

MEDICIÓN DE CADMIO Y PLOMO EN POLIPROPILENO EMPLEANDO EL PATRÓN NACIONAL DE DILUCIÓN ISOTÓPICA

Edith Valle Moya, María del Rocío Arvizu Torres, Adrian Reyes del Valle
Centro Nacional de Metrología, Metrología de Materiales Metálicos.
km 4,5 carretera a los Cués, Mpio. El Marqués Querétaro
Teléfono: (42) 11-05-00 Ext. 3902, 3910, y 3924; Fax: (42) 11-05-69
evalle@cenam.mx, marvizu@cenam.mx, areyes@cenam.mx

RESUMEN

En este trabajo se presenta el desarrollo e implementación de este método en el CENAM, para la medición de los metales cadmio (Cd) y plomo (Pb) en polipropileno con el Patrón Nacional de Dilución Isotópica, se describe la evaluación de las fuentes de incertidumbre involucradas en la medición, identificando las fuentes más significativas y su control durante la medición, con la finalidad de alcanzar la más alta calidad metrológica y nivel de incertidumbre acordes a un método primario.

1. INTRODUCCIÓN

El método de medición analítica de dilución isotópica empleando espectrometría de masas, es considerado por el CCQM (Comité Consultivo de Cantidad de Sustancia - Metrología en Química) del BIPM, como un método potencialmente primario para reproducir la unidad de cantidad de sustancia (mol) [1, 2].

En muchos países se han establecido regulaciones sobre los residuos, sustancias y el uso de energía de productos electrotécnicos. El uso de ciertas sustancias como: plomo (Pb), mercurio (Hg), cadmio (Cd), cromo hexavalente (Cr (VI)), y algunos tipos de brominados retardantes a la flama (como difenilpolibrominado PBB, éter difenilpolibrominado PBDE) son regulados actualmente en productos electrotécnicos. En 2002, las directivas europeas preocupadas por el medio ambiente implementaron la Restricción de Sustancias Peligrosas por sus siglas en inglés RoHS (Restriction of Hazardous Substances), con la finalidad de que los productos eléctrico y electrónicos sean construidos de tal forma que no contengan sustancias peligrosas y con ello evitar el incremento de la contaminación en los compartimentos ambientales, ya sea durante su utilización, al final de su vida útil o durante su reciclado. En julio del 2006, se establecieron los límites máximos permisibles de $w \leq 0.1$ % para Pb, Hg, Cr (VI), PBB y PBDE y $w \leq 0.01$ % para Cd [3]. A nivel nacional, actualmente no se regula de manera eficiente el uso de plásticos en electrodomésticos, la Asociación de Normalización y Certificación, ANCE, ha dado los primeros pasos para implementar requisitos en las Normas Mexicanas emitidas por su Organismo de

Normalización, como la NMX-J-521/1-ANCE-2005, que considera requisitos para la evaluación de propiedades mecánicas, térmicas y de formación de caminos conductores; sin embargo aun es prioritario actualizar la regulación oficial NOM-003-SCFI-2000 que establece las especificaciones de los productos empleados en los aparatos y equipos eléctricos[4].

CENAM, preocupado por la regulación internacional, que genera necesidades en este campo en México, ha desarrollado la medición de Cd y Pb en polipropileno con la finalidad de certificar materiales de referencia de este tipo, por lo que es importante demostrar capacidad de medición a nivel internacional en la medición de metales tóxicos en productos eléctricos y electrónicos, a través del CCQM del BIPM al participar en la comparación piloto CCQM P106 de Cd, Cr, Hg, Pb en polipropileno.

El procedimiento analítico de medición desarrollado para la medición de Cd y Pb en polipropileno, incluye una preparación empleando digestión ácida en sistema cerrado de reacción acelerada por microondas y la medición con dilución isotópica y espectrometría de masas de sector magnético con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (DI-ICP-SFMS), con igualación de relación isotópica [5, 6], empleando los isótopos de referencia ^{111}Cd y ^{208}Pb . Las relaciones isotópicas medidas para Cd fueron $^{111}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$, $^{111}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$, $^{111}\text{Cd}/^{113}\text{Cd}$, $^{111}\text{Cd}/^{114}\text{Cd}$, para Pb fueron $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ y $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$. Los resultados obtenidos en la comparación CCQM P106 presentaron resultados satisfactorios con una incertidumbre relativa de (1 a 2) %, demostrando capacidad de medición de Cd y Pb en polipropileno.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Dilución isotópica

El método de dilución isotópica tiene el propósito de medir el contenido de cantidad de sustancia k (B, x), de un elemento químico (B) en una muestra (x) a niveles de contenido de cantidad de sustancia de nmol/g [7, 8].

Su principio de medición está basado en la medición de la relación isotópica (R_b) de dos isótopos A y B del elemento químico B, contenidos en una mezcla b de dos disoluciones. La primera de ellas es la muestra (x) y contiene una cantidad desconocida del elemento químico B a medir con isótopos de abundancia isotópica natural (Ab^A_x , Ab^B_x); la segunda, llamada disolución isotópica (y), con abundancia (Ab^A_y , Ab^B_y), contiene una cantidad conocida del elemento químico B, con el isótopo enriquecido (A_y), llamado isótopo de referencia [9,10].

La relación isotópica R_b de un elemento B en la mezcla b, se expresa como la relación de las abundancias del par de isótopos A y B seleccionados [10,11], en la ecuación 1 se presenta el modelo matemático para determinar R_b .

$$R_b = \left[\frac{Ab^A_x X + Ab^A_y Y}{Ab^B_x X + Ab^B_y Y} \right] \quad (1)$$

Existen los factores de discriminación de masa (K), que son necesarios por el efecto de sesgo de masa y que los cuales son debido a la desviación de los iones más ligeros durante su trayectoria desde el plasma hasta el detector y que es causada por las variaciones del sistema de medición con respecto al tiempo y a la composición isotópica para los elementos B, que varían con su composición isotópica con su naturaleza. [11,12]. A partir de la ecuación 1, y considerando la aplicación del método de dilución isotópica en dos etapas [7, 9], los factores de corrección de sesgo de masa (K), así como las magnitudes de masa de muestra, de la disolución de referencia primaria que contiene el elemento puro y de la disolución isotópica, se obtiene el modelo matemático de la ecuación 2, que define el modelo matemático para el método de dilución isotópica en dos etapas ó llamado también doble dilución isotópica [8,11].

$$k_{(B,x)} = k_{(B,z)} \cdot \left[\frac{m_z m_{yx}}{m_x m_{yz}} \right] \cdot \left[\frac{(K_y R_y - K_{bz} R_{bz}) (K_{bz} R_{bz} - K_z R_z)}{(K_{bx} R_{bx} - K_x R_x) (K_y R_y - K_{bz} R_{bz})} \right] \dots \frac{\sum_{i=1}^n R_{xi}}{\sum_{i=1}^n R_{zi}} \quad (2)$$

donde:

