the $LOD = x_L/A = [x_{bl} + 3 s_{x,bl}]/A$
Limit of quantitation LOQ	The lowest concentration or amount of analyte that can be determined quantitatively with an acceptable level of repeatability precision and trueness	NOTE! LOQ is expressed as a concentration or amount of analyte, which is derived from the measured signal lowest signal: $x_L = x_{bl} + 10 s_{bl}$ lowest concentration/amount $LOQ = q_L(c_L) = x_L/S = 10 s_{bl}/S$ NOTE: a signal of 10 times the SD_{blank} corresponds to a % RSD of 10%		<ul style="list-style-type: none"> - measure a minimum of 10 independent sample blanks each once ($x_L = x_{bl} + 10 s_{bl}$) - choose a number of low concentration levels near the calculated LOD - set up the calibration curve: signal $x = A \cdot \text{concentration} + B$ and thus $x_L = A \cdot LOQ$ - determine the slope A and calculate the $LOQ = x_L/A = [x_{bl} + 10 s_{x,bl}]/A$
Linearity Linear range = Working range = Linearity limits	The ability of the method to obtain test results proportional to the concentration of analyte (within a given range) The range of concentrations/amounts of analyte over which <ul style="list-style-type: none"> - the method gives test results proportional to the concentration of analyte OR - a linear calibration model can be applied with a known confidence level 	NOTE! <u>linearity</u> cannot be expressed, must be demonstrated <u>range:</u> a range of concentrations between lower and upper <u>linearity limits</u>	for assay tests: range = 80-120% of analyte level for impurity tests: range = LOQ(or 50%)-150%, 50-150% or 0-150% according to USP/ICH and IUPAC guidelines lower linearity limit = LOQ	<ul style="list-style-type: none"> - first rough estimation of <i>linear range</i>: measure blank + min. of 6 independent conc. levels, set up calibration curve and estimate linear range visually - choose CRMs or spiked samples of min. 6 different concentrations within <i>estimated linear range</i> - calculate residual Y values from calibration curve and plot them as function of concentration - if <i>randomly distributed</i> -> <i>linearity</i>; if <i>systematic trends</i> -> <i>non-linearity</i> - calculate relative signals = signal/conc. and plot them as function of concentration - if <i>horizontal line</i> -> <i>linearity</i>; <i>linearity limits</i> correspond to 95% and 105% relative signal-values -> <i>range</i>
Ruggedness Robustness	The (intra-laboratory tested) behavior of an analytical process when small changes in the environmental and/or operating conditions are made (generally used term) A measure of the capacity of the analytical procedure to remain unaffected by small, but deliberate variations in method-performance parameters, which provides an indication of its reliability during normal usage (term used by USP/ICH only)	ruggedness: measure for variability (reproducibility of results obtained under a variety of conditions); expressed as % RSD (inter-laboratory)		<ul style="list-style-type: none"> - evaluate the effect of different small changes in parameters (in days, instruments, analysts, reagents, material, amount of sample material used,...) individually - calculate precision data
Sensitivity	The change in the response of a measuring instrument divided by the corresponding change in the stimulus	the slope of the calibration curve (arbitrary)		

% Recuperación y Precisión (% RSD) aceptables como función de la concentración del analito, según AOAC International

Analito (unidades)	% Recuperación	% RSD
100 %	98-102	1.3
10 %	98 -102	2.8
1 %	97 – 103	2.7
0.10 %	95 -105	3.7
100 ppm	90 -107	5.3
10 ppm	80 -110	7.3
1 ppm	80 – 110	11
100 ppb	80 – 110	15
10 ppb	60 – 115	21
1 ppb	40 -120	30

Etapas de Calificación de un Instrumento Analítico

Tema	Descripción de requerimientos
Calificación de diseño	Definición de las especificaciones funcionales y operacionales del instrumento (ej. LoD)
Calificación de instalación	Certificación bien documentada de la correcta instalación del sistema de acuerdo a especificaciones
Calificación de operación	Demostración de las especificaciones de desempeño, de acuerdo a la etapa de calificación de diseño
Calificación de desempeño	Demostración y documentación mediante procedimiento de operación estándar (SOP, Standard Operating procedure) del adecuado funcionamiento del sistema para análisis rutinario (1-6 meses). Se escribe el reporte final

