

# ESTUDIOS DE ESTABILIDAD EN MATERIALES DE REFERENCIA CERTIFICADOS DE MATRIZ ACUOSA EMPLEANDO EL MÉTODO DE PÉRDIDAS DE TRANSPIRACIÓN

María del Rocío Arvizu Torres, Edith Valle Moya, Adrian Reyes del Valle  
Centro Nacional de Metrología, km. 4.5 Carr. A los Cués, El Marques, Querétaro.  
Teléfono 2110500, Ext. 3902, 3910, 3894, Fax 2110528  
[marvizu@cenam.mx](mailto:marvizu@cenam.mx), [evalle@cenam.mx](mailto:evalle@cenam.mx), [areyes@cenam.mx](mailto:areyes@cenam.mx)

**Resumen:** En este trabajo se describen estudios de estabilidad a largo plazo empleando el método gravimétrico de pérdidas por transpiración, para materiales de referencia certificados de matriz acuosa. Los estudios se realizaron bajo diferentes condiciones de empaque y almacenaje, fueron aplicados a materiales de referencia certificados de alto contenido, llamadas disoluciones calibrantes conocidas como “disoluciones espectrométricas”. Los resultados de los estudios, permitieron establecer su período de vigencia óptimo en condiciones adecuadas de empaque y almacenaje, así como estimar la incertidumbre asociada a la estabilidad.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los materiales de referencia certificados (MRC) deben tener, entre otras, las siguientes características: tener valores certificados trazables al sistema internacional de unidades (SI), ser homogéneos y estables, así como ser seleccionados para el uso propuesto. Estas características deben ser consideradas durante la etapa de selección del material candidato, previo a su producción [1]. La estabilidad es una de las características que debe ser evaluada a corto y largo plazo, sobre todo en los materiales de referencia de matriz acuosa. En el caso, de los patrones de referencia que se utilizan en las mediciones químicas, donde tanto el analito certificado, como la matriz que lo contiene, deben ser estables por periodos de tiempo largos. Por lo que aquellos materiales que son volátiles, sensibles a la degradación por temperatura, luz, humedad, oxígeno, actividad microbiológica entre otras [2], no son buenos candidatos a ser materiales de referencia certificados. Por este motivo, la norma NMX-CH-165-IMNC-2008 (equivalente a la Guía ISO 35) [3], establece que el objetivo de los estudios de estabilidad a largo plazo es evaluar el tipo de empaque y almacenamiento más adecuado, que permita establecer su período de vigencia óptimo; mientras los estudios de estabilidad a corto plazo, generalmente se realizan para evaluar la estabilidad del material debido a su transporte. Institutos Nacionales de Metrología (INM) han realizado estudios de estabilidad de los diferentes materiales de referencia que han desarrollado, sin embargo solo algunos reportan sus estudios en informes técnicos formales. Durante la comparación

internacional CCQM-K8, el INM Suizo, coordinador de la prueba, reportó los estudios de estabilidad realizados a disoluciones calibrantes en botellas de polipropileno, a temperatura ambiente y en dos condiciones, con empaque de bolsa de tereftalato de polietileno aluminizado y sin empaque [4].

En CENAM se han desarrollado diversos materiales de referencia en matriz acuosa de aplicación en el campo de la química analítica inorgánica, como las disoluciones calibrantes monoelementales, de uso en la calibración de técnicas espectrométricas para la medición de elementos químicos en cualquier muestra que los contenga, llamadas comercialmente “disoluciones espectrométricas”. A estos materiales de referencia certificados, se les han aplicado estudios de estabilidad a largo plazo, teniendo datos de algunos MRC, hasta por diez años.

En este trabajo se presentan los estudios de estabilidad a largo plazo, empleando el método de pérdidas por transpiración (PT), cuyo procedimiento es más sencillo que el método de medición química, a materiales de referencia de matriz acuosa de alto y bajo contenido, en diferente tipo de empaque, así como en diferentes condiciones ambientales de almacenaje, con base a lo que establece la NMX-CH-165-IMNC-2008 [3]. Los resultados de los estudios de estabilidad permitieron realizar un análisis para evaluar el período de vida de los materiales, bajo las diferentes condiciones de contenido, empaque y almacenaje, así como estimar la incertidumbre de la estabilidad en cada una de las condiciones estudiadas. Adicionalmente

se seleccionaron las condiciones óptimas de empaque y almacenaje para extender el período de vigencia de los MRC.