- $k_{(B,x)}$ Contenido de cantidad de sustancia del elemento B en la muestra x
- $k_{(B,z)}$ Contenido de cantidad de sustancia del elemento B en el material de referencia primario z
- m_{yx} Masa del isótopo enriquecido adicionada a la mezcla R_{bx}
- m_x Masa de la muestra x en la mezcla R_b
- m_z Masa del material de referencia primario z en la mezcla R_{bz}
- m_{yz} Masa del isótopo de referencia adicionada a la mezcla R_{bz}
- R_y Relación isotópica en el isótopo de referencia
- K_y Factor de corrección de sesgo de masa del isótopo de referencia
- R_{bz} Relación isotópica en la mezcla R_{bz} (material de referencia primario z más isótopo de referencia y)
- K_{bz} Factor de corrección de sesgo de masa de la mezcla R_{bz}
- R_{bx} Relación isotópica en la mezcla R_{bx} (muestra x más isótopo de referencia y)
- K_{bx} Factor de corrección de sesgo de masa de la mezcla R_{bx}
- R_x Relación isotópica en la muestra x
- K_x Factor de corrección de sesgo de masa para R_x , en la muestra x
- R_z Relación isotópica del material de referencia primario z
- K_z Factor de corrección de sesgo de masa para R_z del material de referencia primario z
- $\sum K_{xi} R_{xi}$ Sumatoria de todas las relaciones isotópicas R en la muestra multiplicadas por su correspondiente factor de corrección de sesgo de masa K
- $\sum K_{zi} R_{zi}$ Sumatoria de todas las relaciones isotópicas R en el material de referencia primario multiplicadas por su correspondiente factor de corrección de sesgo de masa K

2.2 Método de dilución isotópica en dos etapas, con igualación exacta de la relación isotópica

El método de dilución isotópica en dos etapas, con igualación exacta de la relación isotópica descrito por Henrion [5], requiere que se iguale la relación isotópica de la mezcla b_x (que contiene la muestra e isótopo de referencia), a la mezcla b_z (que contiene el material de referencia primario y el isótopo de referencia). Por lo tanto las relaciones isotópicas en las mezclas serán iguales $R_{bx} = R_{bz}$, y la respuesta de sus intensidades en el instrumento durante la medición también deberán ser iguales [5,6].

En este método, la exactitud del resultado de la medición, va a depender de la relación isotópica seleccionada en la muestra R_{bx} (ver sección 3.3), de

la masa atómica del elemento, así como del grado de la igualación de las relaciones isotópicas en el par de mezclas [5]. En la práctica es imposible obtener una igualación exacta de la relación isotópica $R_{bx} = R_{bz}$ en los pares de mezclas, debido a la preparación gravimétrica de las mezclas, las propiedades del mensurando, así como de la sensibilidad instrumental que provoca cambios menores en la relación [5, 6], por lo cual se debe de considerar obtener la mejor igualación, para lograr que el efecto de sesgo de masa no sea considerable; así de acuerdo a lo encontrado por L.G. Mackay [5] para un elemento con una masa atómica intermedia como el estaño ^{117}Sn (117 g/mol), una diferencia del 5 % entre R_{bx} y R_{bz} , en conjunto con un sesgo de masa del orden de 0.010 %, proporcionará un cambio en el valor del mensurando de aproximadamente 0.2 %.

El proceso de igualación de la relación isotópica ha sido aplicado para minimizar los efectos del sesgo de masa (K) asociados con la medición de las relaciones isotópicas, cuando las dos relaciones isotópicas son casi iguales, este efecto es insignificante. Por lo anterior, el modelo matemático (ecuación 3) que rige el método de dilución isotópica en dos etapas, con igualación exacta de la relación isotópica, elimina los factores de corrección de sesgo de masa.

$$k_{(B,x)} = k_{(B,z)} \cdot \left[\frac{m_z m_{yx}}{m_x m_{yz}} \right] \cdot \left[\frac{(R_y - R_{bx})(R_{bz} - R_z)}{(R_{bx} - R_x)(R_y - R_{bz})} \right] \cdot \frac{\sum R_{xi}}{\sum R_{zi}} \quad (3)$$

Cuando la abundancia de los isótopos naturales de un elemento B, no varían con su naturaleza, matemáticamente la sumatoria de todas las relaciones isotópicas en la muestra es igual a la sumatoria de todas las relaciones isotópicas en el material de referencia primario $\sum R_{xi} = \sum R_{zi}$, por lo tanto $\sum R_{xi} / \sum R_{zi}$ de la ecuación (5) es igual a la unidad y se deben de remover los últimos términos de la ecuación. De la ecuación 3 obtenemos la ecuación 4 [11], ver figura 1.

$$k_{(B,x)} = k_{(B,z)} \cdot \left[\frac{m_z m_{yx}}{m_x m_{yz}} \right] \cdot \left[\frac{(R_y - R_{bx})(R_{bz} - R_z)}{(R_{bx} - R_x)(R_y - R_{bz})} \right] \quad (4)$$

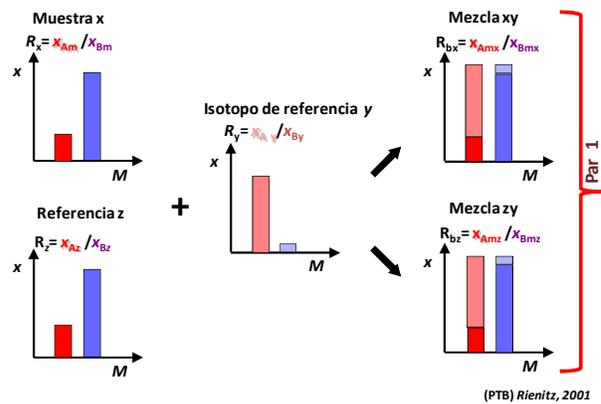


Fig. 1 Esquema que muestra el proceso de preparación de un par de mezclas, donde $R_{bx} = R_{bz}$ deben ser similares para aplicar el método DI-ICP-SFMS con igualación de relación isotópica [13].

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental para la medición de Pb y Cd en polipropileno se inició con la preparación de muestras, en donde se desarrolló el método de digestión de la muestra ácida en sistema cerrado, de reacción acelerada por microondas, posteriormente se realizó la optimización de los métodos instrumentales, que involucró la evaluación de interferencias espectrales, la estabilidad instrumental, la selección del par isotópico a emplear y los parámetros instrumentales óptimos para la medición de ambos elementos, Cd y Pb. Finalmente se diseñó el experimento para la realización de las mediciones de relación isotópica en el instrumento.

3.1 Reactivos, isótopos, materiales de referencia e instrumentación.

Reactivos: Ácido nítrico grado reactivo, marca Fermont, ácido nítrico grado alta pureza. marca J.T.Backer, peróxido de hidrógeno, marca J.T.Backer.

Materiales de referencia certificados (MRC): SRM-981 material de referencia (primario) certificado en composición isotópica natural de plomo, NIST, EUA; SRM-982, material de referencia certificado en relaciones isotópicas de referencia de plomo, para mezclas, NIST, EUA; SRM-3128, material de referencia (control) certificado de plomo con (1000.2 ± 0.032) mg/g de Pb; NIST, EUA; DMR-85d, material de referencia certificado (primario) de cadmio, CENAM, mex., con (980.8 ± 7.0) mg/kg de Cd; SRM-3108, material de referencia certificado

(control) de cadmio, con (1000.261 ± 0.032) mg/g de Cd. NIST, EUA.

Isótopos de referencia: Para cadmio se empleó el isótopo de referencia ^{111}Cd (96.5 %), adquirido en Oak Ridge National Laboratory, EUA. SRM-991, material de referencia certificado de plomo de referencia ^{206}Pb (99.979 %), con un contenido de Pb de $(0.322\ 61 \pm 0.000\ 32)$ $\mu\text{mol/g}$, adquirido en NIST, USA.