Parámetros y criterios de aceptación para FAAS

Parámetro	Criterio de aceptación	Período de análisis
Sensibilidad	Mínima absorción del elemento medido (ej. Concentración característica, $A=0.0044$)	diariamente
Precisión	2%	diariamente
Linealidad	Valor del Coeficiente de regresión 0.998, empleando 5 calibrantes	anual

Connolly, et al (2004). Validation of method for total selenium determination in yeast by flame atomic absorption spectrometry. *Biological Trace Element Research* 100, 87-93

Muestra _(R) / réplica _(r)	Se (mg/kg) para estudios de reproducibilidad (R)	Se (mg/kg) para estudios de repetibilidad (r)
1	2088	2227
2	2160	2210
3	2184	2184
4	2158	2175
5	2138	2175
6	2167	2236
7	2165	2244
8	2160	2261
9	2112	2244
10	2089	2193
Promedio ± SD	2142 ± 34	2215 ± 32

Parámetros de desempeño del método de determinación de Se mediante FAAS

Parámetro	Se (mg/L)	Se (mg/L) experimental
LoQ	5.0	4.82 ± 0.28
LoD	2.5	1.62 ± 0.02
	1.25	0.05 ± 0.16

Concentración de Se (mg/L) en estándares de calibración	experimental
5	4.8 ± 0.3
25	26.2 ± 0.3
50	52.9 ± 0.4
250	230 ± 0.5
500	395 ± 1.6
Intervalo lineal	5-50 mg/L

Especificidad/ Selectividad (n=3)		Exactitud del método / Análisis de MR Selplex ES-1149, levadura enriquecida conSe (n=3)	
Concentración de Se adicionado (mg/kg)	Recuperación (%)	Concentración de Se, valor certificado (mg/kg)	Concentración de Se, valor experimental (mg/kg),
1000	99.0 ± 2.6	2125 ± 65	2145 ± 38
2500	98.8 ± 0.7		

MRC	Compuestos y matrices	Productores
SRM 2976	Hg total y metil-mercurio en tejido de mejillón	NIST (EUA)
IAEA-142	Hg total y metil-mercurio en tejido de mejillón	IAEA (Austria)
BCR-710	Metilmercurio, tribultina y arsenobetaina en tejido de ostra	BCR (Comisión Europea)
DORM-2	Hg total y metil-mercurio en músculo de pescado (cazón)	NRCC (Canadá)
DOLT-1	Hg total y metil-mercurio en hígado de pescado (cazón)	NRCC
CRM 464	Hg total y metil-mercurio en músculo de pescado (atún)	BCR
IAEA-350	Hg total y metil-mercurio en músculo de pescado (atún)	IAEA
TORT-1	Elementos traza y metilmercurio en tejido de langosta	NRCC
LUTS-1	Elementos traza y metilmercurio en tejido de langosta	NRCC
CRM-580	Hg total y metil-mercurio en sedimento	BCR
IAEA 356	Hg total y metil-mercurio en sedimento	IAEA
IAEA 085	Hg total y metil-mercurio en cabello humano (fortificado)	IAEA
IAEA 086	Hg total y metil-mercurio en cabello humano	IAEA
NIES 13	Hg total y metil-mercurio en cabello humano	NIES (Japón)

Frazzoli & Bocca (2008). Validation, uncertainty estimation and application of a sector field ICP MS-based method for As, Cd and Pb in cow's milk and infant formulas. *Microchim Acta* 162, 43-50

Parámetros de desempeño del método SF-ICP-MS	As	Cd	Pb
Intervalo lineal (ng/ mL)	0.5-50	0.5 – 50	10-100
Coefficiente de regresión (R ²)	0.9900	0.9993	0.9996
ILOD (ng/mL) ^a	0.04	0.007	0.01
ILOQ (ng/mL) ^a	0.13	0.020	0.03
MLOD (ng/g) ^b	3.04	0.49	0.62
MLOQ (ng/g) ^b	9.12	1.46	1.85
Repetibilidad (% RSD, n=30)	3.54	4.90	5.72
Reproducibilidad (% RSD, n=30)	4.32	4.96	5.06
Veracidad para Cd y Pb / recuperación para As (% error y de recuperación , n=10), empleando MRC BCR 151 (leche descremada en polvo)	102	0.59	2.43 (-)

^a ILOD e ILOQ fueron calculados con blancos de digestión

^b MLOD y MLOQ se calcularon en la muestra digerida de leche

Niveles de concentración total (ng/g) de As, Cd y Pb en leche de vaca y fórmulas infantiles (n=5).