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El método de estabilidad de pérdidas por transpiración consiste en medir la pérdida de masa del disolvente a través de las paredes del recipiente con respecto al tiempo, siempre y cuando la masa del elemento químico permanece estable [5]. Este método, es más simple por sólo consistir en la medición de la magnitud de masa, comparado con el método tradicional de medición química instrumental que es más complejo.

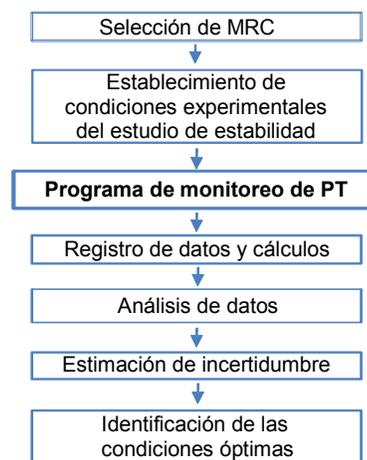
Los resultados se analizaron a través de agrupar los datos obtenidos de acuerdo a la condición de estudio establecida, por tipo de empaque, tipo de material de la botella que contiene la disolución calibrante de referencia certificada y las condiciones ambientales de almacenaje. Se analizaron los datos gráficamente, se estimó la incertidumbre de estabilidad por cada condición de estudio establecida, encontrándose de esta manera las condiciones óptimas de almacenaje, que dieron el menor valor de %  $P_t$ , relacionado con la obtención del período de caducidad más largo, con la menor incertidumbre asociada a la estabilidad

### 2.1 Proceso del estudio de estabilidad

La evaluación de la estabilidad a largo plazo en material de referencia, se planeó para 154 materiales de referencia certificados de matriz acuosa. El proceso del estudio se realizó en las etapas que se muestran en la figura 1 y se describen a continuación.

Descripción de las etapas del estudio de estabilidad empleando el método de pérdidas por transpiración:

- Selección de las muestras tomadas por muestreo aleatorio estratificado, en los diferentes lotes de los materiales de referencia (MRC) a estudiar.
- Establecimiento de las condiciones de empaque y almacenaje a estudiar.
- Implementación de un programa de monitoreo periódico de pesado de las muestras, para los materiales de referencia en estudio. El programa de monitoreo establecido fue aproximadamente cada 4 meses, hasta obtener períodos de 2 años y en algunos casos, para aquellos materiales cuya producción se realizó desde el año 2000, se consideró hasta un período de monitoreo de 10 años.



**Fig.1** Etapas del proceso del estudio de estabilidad.

- Registro de los datos obtenidos de la aplicación del método de pérdidas por transpiración para las muestras de cada material de referencia, a través del desarrollo de un programa informático y cálculos.
- Análisis de la información de monitoreos analíticos en paralelo con los estudios de pérdidas por transpiración, con base a lo que establece la NMX-CH-165-IMNC-2008 [3].
- Determinación de la incertidumbre asociada a la estabilidad, por cada condición establecida de empaque y almacenaje.
- Identificación de las mejores condiciones en las cuales las referencias obtuvieron el período de vida más largo, para extender la vida útil de las referencias por tipo de material, analito y matriz.

### 2.2 Condiciones experimentales

Las condiciones experimentales establecidas a estudiar en la estabilidad de los materiales de referencia certificados se describen a continuación:

- ✓ Almacén (MRTC): Temperatura controlada en el intervalo  $(18 \pm 4)$  °C, humedad relativa (40 - 60) %.
- ✓ Refrigeración: Temperatura controlada de aproximadamente  $(4.5 - 6)$  °C, humedad relativa (35 - 80) %.
- ✓ Laboratorio: Condición no controlada, la temperatura mantiene un intervalo de  $(20 \pm 3)$  °C y de (30 - 60) % de humedad relativa.
- ✓ Desecador: Humedad relativa > 90 %, generada por una cama de disolución de aproximadamente 1 % de ácido nítrico.
- ✓ Oficina: Temperatura no controlada de aproximadamente  $(23 \pm 5)$  °C, humedad relativa no controlada (20 - 80) %.

Tipo de empaque:

Se combinaron las siguientes botellas y empaques:

- botella de polietileno de baja densidad (LD).
- botella de polietileno de alta densidad (HD).
- bolsa de polietileno (PE).
- bolsa de tereftalato de poliestireno aluminizada, llamada comercialmente Mylar (M).