Instrumentos: Balanza electrónica, marca Mettler Toledo, modelo AX-205, alcance máximo de 220 g y resolución de 0.01 mg, espectrómetro de masas de sector magnético con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-SFMS) [14], ELEMENT 1 (Finnigan MAT, Bremen Alemania), este instrumento cuenta con tres resoluciones (m/Am= 300, 3000 y 8000). Para la introducción de muestra se empleó un micronebulizador de teflón PFA de 100 $\mu\text{L}/\text{min}$, y una cámara de nebulización de cuarzo tipo-Scott. Sistema de reacción acelerada por microondas (MW), con vasos de baja presión, CEM, modelo Mars x.

La preparación de las muestras se realizó dentro de un sistema de cuarto limpio híbrido con filtros HEPA clase 5/7 (VECO). El agua utilizada para la preparación de todas las disoluciones, fue doblemente subdestilada y fue obtenida a partir del sistema de purificación de dos subdestiladores de cuarzo en serie, en una área limpia con filtro HEPA clase 5 (VECO) [15].

3.2 Método de digestión de las muestras.

El método de digestión ácida del polipropileno en sistema de reacción acelerada por microondas (MW), se desarrolló probando diferentes variables como: cantidad de muestra a digerir, cantidad de ácidos empleados en la digestión, rampa de temperatura. En la tabla 1 se presenta un resumen del método de digestión óptimo empleado para la digestión de las muestras de polipropileno.

Una primera digestión facilitó hacer mediciones preliminares para conocer la fracción de masa de Cd y Pb aproximada en la muestra del polipropileno, de esta manera se realizó un cálculo previo para la preparación de los pares de mezclas.

Tabla 1. Método de digestión ácida por MW empleado para la muestra de polipropileno, a una potencia máx. 1200 W y potencia al 100 %.

Etapa	Tiempo de rampa (min)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Tiempo de permanencia (min)	Presión (kPa)
1	10	125	5	2414
2	10	150	15	2414
3	10	180	30	2414
4	10	210	45	2414

3.3 Preparación de pares de mezclas para obtener R_{bxi} en muestras y R_{bzi} en el material de referencia primario.

La relación isotópica R_b óptima está en función del factor de amplificación del error $E(R)$, que permita obtener la menor incertidumbre, las cuales fueron calculadas de acuerdo a lo descrito por Arvizu R. et al. 2006 [8], la selección de la R_b , se basó en el compromiso de emplear una mínima cantidad de isótopo sin incrementar significativamente el valor del $E(R)$.

Se realizó la preparación gravimétrica de 6 pares de mezclas con las muestras de polipropileno y las disoluciones primarias de Cd y Pb (puros) R_{bx} y R_{bz} [16]. Para la preparación de las mezclas R_{bx} de la muestra (x) y R_{bz} del material de referencia primario (z), se empleó una masa de aproximadamente 0.1 g de muestra (x), y 1 g de una disolución multielemental de Cd y Pb (z), preparada a partir del DMR-85d y el SRM-981, con una fracción de masa de 3.8 mg/kg y 46.9 mg/kg respectivamente, y se les adicionó, tanto a muestras como a material de referencia primarios, una cantidad de masa de 0.5 g de la disolución isotópica de referencia de ^{111}Cd con una fracción de masa de 0.5 mg/kg y 4 g de la disolución isotópica de referencia de ^{206}Pb con una fracción de masa de 3.7 mg/kg, ver figura 2.

Debido a que no se contaba con un material de referencia certificado de matriz natural de polipropileno para ser empleado como MRC de control, se preparó una disolución sintética de Cd y Pb a partir de los materiales de referencia SRM-3108 y SRM-3128 respectivamente. De esta disolución multielemental, se prepararon cuatro pares de mezclas R_{bx} y R_{bz} , se empleó una masa de aproximadamente 1 g de la disolución sintética (x, muestra con 8.6 mg/kg de Cd y 59.4 mg/kg de Pb) y 1 g de una disolución multielemental de Cd y Pb (z,

referencia con una fracción de masa de 3.8 mg/kg para Cd y 46.9 mg/kg de Pb, preparada a partir del DMR-85d y el SRM-981; a éstas se les adicionó la misma cantidad de masa de las disoluciones de los

isótopos de referencia de ^{111}Cd y ^{206}Pb empleados para la preparación de las mezclas de la muestra de polipropileno.

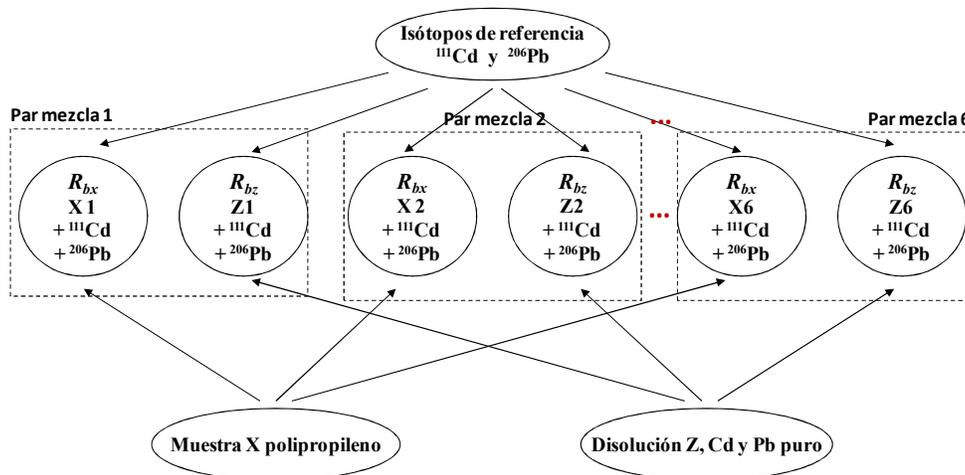


Fig. 2 Esquema que muestra el proceso de preparación de pares de mezclas, donde $R_{bxy} \approx R_{bzy}$ son muy similares [16].

A cada par de mezclas preparadas, tanto para muestras, como para MRC de control, se les adicionó 10 mL de HNO_3 y 2 mL de H_2O_2 , a todos los pares de mezclas, se sometieron a un proceso de digestión en sistema de reacción acelerada por microondas, empleando las condiciones descritas el método de digestión de la tabla 1. Las mezclas preparadas alcanzaron su equilibrio isotópico durante el proceso de digestión ácida por MW.

3.4 Evaluación de interferencias

Para evaluar las interferencias en el ICP-SFMS para la medición de Cd y Pb, se hizo un barrido con base a las posibles interferencias poliatómicas e isobáricas que podrían estar presentes en los diferentes isótopos para la medición de Cd y Pb en la muestra. En la tabla 2 y 3 se presentan las interferencias revisadas para los cinco isótopos de Cd utilizados en la medición de Cd y para los dos isótopos de Pb utilizados en la medición de Pb.

3.5 Optimización instrumental

En la optimización del ICP-SFMS para la medición de Cd, se empleó una disolución de 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de Cd, preparada a partir de diluciones seriales del DMR-85d, que es una disolución con Cd puro. Se hicieron mediciones de las diferentes relaciones isotópicas: $R_z(^{111}\text{Cd}/^{110}\text{Cd})$, $R_z(^{111}\text{Cd}/^{112}\text{Cd})$, $R_z(^{111}\text{Cd}/^{113}\text{Cd})$ y

$R_z(^{111}\text{Cd}/^{114}\text{Cd})$. Se obtuvieron los parámetros instrumentales óptimos para la medición de los isótopos de Cd (Tabla 4), verificando su relación isotópica natural medida y comparándola con la publicada por la IUPAC [17].