5 CONGRESO
Nacional
Septiembre 2021
1 CONGRESO
Internacional
DE CIENCIAS AMBIENTALES

No. de muestras	Muestra	Observación sobre matriz	As	Cd	Pb
1	Leche de vaca	Entera	< MLoD	4.02 ± 0.69	8.89 ± 3.70
2				2.30 ± 0.87	10.9 ± 4.60
3		Parcialmente descremada		4.55 ± 2.53	15.9 ± 4.40
4	Fórmula infantil, etapa inicial	---		2.31 ± 0.34	< MLoQ
5		Enriquecida con Fe		5.88 ± 0.64	
6				7.20 ± 0.49	12.1 ± 1.20
7				4.65 ± 0.97	< MLOQ
8				7.84 ± 1.65	4.22 ± 1.14
9	Fórmulas infantiles, etapas posteriores	Enriquecida con Fe		3.77 ± 0.86	< MLoQ

Otros artículos de aplicación

Guérin, et al (2011). Determination of 20 trace elements in fish and other seafood from the French market. *Food Chemistry* 127, 934-942

Leufroy , et al (2012). Use of continuous leaching method to assess the oral bioaccessibility of trace elements in seafood. *Food Chemistry* 135, 623-633

Nardi, et al (2009). The use of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for the determination of toxic and essential elements in different types of food samples. *Food Chemistry* 112, 727-732

Djedjibegovic, et al (2012). Contents of cadmium, copper, mercury and lead in fish from the Neretva river (Bosnia and Herzegovina) determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). *Food Chemistry* 131, 469-476



Otros artículos de aplicación

Ashoka, et al (2009). Comparison of digestion methods for ICP-MS determination of trace elements in fish tissues. *Analytica Chimica Acta* 653, 191-199

Ashoka, et al (2011). Distribution of trace metals in a ling (*Genypterus blacodes*) fish fillet. *Food Chemistry* 125, 402-409

Medeiros, et al (2012). Determination of inorganic trace elements in edible marine fish from Rio de Janeiro State, Brazil. *Food Control* 23, 535-541

Fuentes Especializadas de Consulta

Fuentes Especializadas de Consulta

Accreditation and Quality Assurance

<http://www.springer.com/chemistry/analytical+chemistry/journal/769>

A Focus For Analytical Chemistry In Europe, EURACHEM

<http://www.eurachem.ul.pt/>

Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos, USEPA

<http://www.epa.gov/>

Association of Official Analytical Chemists, AOAC

<http://www.aoac.org/index.htm>

Centro Nacional de Metrología, CENAM

<http://www.cenam.mx/publicaciones/>

Entidad Mexicana de Acreditación A. C., EMA

<http://www.ema.org.mx/index1024.htm>

Instituto Mexicano de Normalización y Certificación A.C., IMNC

<http://www.imnc.org.mx/espanol/home.html>

International database for certified reference materials

<https://rrr.bam.de/RRR/Navigation/EN/Reference-Materials/COMAR/Comar-database/comar-database.html>

International Organization for Standardization, ISO

<http://www.iso.org/iso/en/ISOOnline.frontpage>

International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC

http://www.iupac.org/dhtml_home.html

Journal of Analytical Atomic Spectrometry, JAAS

<https://www.rsc.org/journals-books-databases/about-journals/jaas/>

Metrologia

<http://iopscience.iop.org/0026-1394>

National Institute of Standards and Technology, NIST

<http://www.nist.gov/>

Productores de materiales de referencia

<http://www-naweb.iaea.org/nahu/nmrm/nmrm2003/prod.htm#IGI>

<http://www-naweb.iaea.org/nahu/nmrm/nmrm2003/browse.htm>

Secretaría de Economía (Catálogo de NOMs y NMXs)

<https://www.sinec.gob.mx/SINEC/Vista/Normalizacion/BusquedaNormas.xhtml>

Spectrochimica Acta, Part B, Atomic Spectroscopy

<http://www.journals.elsevier.com/spectrochimica-acta-part-b-atomic-spectroscopy/>

The Cooperation on International Traceability in Analytical Chemistry, CITAC

<http://www.citac.cc>

Trends in Analytical Chemistry

<http://www.journals.elsevier.com/trends-in-analytical-chemistry/>

Valid Analytical Measurement Programme, VAM

<http://www.vam.org.uk/>

Las mediciones analíticas se llevan a cabo para apoyar la toma de decisiones con base en la evaluación de los resultados obtenidos, por tanto, es importante determinar el resultado correcto y tener la capacidad de demostrarlo.