La aplicación del método de pérdidas por transpiración, consistió en realizar una primera medición de masa de los MRC seleccionados para ser sometidos al estudio de estabilidad, en sus diferentes presentaciones de empaque, posteriormente se enviaron a almacenaje a las diferentes condiciones ambientales establecidas para el estudio de estabilidad por un período de aproximadamente cuatro meses, posteriormente se vuelven a pesar y nuevamente se almacenan,



### 2.3 Método de pérdidas por transpiración

realizando este proceso en ciclos de 4 meses, como se muestra en la siguiente figura 2.

Fig. 2 Procedimiento de medición de masa empleando el método de pérdidas por transpiración.

### 2.4 Cálculo de la pérdida por transpiración

Después de haber sido sometidos los materiales de referencia a las diferentes condiciones de empaque y almacenamiento, durante los períodos de tiempo establecidos, se procedió a analizar la pérdida de masa del disolvente para cada material de referencia, empleando el siguiente modelo matemático [4].

$$\gamma_2 = \frac{(m_1)}{(m_2)} \cdot \gamma_1 \tag{1}$$

donde,

- $m_1$  masa de las botellas antes de ser expuestas a la condición especial de almacenamiento.
- $m_2$  masa de la botella después de ser expuesta a la condición de almacenamiento.
- $\gamma_1$  concentración de masa inicial de la disolución inorgánica.
- $\gamma_2$  concentración de masa final de la disolución inorgánica, después de un período de tiempo determinado.

Una vez calculada la concentración de masa  $\gamma_2$ , como resultado de la transpiración del disolvente en las disoluciones inorgánicas, se calcula la fracción de solvente debida a las pérdidas por transpiración empleando la ecuación 2.

$$P_t = \left[ \frac{\gamma_2 - \gamma_1}{\gamma_1} \right] \tag{2}$$

donde,

$P_t$  fracción de masa perdida por transpiración.

El valor de concentración de masa inicial de la disolución inorgánica es ajustado por la pérdida por transpiración  $P_t$  empleando la ecuación 3.

$$\gamma_B = \gamma_1 + \frac{\gamma_1 \cdot P_t}{2} \tag{3}$$

donde,  $\gamma_B$  es la concentración de masa ajustada por la pérdida por transpiración, ajuste que se realiza en un período de tiempo determinado correspondiente al período de vigencia del MRC, y corresponde al valor asignado como certificado en el material de referencia.

**2.5 Análisis de los resultados de los diferentes MRC sometidos al estudio**

Los resultados obtenidos de los estudios de estabilidad, para cada MRC sometido a las diferentes condiciones experimentales descritas en la sección 2.2, fueron agrupados por cada condición experimental, posteriormente se calculó el valor promedio de  $P_t$ , que representa la estabilidad de los MRC por cada condición experimental.

De la mayoría de los MRC en cada grupo, se contaba con información de estabilidad hasta por 10 años, por lo que se procedió a comparar los resultados de estos estudios de pérdidas por transpiración, con los resultados de los monitoreos de medición química, que fueron realizados en este tiempo. Se analizaron los resultados para poder validar el método de estabilidad empleando el método de pérdidas por transpiración

Una vez validados los estudios del método de pérdidas por transpiración, se procedió a seleccionar aquella condición experimental que proporcionó la mejor estabilidad del MRC y por lo tanto, el mejor período de vigencia de los materiales de referencia.

**2.6 Estimación de incertidumbre**

La incertidumbre del valor certificado de la  $\gamma_B$ , es estimada considerando la incertidumbre del proceso de certificación  $u_c(\gamma_1)$  y la incertidumbre asociada a

la estabilidad, empleando el método de pérdidas por transpiración  $u(P_t)$ , se estima considerando  $\frac{1}{2}$  de la variación  $(\gamma_2 - \gamma_1)$ , de la ecuación 2,

$$P_t \cdot \gamma_1 = [\gamma_2 - \gamma_1] \tag{4}$$

Por lo tanto, la incertidumbre de  $P_t$  se estima con la ecuación 5.

$$u(P_t) = \frac{P_t \cdot \gamma_1}{2} \tag{5}$$

La incertidumbre de la pérdida por transpiración, se considera como una variación sistemática, por lo que se combinó de forma lineal al valor de la incertidumbre expandida de  $\gamma_1$ , para obtener el valor de la incertidumbre expandida asociada al valor según la ecuación 6[6].