Así mismo, en la optimización para la medición de Pb, se empleó una disolución de 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de Pb, preparada a partir de diluciones seriales del SRM-982, disolución con Pb puro. Se hicieron mediciones de las diferentes relaciones isotópicas: $R_z(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})$, $R_z(^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})$ y $R_z(^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb})$, obteniéndose los parámetros instrumentales óptimos para la medición de los isótopos de Pb (Tabla 4), verificando su relación isotópica medida y comparándola con la publicada en el certificado del SRM-982.

Tabla 2. Interferencias analizadas para diferentes isótopos de Pb

Isótopos de plomo			
^{204}Pb	^{206}Pb	^{207}Pb	^{208}Pb
$^{164}\text{Er } ^{40}\text{Ar}$	$^{166}\text{Er } ^{40}\text{Ar}$	$^{167}\text{Er } ^{40}\text{Ar}$	$^{168}\text{Er } ^{40}\text{Ar}$
$^{188}\text{Os } ^{16}\text{O}$	$^{170}\text{Yb } ^{36}\text{Ar}$	$^{171}\text{Yb } ^{36}\text{Ar}$	$^{168}\text{Yb } ^{40}\text{Ar}$
^{204}Hg	$^{190}\text{Os } ^{16}\text{O}$	$^{191}\text{Ir } ^{16}\text{O}$	$^{192}\text{Pt } ^{16}\text{O}$
			$^{192}\text{Os } ^{16}\text{O}$

Tabla 3. Interferencias analizadas para cinco isótopos de Cd

Isotopos de cadmio				
¹¹⁰ Cd	¹¹¹ Cd	¹¹² Cd	¹¹³ Cd	¹¹⁴ Cd
⁷⁰ Ge ⁴⁰ Ar	⁷³ Ge ³⁸ Ar	⁷⁴ Ge ³⁸ Ar	⁷⁵ As ³⁸ Ar	⁷⁶ Se ³⁸ Ar
⁷⁰ Zn ⁴⁰ Ar	⁷¹ Ga ⁴⁰ Ar	⁷² Ge ⁴⁰ Ar	⁷³ Ge ⁴⁰ Ar	⁷⁴ Ge ⁴⁰ Ar
⁷⁴ Ge ³⁶ Ar	⁷³ Ge ³⁸ Ar	⁷⁶ Ge ³⁶ Ar	⁷⁷ Se ³⁶ Ar	⁷⁶ Ge ³⁸ Ar
⁷⁴ Se ³⁶ Ar	⁹⁵ Mo ¹⁶ O	⁹⁶ Mo ¹⁶ O	⁹⁷ Mo ¹⁶ O	⁷⁸ Se ³⁶ Ar
⁹⁴ Mo ¹⁶ O	⁷⁴ Ge ³⁷ Cl	⁹⁶ Zr ¹⁶ O	⁹⁵ Mo ¹⁸ O	⁷⁴ Se ⁴⁰ Ar
⁹⁴ Zr ¹⁶ O	⁷⁶ Ge ³⁵ Cl	⁹⁴ Mo ¹⁸ O	⁷⁶ Se ³⁷ Cl	⁹⁸ Mo ¹⁶ O
⁹² Zr ¹⁸ O	⁷⁴ Se ³⁷ Cl	¹¹² Sn	⁷⁸ Se ³⁵ Cl	¹¹⁴ Sn
Pd	⁷⁶ Se ³⁵ Cl	⁹⁴ Zr ¹⁸ O	⁷⁶ Ge ³⁷ Cl	⁹⁶ Mo ¹⁸ O
⁹³ Nb ¹⁷ O		⁷⁵ As ³⁷ Cl		
⁹² Mo ¹⁸ O		⁷⁷ Se ³⁵ Cl		

Tabla 4. Condiciones instrumentales para la medición de Cd y Pb.

Parámetro	Valor
Resolución	300
Potencia de la radiofrecuencia /w	1200
Flujo de gas de muestra/Lmin ⁻¹	0.689 (Cd)/ 0.698 (Pb)
Flujo de gas de enfriamiento/Lmin ⁻¹	15
Flujo del gas auxiliar/Lmin ⁻¹	0.69
Ancho de ventana (%) /ventana de integración	100/80
Número de picos por muestra	60
Corridas/pases	30/1
Tiempo muerto (ns)	25

3.6 Secuencia de medición instrumental

3.6.1 Medición de cadmio y plomo

La secuencia de medición de las mezclas empleadas para la medición de Cd se realiza de manera que las mezclas R_{bx} y R_{bz} sean medidas seis veces alternadamente, esto se repite hasta realizar la medición de todas las muestras [13]. En la tabla 5 se presenta un bloque de la secuencia de medición de Cd, con el par de las mezclas R_{bx} y R_{bz} y que

están identificadas como CCQM-P106-X6 y DMR-85d-Z1 respectivamente, R_i indica el número de réplicas ($n = 6$ para cada bloque).

Tabla 5. Secuencia de medición de un bloque para un par de mezclas R_{bx} y R_{bz} para Cd y Pb.

Secuencia	Identificación Cd	Identificación Pb
1	CCQM-P106-X6-R1	SRM-982-R1
2	DMR-85d-Z1-R1	CCQM-P106-X1-R1
3	CCQM-P106-X6-R2	SRM-981-Z6-1-R1
4	DMR-85d-Z1-R2	CCQM-P106-X1-R2
5	CCQM-P106-X6-R3	SRM-981-Z6-1-R2
6	DMR-85d-Z1-R3	CCQM-P106-X1-R3
7	DMR-85d-Z1-R4	SRM-981-Z6-1-R3
8	CCQM-P106-X6-R4	SRM-981-Z6-1-R4
9	DMR-85d-Z1-R5	CCQM-P106-X1-R4
10	CCQM-P106-X6-R5	SRM-981-Z6-1-R5
11	DMR-85d-Z1-R6	CCQM-P106-X1-R5
12	CCQM-P106-X6-R6	SRM-981-Z6-1-R6
13	-	CCQM-P106-X1-R6
14	-	SRM-982-R2

Debido a que el Pb es un elemento cuya abundancia isotópica es variable en su estado natural, es necesario aplicar el factor de corrección de sesgo de masa K_{bi} , de acuerdo con la ecuación 2, para ello se realizó la medición del SRM-982 en cada bloque de los pares de mezclas, para determinar el factor de corrección del sesgo de masa para la corrección de las relaciones isotópicas R_{bx} y R_{bz} . La medición del SRM-981 como referencia primaria certificada, tanto en contenido de sustancia, como en abundancia isotópica natural, en cada bloque de los pares de mezclas se realizó con la finalidad de determinar el factor de sesgo de masa (K_x) para la corrección de las relaciones isotópicas naturales en la muestra para el plomo.

De la misma manera que se midieron las muestras de polipropileno, se midieron las cuatro muestras del material de referencia empleado como control. La corrección aplicada a R_{bx} , de la muestra se realizó empleando la ecuación 5[8].

$$R_b = K_{xi} - \left[n_i * \left(\frac{K_{xi} - K_{xj}}{n} \right) * R_{bexp} \right] \quad (5)$$

Donde, n_i es el orden de la lectura realizada en la muestra, K_{xi} y K_{xj} son los factores de sesgo de masa debida a discriminación de masa obtenidos de la medición experimental del SRM-982 antes y

después de un bloque seleccionado de muestras (tabla 5).