Bibliografía

- Adriano, D. C. (2001). *Trace elements in terrestrial environments. Biogeochemistry, bioavailability, and risk of metals.* 2a. ed. Ed. Springer, USA**
- Amalia Z. Berna, A.Z., et al (2009). Geographical origin of Sauvignon Blanc wines predicted by mass spectrometry and metal oxide based electronic nose. Review. *Analytica Chimica Acta* 648, 146–152**
- Belitz, H., et al. *Food Chemistry*, Ed. Springer, 4ª. ed.. Alemania 2009, pp 425.**
- Campbell M, Vermeir G, Dams R., Influence of Chemical Species on the Determination of Mercury in a Biological Matrix (Cod Muscle) Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 7 (1992), 617-621.**
- Centro Español de Metrología-CEM, Centro Nacional de Metrología-CENAM, Instituto Nacional de Defensa de la Competencia y de la Protección de la Propiedad Intelectual-INDECOPI (2008). *Metrología Abreviada.* 2ª. ed., Euramet, RU-Dinamarca**
- Eurachem-CENAM. *Métodos analíticos adecuados a su propósito. Guía de laboratorios para la validación de métodos y temas relacionados.* México, 2005**
- Eurachem (1998). *The fitness for purpose of analytical methods, A laboratory guide to method validation and related topics. Guide*, EUA**
- Zhao, F.J. et al. (2010). Arsenic as a Food Chain Contaminant: Mechanisms of Plant Uptake and Metabolism and Mitigation Strategies. *Annu. Rev. Plant Biol.* 61, 535-559**

Gehle, K., et al. *La toxicidad del arsénico. Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR). Estudios de Caso en Medicina Ambiental (CSEM), EUA, 2009*

http://www.atsdr.cdc.gov/es/csem/arsenic/docs/Arsenic_CSEM_Spanish.pdf

Jiménez, B. (2004). *La contaminación ambiental en México*, Ed. Limusa, México

Kelly, S., et al (2005). Tracing the geographical origin of food: The application of multi-element and multi-isotope analysis. *Trends in Food Science & Technology* 16, 555–567

Kingston, H.M. et al. *Microwave-enhanced chemistry. Fundamentals, sample preparation and applications*. Ed. American Chemical Society, USA, 1997

Martinez, I., et al (2003). Destructive and non-destructive analytical techniques for authentication and composition analyses of foodstuffs. *Trends in Food Science & Technology* 14, 489–498

Rodríguez, M. (2001). *Evaluación de metodologías analíticas para la determinación de arsénico en muestras sólidas ambientales*. Tesis de Maestría en Ciencias Químicas, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México

Rodríguez S., M.T.J. (2007). *Geoquímica de metales pesados en suelos superficiales*. Unidad Teórica B. Instituto de Geofísica, Posgrado en Ciencias de la Tierra, UNAM

Rodríguez, S., M.T.J. (2010). *Distribución espacial de metales pesados en suelos superficiales de la Cd. de México. Uso de relaciones isotópicas de Pb como trazadores de fuentes de contaminación en zonas urbanas*. Tesis de Doctorado en Ciencias. Instituto de Geofísica, Posgrado en Ciencias de la Tierra, UNAM, México

Ruzik, L. (2012). Speciation of challenging elements in food by atomic spectrometry. *Talanta* 93, 18– 31

Selinus, O., et al. (2005). *Medical geology. Impacts of the natural environment on public health*. Ed. Elsevier, Inc. USA

Vandecasteele, C. et al. *Modern methods for trace element determination*. Ed. John Wiley & Sons, Ltd., England, 1993



5 CONGRESO
Nacional
Septiembre 2021
1 CONGRESO
Internacional
DE CIENCIAS AMBIENTALES

GRACIAS