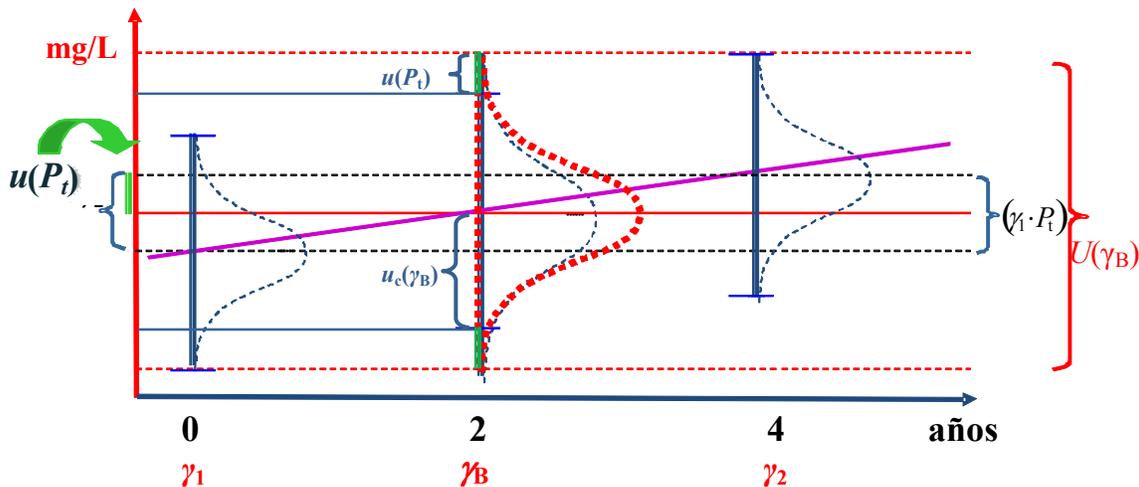
$$U(\gamma_B) = [k \cdot u_c(\gamma_1)] + u(P_t) \tag{6}$$

donde,

$k$  factor de cobertura a un nivel de confianza del 95 %.

$u_c(\gamma_1)$  incertidumbre estándar combinada de  $\gamma_1$ , resultante del proceso de certificación.

En la figura 3, se describe de manera gráfica un ejemplo de la estimación de incertidumbre  $u(P_t)$ , debida a la estabilidad por un período de 4 años,



la estabilidad del MRC por un período de tiempo determinado. El valor de la incertidumbre asociada a **Fig. 3** Figura que muestra de manera gráfica la estimación de incertidumbre debida a las pérdidas por transpiración en cuatro años,  $u(P_t)$ .

empleando el método de pérdidas por transpiración.

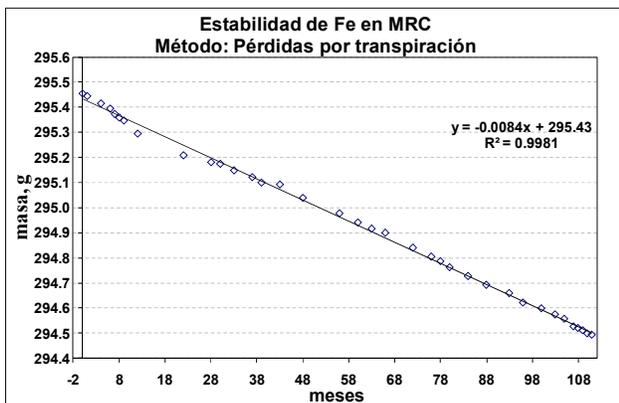
**3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Se recopilaron estudios de estabilidad empleando el método de pérdidas por transpiración de 154

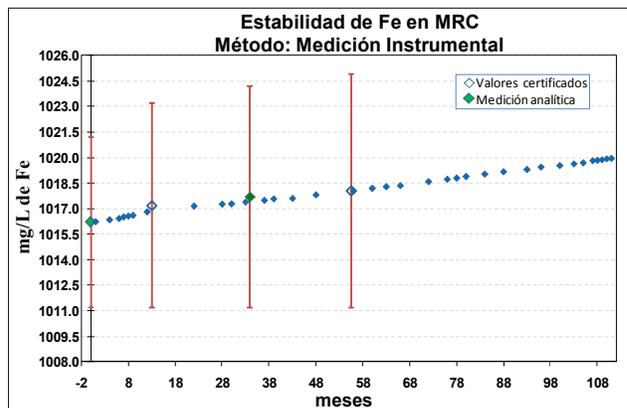
materiales de referencia certificados (MRC) de matriz acuosa, de los cuales se identificaron 21 elementos diferentes, obteniendo elementos representativos de las familias de la tabla periódica (Tabla 1).