3.7 Cálculo de la determinación de Cd y Pb en polipropileno.

Escribiendo la ecuación 4, en términos de la magnitud de fracción de masa (g/g) e incluyendo los factores de corrección por empuje de aire para los valores de masa [13], se obtiene la ecuación 6 y que fue empleada para determinar el valor de Cd en la muestra.

$$w_{(Cd,x)} = w_{(Cd,z)} \cdot \frac{[b_z m_z \cdot b_y m_{yx}]}{[b_x m_x \cdot b_y m_{yz}]} \cdot \frac{[(R_y - R_{bx})(R_{bz} - R_z)]}{[(R_{bx} - R_x)(R_y - R_{bz})]} \quad (6)$$

donde,

- $w_{(Cd,x)}$ Fracción de masa de Cd en la muestra
- $w_{(Cd,z)}$ Fracción de masa de Cd en el material DMR-85d
- b_z Factor de corrección por empuje de aire para la masa del material de referencia primario en la mezcla R_{bz}
- b_x Factor de corrección por empuje de aire para la masa de la muestra en la mezcla R_{bx}
- b_y Factor de corrección por empuje de aire para la masa de la disolución del isótopo en las mezclas R_{bx} y R_{bz}

Para el Pb, la ecuación (2) se utilizó y se expresó en términos de fracción de masa, incluyendo los factores de corrección por empuje de aire para los valores de masa, obteniéndose la ecuación (7), que se empleó para cuantificar la fracción de masa de Pb en las muestra de polipropileno.

$$w_{(Pb,x)} = w_{(Pb,z)} \cdot \frac{[b_z m_z \cdot b_y m_{yx}]}{[b_x m_x \cdot b_y m_{yz}]} \cdot \frac{[(R_y - K_{bx} R_{bx})(K_{bz} R_{bz} - R_z)]}{[(K_{bx} R_{bx} - K_x R_x)(R_y - K_{bz} R_{bz})]} \dots \left[\frac{\sum (K_{xi} \cdot R_{xi})}{\sum (K_{zi} \cdot R_{zi})} \right] \quad (7)$$

donde,

- $w_{(Pb,x)}$ Fracción de masa de Pb en la muestra
- $w_{(Pb,z)}$ Fracción de masa de Pb en el material SRM-981

La evaluación de la incertidumbre se realizó de acuerdo a la Guía ISO-GUM [18] y a la Guía EURACHEM-CITAC [10], empleando el método numérico aproximado de diferenciación adecuado,

mientras las incertidumbres de las magnitudes involucradas sean relativamente pequeñas.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Relaciones isotópicas de las mezclas R_{bx} y R_{bz} para Cd y Pb.

Se realizaron los gráficos de relaciones isotópicas de R_b con respecto al E(R) las cuales fueron elaboradas de acuerdo a lo descrito por Arvizu R. et al. (2006) [8], tanto para Cd como para Pb. En la tabla 6 se presentan las R_b que fueron seleccionadas como óptimas con un valor E(R) adecuado, para la preparación gravimétrica de los pares de mezclas para la medición de Cd y Pb.

4.2 Resultados de evaluación de interferencias.

Como resultado de la evaluación de interferencias, se concluyó que el Cd sólo presenta la interferencia isobárica de estaño (Sn), por lo tanto se corrigieron los isótopos de ^{112}Cd y ^{114}Cd , por las interferencias de ^{112}Sn y ^{114}Sn respectivamente. Para Pb, se corrigió la interferencia isobárica de ^{204}Hg , para el isótopo ^{204}Pb , aunque éste no se considero para la medición de $w(\text{Pb})$ por su baja sensibilidad, sin embargo, es necesario realizar su medición para la corrección de R_x debido a que el plomo es un elemento que su composición isotópica es variable con su estado natural.

Tabla 6. Error de amplificación para cada R_b seleccionada en la medición de Cd y Pb.

Relación isotópica	R_b seleccionado	Factor E(R) calculado
$R_{b(^{111}\text{Cd}/^{110}\text{Cd})}$	4.6	1.3
$R_{b(^{111}\text{Cd}/^{112}\text{Cd})}$	2.0	1.4
$R_{b(^{111}\text{Cd}/^{113}\text{Cd})}$	4.6	1.3
$R_{b(^{111}\text{Cd}/^{114}\text{Cd})}$	2.0	1.3
$R_{b(^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})}$	2.5	1.8
$R_{b(^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb})}$	1.0	1.9

4.3 Resultados de la optimización instrumental

4.3.1. Optimización instrumental para la medición de Cd.

En la optimización instrumental para Cd, se obtuvieron los resultados de la tabla 7, para ello se

realizaron un total de 30 mediciones distribuidas en 30 pases por 1 runes.

Tabla 7. Resultados de optimización para R_z , empleando la disolución DMR-85d de Cd.

Relación isotópica, R_z	Valor IUPAC R_z	Valor medido de R_z	Sesgo (%)
$^{111}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$	1.025	1.014	1.1
$^{111}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$	0.531	0.535	-0.8
$^{111}\text{Cd}/^{113}\text{Cd}$	1.047	1.071	-2.3
$^{111}\text{Cd}/^{114}\text{Cd}$	0.446	0.463	-3.9
$^{110}\text{Cd}/^{114}\text{Cd}$	0.435	0.457	-5.1

El sesgo obtenido para la relación isotópica $R_x(^{111}\text{Cd}/^{110}\text{Cd})$ y $R_x(^{111}\text{Cd}/^{112}\text{Cd})$ es de aproximadamente el 1 % comparada con el valor de la IUPAC, el cual fue aceptable. El sesgo obtenido para las relaciones isotópicas $R_x(^{111}\text{Cd}/^{113}\text{Cd})$ y $R_x(^{111}\text{Cd}/^{114}\text{Cd})$ es de aproximadamente el 2 % y 4 % respectivamente comparada con el valor de la IUPAC. Se realizó la medición para Cd con las condiciones instrumentales óptimas de la tabla 4, debido a que con estas se obtuvo mejor definición del pico para cada uno de los isótopos de Cd y de estabilidad de sus señales, en el intervalo de trabajo con una intensidad de (100 000 - 600 000) cps.

4.3.2. Optimización instrumental para la medición de Pb

Para la optimización de Pb, se realizaron un total de 30 mediciones distribuidas en 30 pases por 1 runes. Los resultados de la medición de abundancias isotópicas para los isótopos de Pb en la disolución de Pb SRM-982, se presentan en la tabla 8.

Tabla 8. Resultados de optimización para R_{bz} , empleando la disolución SRM-982 de Pb.

Relación isotópica, R_{bz}	Valor certificado R_{bz}	Valor medido de R_{bz}	Sesgo (%)
$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	0.467	0.466	0.32
$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	1.0002	1.006	0.56

El sesgo para las relaciones isotópicas de interés medidas es menor del 1 %, comparadas con los valores certificados, el cual fue aceptable. Con las

condiciones instrumentales de la tabla 4, se obtuvo la mejor definición del pico para cada uno de los isótopos de Pb, así como la mejor estabilidad de sus señales, en el intervalo de trabajo con una intensidad de (500 000 - 700 000) cps.

4.4 Medición de Pb y Cd en la muestra de polipropileno y material de referencia certificado de control.

4.4.1 Medición de Cd.

En la tabla 9 y en la figura 3 se presentan los valores promedio de la medición de $w(\text{Cd})$ en mg/kg obtenidos para cada una de las relaciones isotópicas del Cd en la muestra de polipropileno.

Tabla 9. Resultados de $w(\text{Cd})$ para cada una de las relaciones isotópicas R_{bx} en polipropileno.

Muestra	$w(^{111}\text{Cd}/^{110}\text{Cd})$	$w(^{111}\text{Cd}/^{112}\text{Cd})$	$w(^{111}\text{Cd}/^{113}\text{Cd})$	$w(^{111}\text{Cd}/^{114}\text{Cd})$
promedio $w(\text{Cd})$	36.16	36.24	36.24	36.24
$U_{(w(\text{Cd}))}$	0.36	0.44	0.30	0.34

En la figura 3, se observa variación para la muestra 2, debido a que durante la medición de esta muestra se obtuvo una intensidad muy alta de Sn por contaminación durante la medición instrumental, lo cual afectó directamente la medición de las intensidades del cadmio para ^{112}Cd y ^{114}Cd , por lo tanto se afectaron las relaciones isotópicas R_b para $^{111}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$ y $^{111}\text{Cd}/^{114}\text{Cd}$. Estos dos valores no se consideraron para obtener el valor de la fracción masa promedio de la medición del Cd para estas dos las relaciones isotópicas R_b .

En la tabla 10 se presentan los resultados del valor del material de referencia certificado empleado como control en la medición de Cd.

Tabla 10. Resultados de $w(\text{Cd})$ para las relaciones isotópicas R_{bx} de Cd en el MRC de control SRM-3108.

SMR-3108	$w(^{111}\text{Cd}/^{110}\text{Cd})$	$w(^{111}\text{Cd}/^{112}\text{Cd})$	$w(^{111}\text{Cd}/^{113}\text{Cd})$	$w(^{111}\text{Cd}/^{114}\text{Cd})$
Promedio $w(\text{Cd})$, mg/kg	8.609	8.62	8.618	8.618
$U_{(w(\text{Cd}))}$	0.086	0.11	0.072	0.081
Valor de referencia	8.6098			
$U_{(w(\text{Cd}))}$	0.0082			

Con base a los resultados obtenidos en la tabla 10 para el Cd medido como MRC de control, se

observó que el valor de la medición de Cd es aceptable.

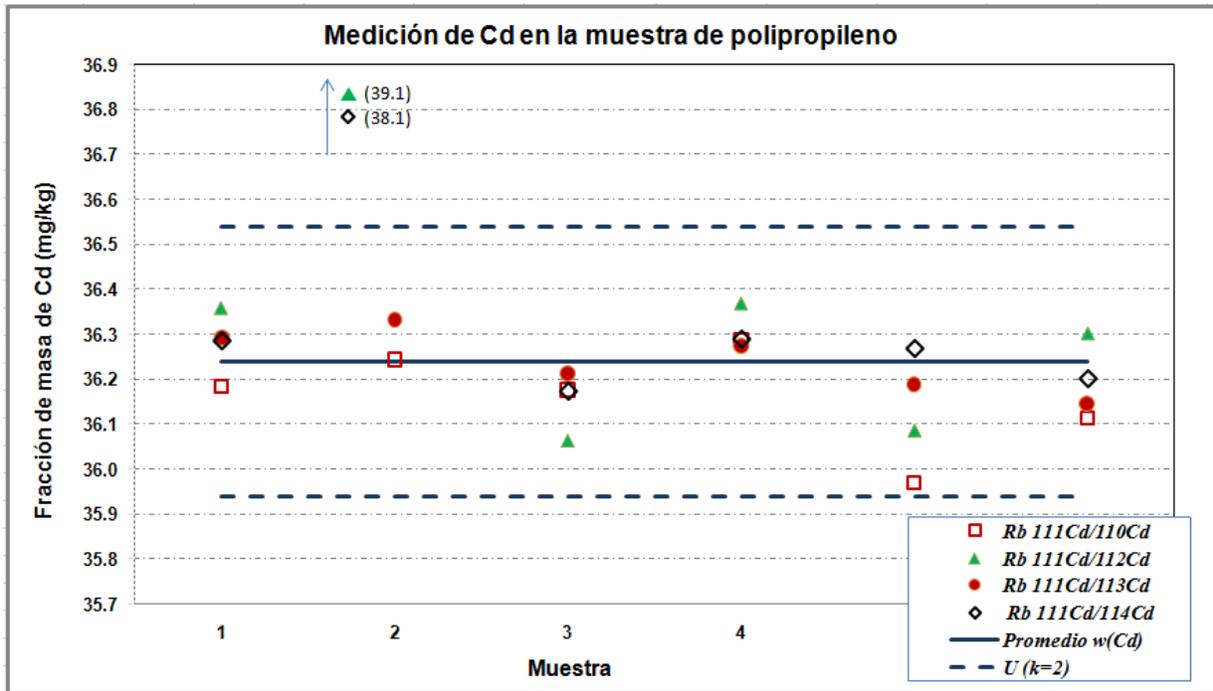


Fig. 3 Resultados de $w(Cd)$ para cada una de las relaciones isotópicas del Cd.

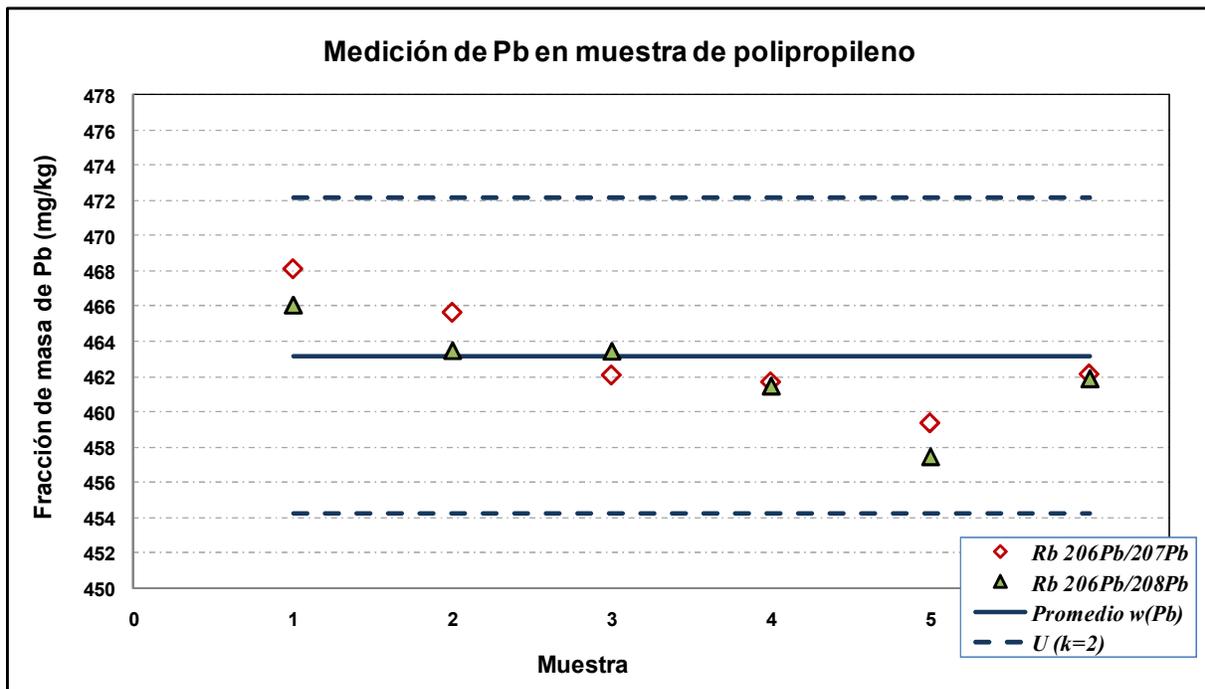


Fig. 4 Resultados de $w(Pb)$ para cada una de las relaciones isotópicas del Pb.