De algunos MRC se obtuvo información hasta por un período de 10 años. Como resultados de esta

información, se obtuvieron resultados importantes que permitieron dar a conocer, el comportamiento de estabilidad lineal para los analitos estables en disolución. A continuación se presenta como ejemplo, el resultado del estudio de estabilidad para un MRC disolución calibrante de Fe, donde en la figura 4, se observa en la gráfica, la pérdida de masa del solvente con una tendencia lineal.



**Fig. 4** Gráfico de estabilidad, empleando el método de pérdidas por transpiración para una disolución calibrante de Fe, por un período de 112 meses.



**Fig. 5** Gráfico de estabilidad, en concentración de masa (mg/L), para una disolución calibrante de Fe y los resultados de monitoreos de medición analítica

Con los datos obtenidos de pérdida de masa y con el valor inicial de la concentración de masa  $\gamma_1$ , empleando la ecuación 1, se obtuvieron los datos de concentración de masa  $\gamma_2$  en mg/L, los datos resultantes se muestran de manera gráfica en la figura 5, donde se observa como el contenido del analito (Fe) se va incrementando (concentrando), debido a la pérdida del solvente. Se realizaron en paralelo algunas mediciones analíticas en diferentes períodos de tiempo, empleando instrumentos analíticos, con la finalidad de confirmar el comportamiento de estabilidad encontrado por el

método de pérdidas por transpiración, los resultados de estas mediciones (monitoreos de medición analítica) se muestran en la figura 5, donde se encuentran las barras de error en color rojo, que simbolizan la incertidumbre de medición analítica, mostrando que el método de evaluación de estabilidad de pérdidas por transpiración es validado, al confirmarse que, mientras el analito es estable en disolución, se concentra en disolución y el solvente se pierde por transpiración a través de las paredes del recipiente.

**Tabla 1** Elementos químicos en disoluciones calibrantes de referencia certificados sometidos a los estudios de estabilidad, por familias de la tabla periódica de los elementos químicos.

Alcalinos	Alcalinotérreos	Transición	Otros	Halogenuros	No metales	Metaloides
K	Ca	Ag, Cd, CrVI, Cr	Al, Pb	Cl <sup>-</sup>	P	Si
Na	Mg	Cu, Fe, Mn, Ni, Zn	Sn	F <sup>-</sup>	Se	

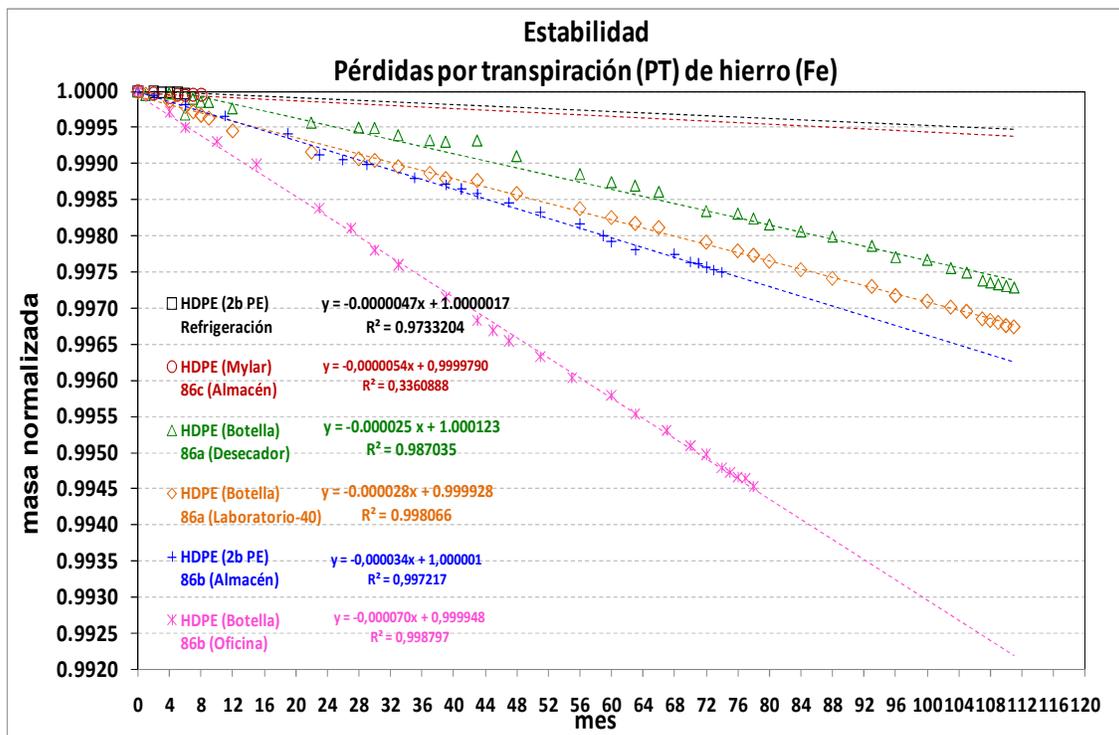


Fig. 6 Gráfico de estabilidad empleando el método de pérdidas por transpiración, mostrando las diferentes condiciones experimentales, para la disolución calibrante de Fe.

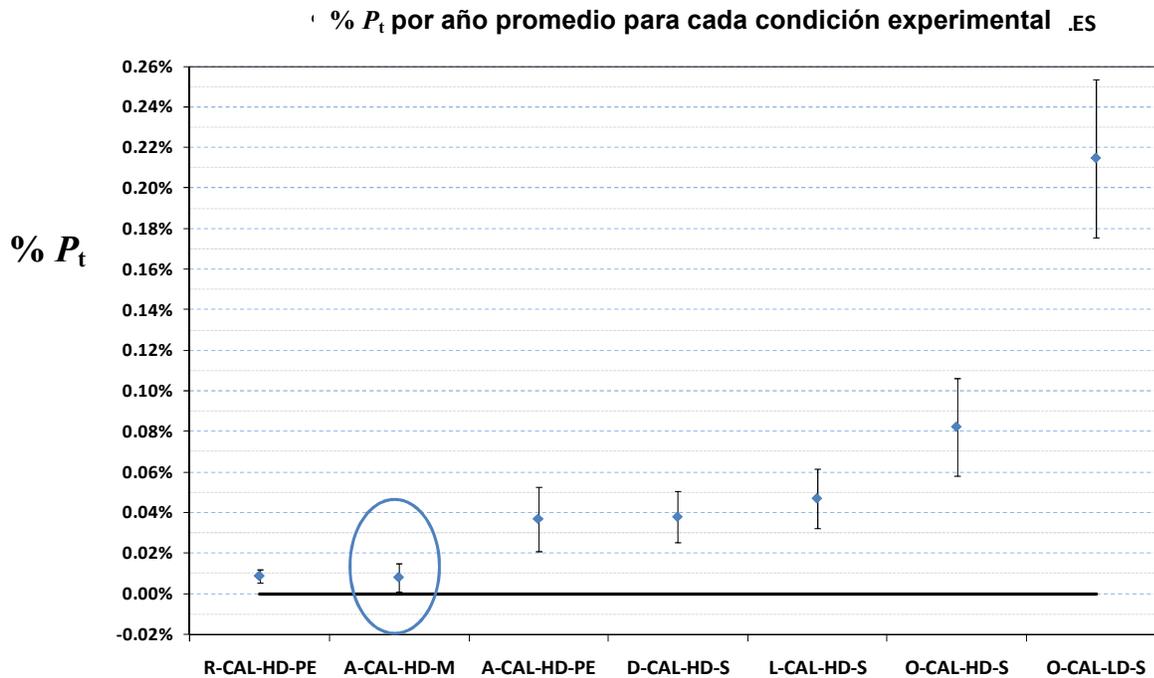


Fig. 7 Resultados promedio de estabilidad por año, para cada condición experimental y su variación, de todos los MRC empleando el método de pérdidas por transpiración

En la figura 6 y tabla 2, se presenta de manera gráfica y numérica respectivamente, los resultados de estabilidad del MRC disolución calibrante de Fe, por cada condición experimental establecida en la sección 2.2, donde se observó que:

- la mejor condición de estabilidad con un porcentaje de pérdida de masa, equivalente al porcentaje de concentración ó incremento del analito  $P_t$  de (0.0057 a 0.0065) % por año se presentó en el uso de empaque de doble bolsa de polietileno y almacenado en condiciones ambientales de refrigeración (línea punteada negra), al igual que el empaque de bolsa de tereftalato de poliestireno aluminizada almacenado en condiciones de almacén (línea punteada roja) con un valor de 0.0065 %.
- en condiciones controladas de estabilidad de desecador, laboratorio y almacén resultan con un porcentaje de concentración del analito de (0.03 a 0.04) %  $P_t$  por año y que son valores intermedios de pérdidas por transpiración, de acuerdo a los valores mostrados en tabla 2. Estas condiciones corresponden a MRC sin empaque y almacenados en un desecador conteniendo agua que permitió mantener una humedad relativa alta de aproximadamente de 90 %HR (línea punteada verde), condiciones sin empaque y almacenado en condiciones ambientales controladas de laboratorio (línea punteada naranja) y con empaque de doble bolsa de polietileno y en condiciones ambientales controladas de almacén (línea punteada azul).
- las condiciones menos favorables de estabilidad se encontraron en la condición sin empaque y en

**Tabla 3 Resultados promedio de %  $P_t$  por año**

Condición experimental		$P_t$ / año	variación
ALMACEN, botella HDPE, Bolsa Mylar	A-CAL-HD-M	0.0079 %	0.0068 %
REFRIGERACIÓN, botella HDPE Bolsa polietileno	R-CAL-HD-PE	0.0086 %	0.0033 %
ALMACEN, botella HDP Dobl % $P_t$ polietileno	A-CAL-HD-PE	0.037 %	0.016 %
DESECADOR, botella HDPE, Sin bolsa	D-CAL-HD-S	0.038 %	0.013 %
LABORATORIO, botella HDPE, Sin bolsa	L-CAL-HD-S	0.047 %	0.015 %
OFICINA, botella HDPE, Sin bolsa	O-CAL-HD-S	0.082 %	0.024 %
OFICINA, botella LDPE, Sin bolsa	O-CAL-LD-S	0.21 %	0.039 %

condiciones ambientales no controladas, como lo es en una oficina de trabajo, con 0.084 %  $P_t$ .

**Tabla 2 Resultados de %  $P_t$  por año, para cada condición experimental estudiada en la disolución calibrante de Fe.**

Condición experimental	% $P_t$ / año
HDPE (2b PE) (Refrigeración)	0.0057 %
HDPE (Mylar) (Almacén)	0.0065 %
HDPE (Botella) (Desecador)	0.030 %
HDPE (Botella) (Laboratorio)	0.034 %
HDPE (2b PE) (Almacén)	0.040 %
HDPE (Botella) (Oficina)	0.084%

De la misma manera, que se presentaron los resultados de estabilidad para una disolución calibrante de Fe, se analizaron los estudios de estabilidad de todos los 154 MRC sometidos a estudio; los resultados obtenidos fueron similares a los del Fe. En la tabla 3 y figura 7 se presentan el resultado del **análisis global de todos los MRC estudiados**, donde se agruparon todos los resultados de los MRC, por cada condición experimental, obteniéndose el promedio y su variación en términos de la diferencia entre el valor menor y el valor mayor; los resultados se presentan en la tabla 3 y en la figura 7. De estos estudios de estabilidad para todos los materiales de referencia en matriz acuosa, sometidos a diferentes condiciones experimentales de estudio, se observó lo siguiente:

- la mejor condición de estabilidad con un porcentaje de pérdida de masa del solvente por transpiración por año, equivalente a la concentración del analito de 0.0079 %  $P_t$ , se presentó en uso de empaque de bolsa de tereftalato de poliestireno aluminizada almacenado en condiciones de almacén, al igual que el empaque de bolsa de polietileno y almacenado en condiciones ambientales de refrigeración, con un resultado de 0.0086 %  $P_t$ .
- en las condiciones controladas de estabilidad sin empaque y almacenado en un desecador conteniendo agua que permitió mantener una humedad relativa alta (aproximadamente de 90 % HR), condiciones sin empaque y almacenado en

condiciones ambientales controladas de laboratorio y con empaque de doble bolsa de polietileno y en condiciones ambientales controladas de almacén, obtuvieron un resultado, con un porcentaje de concentración del analito de (0.037 a 0.047) %  $P_t$  por año, que corresponden a un valor intermedio de %  $P_t$  por año.

- las condiciones menos favorables de estabilidad con un porcentaje de concentración del analito de 0.082 %  $P_t$  para la condición sin empaque y en condiciones ambientales no controladas, como lo es en una oficina de trabajo; así como con un orden de magnitud mayor de 0.21 %  $P_t$ , para la condición de uso en botella de polietileno de baja densidad (LDPE), sin empaque y en condiciones ambientales no controladas, como lo es en una oficina de trabajo  $P_t$ , esta última condición también presenta mayor variabilidad dentro del grupo de MRC en prueba (0.039 %), debido al tipo de botella.