4.4.2 Medición de la fracción de masa de Pb

En la tabla 11 y en la figura 4 se presentan los valores de la medición de $w(Pb)$ obtenidos para las dos relaciones isotópicas del Pb en polipropileno.

Tabla 11. Resultados de $w(Pb)$ para cada una de las relaciones isotópicas R_{bx} en polipropileno

Muestra	$W_{(^{206}Pb/^{207}Pb)}$	$W_{(^{206}Pb/^{208}Pb)}$
Promedio	463.2	462
$w(Pb)$		
$U_{(w(Pb))}$	9.0	11

En la figura 4 se observa variación entre las muestras, esta variación se debió a problemas de contaminación típica para Pb durante la medición de las muestras en el instrumento, esta variación se considera aceptable, sin embargo es importante mantener limpio el material y área donde se realiza la medición de Pb.

En la tabla 12 se presentan los resultados del valor del material de referencia certificado empleado como control en la medición de $w(Pb)$ en mg/kg.

Tabla 12. Resultados de $w(Pb)$ para las relaciones isotópicas R_{bx} de Pb en el MRC de control SRM-3128.

SRM-3128	$W_{(^{206}Pb/^{207}Pb)}$	$W_{(^{206}Pb/^{208}Pb)}$
Promedio	60.8	59.5
$w(Pb)$		
$U_{(w(Pb))}$	1.2	1.4
Valor referencia	59.382	
$w(Pb)$		
$U_{(w(Pb))}$	0.028	

Con base a los resultados obtenidos en la tabla 12 para el SRM-3128 empleado como MRC de control en la medición de Pb, se observa que el valor de la medición de Pb es aceptable.

4.5 Resultados promedio de $w(Cd)$ y $w(Pb)$ en la medición de polipropileno.

Los resultados de medición de la fracción de masa de Cd y Pb en la muestra de polipropileno se presentan en la tabla 13.

Tabla 13. Resultados de $w(Cd)$ y $w(Pb)$ en la muestra de polipropileno, en mg/kg.

Analito	$w(B)$	$u_c(B)$	$U(B)_{k=2}$	$U_{rel}(B)_{k=2}$
Cd	36.24	0.15	0.30	0.83 %
Pb	463.2	4.5	9.0	1.9 %

4.6 Estimación de incertidumbre en la medición de Cd y Pb en polipropileno.

La estimación de incertidumbre se realizó con base al uso de métodos numéricos de diferenciación, de acuerdo a lo que establece la Guía de Estimación de Incertidumbre de EURACHEM y la GUM. [14] [15]. En la estimación de la incertidumbre se consideraron las fuentes mostradas en el modelo matemático representado en la sección 3.7, adicionalmente se incluye el factor de la reproducibilidad (D) que representa la variabilidad debida a la preparación de la muestra.

En la figura 5 se presenta un gráfico de la contribución de incertidumbre de las magnitudes, en la medición de cadmio empleando la relación isotópica $R_{bx}(^{111}Cd/^{110}Cd)$, en esta figura se muestran las principales fuentes de incertidumbre.

Las fuentes de incertidumbre más significativas para la medición de Cd, son: la fracción de masa del Cd en el material de referencia $w(Cd,z)$, la reproducibilidad de las mediciones (D) debida a la preparación de la muestra y la medición de las relaciones isotópicas R_{bx} y R_{bz} .

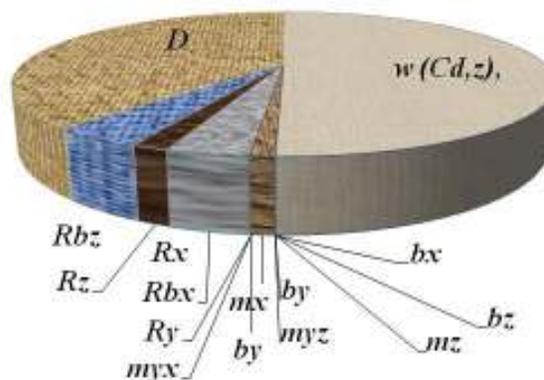


Fig. 5 Contribución de las fuentes de incertidumbre en la medición de Cd en polipropileno empleando la relación isotópica $R_b(^{111}Cd/^{110}Cd)$.

En la figura 6 se presenta un gráfico de la contribución de incertidumbre de las magnitudes para la medición de plomo. En esta figura se puede observar que las fuentes de incertidumbre más significativas en la medición de Pb, empleando la relación isotópica R_{bx} ($^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$) son: la relación isotópica en la mezcla R_{bx} , la reproducibilidad de las mediciones de las muestras D .

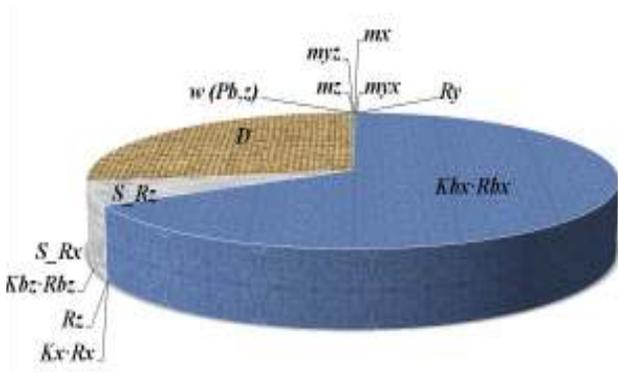


Fig. 6 Contribución de las fuentes de incertidumbre en la medición de Pb en polipropileno empleando la relación isotópica R_b ($^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$).

4.7 Resultados de sesgo de Pb y Cd y su relación con la igualdad de $R_{bx} \approx R_{bz}$

Para realizar la revisión de la igualdad de la relación isotópica del par de mezclas de Cd se consideró principalmente, el cálculo para la relación isotópica R_b ($^{111}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$) y para Pb R_b ($^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$), debido a que ambas relaciones no requieren de corrección de interferencias.

En la tabla 14, se presentan los resultados para Cd y Pb, del porcentaje de diferencia de igualdad de las relaciones isotópicas (ΔR_b %) del par de mezclas R_{bx} y R_{bz} , así como el sesgo de masa (K) obtenido en el instrumento y el resultado del porcentaje de sesgo de los valores medidos para los mensurandos de Cd y Pb.

Tabla 14. Resultado de igualdad de R_b , K , y sesgo de $w(B, x)$.

	$^{111}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$	$^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$
Sesgo de masa, K	1.5 %	1.8 %
% diferencia ΔR_b	1.9 %	6.7 %
Sesgo de $w(B, x)$	0.2 %	1.9 %

Con base a los resultados de la medición del par de mezclas R_{bx} y R_{bz} para Cd y Pb, en la tabla 7, se observa que a mayor diferencia entre R_{bx} y R_{bz} , así como a mayor sesgo de masa K , el sesgo de la fracción de masa del elemento a medir $w(B, x)$ es mayor. Es recomendable que la diferencia que exista entre R_{bx} y R_{bz} sea menor del orden de 2 % para Cd y de 7 % para el Pb.

4.8 Resultados de Cd y Pb en la muestra de polipropileno en la comparación CCQM-P106

Los resultados obtenidos fueron comparados con los de otros INM y laboratorios reconocidos internacionalmente, a través de la comparación internacional CCQM-P106 Cd, Cr, Hg y Pb en polipropileno, donde los Laboratorios Nacionales de Metrología participantes fueron: BAM (Alemania), CCHEN (Chile), CENA/USP (Brazil), CENAM (México), INRIM (Italia), INTI (Argentina), IRMM/SCK-CEN (EU/Bélgica), KRISS (Corea), LGC (Reino Unido), LNE (Francia), NIM (China), NIST (EUA), NMIJ (Japón), NMISA (Sudáfrica), NRC (Canadá), PTB (Alemania), TISTR (Tailandia) y VNIIM (Rusia); y los laboratorios: DSS (Tailandia), GL(HK) (China), UL (EUA) [19].