Con los valores obtenidos de %  $P_t$  (tabla 3), por cada condición experimental; y considerando un período de vigencia de 5 años, por contar con evidencia de mediciones analíticas de estabilidad hasta por 5 años, se realizó el ajuste al valor certificado, debido a la pérdida por transpiración del solvente, empleando la ecuación 3; así mismo se estimó la incertidumbre [ $U(P_t)$ ] para cada MRC empleando la ecuación 5 (tabla 5).

**Tabla 4** Resultados de  $U(P_t)$  por 5 años, para cada condición experimental estudiada.

Condición experimental		$U_{rel}(P_t)$ (%)
ALMACEN, botella HDPE, Bolsa Mylar	A-CAL-HD-M	0.020 %
REFRIGERACIÓN, botella HDPE Bolsa polietileno	R-CAL-HD-PE	0.022 %
ALMACEN, botella HDPE, Doble bolsa polietileno	A-CAL-HD-PE	0.092 %
DESECADOR, botella HDPE, Sin bolsa	D-CAL-HD-S	0.094 %
LABORATORIO, botella HDPE, Sin bolsa	L-CAL-HD-S	0.12 %
OFICINA, botella HDPE, Sin bolsa	O-CAL-HD-S	0.21 %
OFICINA, botella LDPE, Sin bolsa	O-CAL-LS	0.25 %

#### 4. CONCLUSIONES

Como resultado de estos estudios de estabilidad realizados empleando el método de pérdidas por transpiración, se dio soporte para establecer el período de vida de los MRC estudiados por cada condición experimental establecida. De esta manera se implementó por procedimiento, a partir de los valores de %  $P_t$  por año de la tabla 3, la incertidumbre asociada a la estabilidad de los MRC certificados en CENAM, por cada tipo de botella, empaque y condiciones ambientales de almacenaje empleados.

Así mismo, se han seleccionado las condiciones óptimas de tipo de material de botellas, empaque y almacenaje que han permitido extender el período de vigencia de los MRC disoluciones calibrantes hasta por 5 años, donde dichas condiciones óptimas encontradas son, el uso de botella de HDPE con empaque de doble bolsa de polietileno y almacenado en condiciones ambientales de refrigeración con un resultado de 0.0086 %  $P_t$  por año, al igual que el empaque de bolsa de tereftalato de poliestireno aluminizada (Mylar) almacenado en condiciones ambientales controladas de almacén con un resultado de 0.0079 %  $P_t$ .

Como perspectiva de este trabajo, se continuarán realizando los estudios de estabilidad empleando el método de análisis químico instrumental, para los MRC sometidos a las condiciones experimentales que obtuvieron los mejores resultados de estabilidad, con la finalidad de evaluar la posibilidad de continuar extendiendo el período de vida de los MRC.

#### AGRADECIMIENTOS:

Los autores agradecen al Dr. Thomas Vetter del National Institute of Standard and Technology (NIST), por su asistencia técnica al inicio de estos estudios, así como también a Genoveva Moreno por su contribución y a J. Velina Lara M. por su apoyo en la realización de los mismos.

#### REFERENCIAS:

- [1] General requirements for the competence of reference materials producers, GUIDE 34 Second edition 2000.
- [2] A. Lambert H. Schimmel J Pauwels, The study of stability of reference materials by isochronous

- measurements, Fresenius J Analytical Chemistry (1998) 360:359-361.
- [3] NMX-CH-165-IMNC-2008, Certificación de materiales de referencia, equivalente a la International Organization for Standardization (ISO), Guide 35, Reference Materials — General and Statistical Principles for Certification, Geneva Switzerland, 2006.
- [4] Felber H., Weber M. (EMPA) and Rivier C. (LNE), Final report on key comparison CCQM-K8 of monoelemental calibration solutions, Metrologia, 2002, 39, Tech. Suppl., 08002 (1998) 360:359-361
- [5] Moreno Ramírez G., Arvizu Torres R., Rodríguez Guzmán H. Estudio de estabilidad en materiales de referencia de matriz acuosa. Simposio de Metrología 2004, Octubre 2004.
- [6] Miller N. J. y Miller J. C. Estadística y Quimiometría para Química Analítica, 4ª Edición, Editorial PEARSON, PRENTICE HALL, Madrid 2002, pp. 39.