Los resultados de la comparación se presentan en las figuras 7 y 8 para Cd y Pb respectivamente. Los resultados del CENAM, están representados en un óvalo en las figuras. Los valores obtenidos para Cd y Pb, se encuentran muy cercanos al valor de referencia asignado de la comparación clave (KCRV), la incertidumbre expandida relativa para Cd de 0.83 % es adecuada, al nivel de un método primario, para una matriz compleja. La incertidumbre expandida relativa obtenida para Pb, de 1.9 %, es un valor bastante aceptable para la medición del Pb en la matriz del polipropileno empleando un método primario.

6. CONCLUSIONES

El método de digestión desarrollado para esta matriz de polipropileno, fue el adecuado como se pudo observar con la digestión completa de la muestra, corroborándose con los resultados obtenidos en la comparación CCQM-P106, Cd, Cr, Hg y Pb en polipropileno, donde se demostró capacidad para la medición de Cd y Pb empleando este método. Los resultados obtenidos fueron comparados con los resultados de otros INM y laboratorios reconocidos internacionalmente, donde los valores obtenidos por el CENAM, empleando

El método de dilución isotópica en dos etapas, con igualación exacta de la relación isotópica fue implementado adecuadamente. Encontrándose que para minimizar los efectos del sesgo de masa (K), requiere que durante la preparación gravimétrica se iguale cuidadosamente la relación isotópica de la mezcla b_x (que contiene la muestra e isótopo de referencia), a la mezcla b_z (que contiene el material de referencia primario y el isótopo de referencia), a obtener una diferencia máxima de 2 % para Cd y de 7 % para Pb.

Para disminuir las principales fuentes de incertidumbre en la medición de Cd, es recomendable usar un material de referencia primario de incertidumbre menor; es importante disminuir el sesgo de masa a través de realizar una buena optimización instrumental. El controlar la variabilidad en la preparación de las muestras, es importante para que en las mezclas se obtenga una diferencia entre la relación isotópica R_b entre los pares de mezclas ($R_{bx} - R_{bz}$), menor al 2 % para el Cd y de 7 % para el Pb, para que la medición de Cd y Pb obtenga menor incertidumbre.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al Dr. John Moody, Jack Fasset y a Karen Murphy del NIST de Estados Unidos de América, al Dr. Heinrich Kipphardt del BAM, Dr. Detlef Schiel y Dr. Olaf Rienitz del PTB, INM de Alemania, por su apoyo durante el desarrollo en el CENAM del Patrón Nacional Primario de Cantidad de sustancia para elementos químicos empleando el método de dilución isotópica. También agradecemos a la I.Q. J. Velina Lara Manzano y al Dr. Yoshito Mitani por su apoyo en el desarrollo y mejoras de este Patrón Nacional en el CENAM.

7. REFERENCIAS

- [1] Report of the Comité Consultatif pour la Quantité de Matière. 1st Meeting-1995. Comité Consultatif pour la Quantité de Matière (CCQM) of Bureau International des Poids et Mesures, at Sèvres.
- [2] M. J. T. Milton and T. J. Quinn, Primary Methods for the Measurement of Amount of Substance, *Metrologia*, 38. 2001, 289-296.
- [3] Liandi Ma., Liuxing Feng, A. Hioki, K. H. Cho, J. Vogl, A. Berger, G. Turk, S. Macleod, G. Labarraque, W. F. Tong, D. Schiel, C. Yafa, L. Valiente, L.A. Konopelko, c. Quetel, P. Vermaercke, J. V. L. Manzano, M. Linsky, E. Cortés, S. Tangpitayakul, L. Plangsangmas, L. Bergamaschi, R. Hearn. International comparison of the determination of the mass fraction of cadmium, chromium, mercury and lead in polypropylene: the Comité Consultatif pour la Quantité de Matière, pilot study CCQM-P106, *Accred Qual Assur*, 2009, Vol 15, pp. 39-44.
- [4] Rosales J. M., Los Electrodomésticos: Tendencias en la normalización de plásticos, *Ambiente Plástico*, Nov 8, 2006. Revisado en portal de Internet 28 de julio del 2010, <http://www.ambienteplastico.com/artman/publis/article/645.php#top>
- [5] L.G. Mackay, C. P. Taylor, R. B. Myers, R. E. Earnings, and B. King. High accuracy analysis by isotope dilution mass spectrometry using an iterative exact matching technique. *Accred Qual Assur* (2003) 8: 191-194.
- [6] Henrion A. (1194) Fresenius J. *Anual Chem* 350:657-658.
- [7] Cvitaš T., Quantities Describing Compositions of Mixtures, *Metrologia* 33. 1996, 35-39.
- [8] Arvizu R. Valle E., y Reyes A., Implementación del método de dilución isotópica de dos etapas en la medición de Cd y Zn en tejido de molusco. Simposio de Metrología 2006.
- [9] Gunter Faure, Principles of Isotope Geology, Chapter 5 Mass spectrometry. John Wiley & Sons, January 1998, pp. 56-65.
- [10] EURACHEM-CITAC, Guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 2nd. Edition, 2000, ISBN 0 948926 15-5.
- [11] P. de Bièvre, Herber M. Stoepler, Trace Element Analysis in Biological Specimens. R.F.M. Techniques and instrumentation in analytical chemistry- Vol 15. Elsevier 1994.
- [12] Henrik Andrén. "Studies of Artificial Mass Bias in Isotopic measurements by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry". Licentiate Thesis, Lulea University of Technology, Department of Chemical Engineering and Geosciences 2004, pp. 7
- [13] Rienitz O., 2001, Development of analytical chemistry Primary Method for the determination of physiologically relevant inorganic components in human serum, PTB-Report. PTB-ThEx-19, Braunschweig, De.

- [14] Skoog D., Holler J., Nieman T., 2001, *Principios de Análisis Instrumental*. 5ª Edición, Ed. McGraw-Hill, Madrid.
- [15] ISO 14644-1. Part 1: 1999 Classification of air cleanliness.
- [16] Arvizu T. M. R, Pedraza A. G., Diemer K., Jaehrling R. Separación de Cd en sedimento marino por cromatografía de intercambio iónico para su medición por dilución isotópica con espectrometría de masas, XXII Congreso Nacional de Química Analítica. Ed. Asociación Mexicana de Química Analítica. A. C. México, 2008. ISBN 978-968-9400-01-1, pp. 47 – 52.
- [17] International Union of Pure and Applied Chemistry. Inorganic Chemistry Division, Commission on Atomic Weights and Isotopic Abundances. Atomic Weights of Elements 2001. IUPAC Technical Report). Preparado para publicación por: R. D. Loss. Pure Appl. Chem., Vol 75, No. 8, 2003, pp. 1107-1122.
- [18] ISO-GUM, Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements, ISBN 92-67-10188-9, 1st Ed., International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 1995.
- [19] Ma Liandi, Feng L, Akiharu H, and Kyung-haeng Cho, Report of CCQM-P106 Cd, Cr, Hg and Pb in Polypropylene, (Coordinated by NIM, KRISS and NMIJ), Beijing, Mar, 2010.