



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Química

Determinación de cromo, plomo y cadmio en polietileno por
fusión de boratos mediante fluorescencia de rayos X

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el
grado de

Maestro en

Ciencias Ambientales

Presenta

Maria Eugenia Edith Zapata Campos

Querétaro, Qro. Noviembre de 2011.



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Química
Maestría en Ciencias Ambientales

**Determinación de cromo, plomo y cadmio en polietileno por
fusión de boratos mediante fluorescencia de rayos X.**

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de la
Maestría en Ciencias Ambientales

Presenta:

Maria Eugenia Edith Zapata Campos

Dirigido por:

M. en C. Gustavo Pedraza Aboytes

Co director:

Dr. Juan Antonio Guardado Pérez

SINODALES

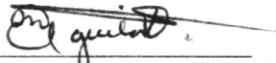
M. en C. Gustavo Pedraza Aboytes
Presidente

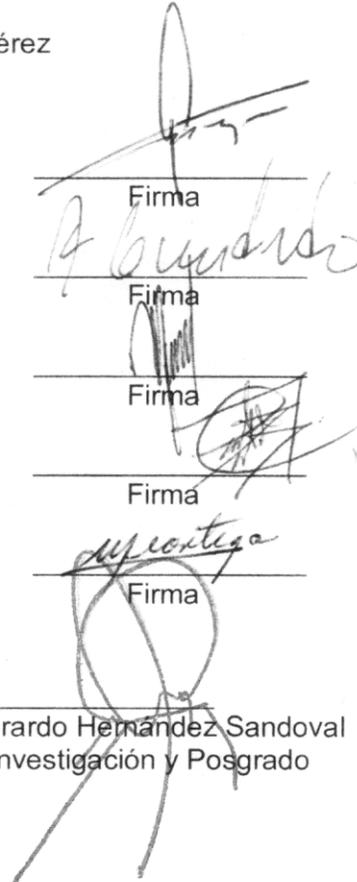
Dr. Juan Antonio Guardado Pérez
Secretario

Dra. Maricela González Leal
Vocal

Dr. Eduardo Castaño Tostado
Suplente

M. en C. María Eugenia Ortega Morín
Suplente


Q.B. Magali E. Aguilar Ortiz
Directora de la Facultad


Dr. Luis Gerardo Hernández Sandoval
Director de Investigación y Posgrado

Centro Universitario
Querétaro, Qro.
Noviembre de 2011
México

RESUMEN

La proliferación de equipos electrónicos ha hecho que la generación de la basura electrónica se incremente substancialmente y con ello, la contaminación de elementos tóxicos como cromo, plomo y cadmio. A partir del 2002 se ha empezado a regular la concentración máxima permisible en desechos electrónicos de los elementos anteriores, junto con otros más. Para la determinación de las cantidades de cromo, plomo y cadmio de plásticos que provienen de basura electrónica, existen técnicas de análisis tales como espectrometría de emisión óptica con plasma acoplada inductivamente, espectrometría de absorción atómica y espectrometría de masas con dilución isotópica, entre otras. La espectrometría de fluorescencia de rayos X aunque se considera con buenos resultados, puede verse limitada por la exigencia de similitud de matrices y la presentación de muestra, entre patrones de medición y muestras. Con el fin de hacer viable la aplicación de la fluorescencia de rayos X en la determinación de este tipo de elementos contaminantes, en este trabajo se propone el desarrollo de un nuevo método de preparación de muestra, en el cual se transforma la matriz plástica a una nueva matriz de vidrio en base a boratos. La cuantificación se realiza mediante el método de adición de patrón. El objetivo es lograr un análisis rápido, fácil, económico, libre de efectos de matriz que son tan comunes en FRX y que sea lo suficientemente confiable como alternativa a las otras técnicas espectrométricas. Esta metodología se aplicó a la determinación de los tres elementos de interés en muestras certificadas de polietileno. Los resultados obtenidos para el cromo fueron muy satisfactorios, sin embargo, el plomo presenta efectos de matriz difíciles de eliminar o compensar por lo que requiere de trabajo adicional para lograr su cuantificación. El cadmio se pierde durante el proceso de fusión, por lo que hasta el momento esta técnica no sería apropiada.

(Palabras clave: Basura electrónica, fluorescencia de rayos X, fusión de boratos, polietileno, cromo, plomo, cadmio)

SUMMARY

The proliferation of waste electronic equipment has substantially increased the creation of electronic waste and, as a result, pollution with toxic elements such as chromium, lead and cadmium. Regulations of maximum permissible concentrations of electronic waste containing the above-mentioned elements, together with others, began in 2002. In order to determine the quantities of chromium, lead and cadmium in plastics arising from electronic waste there are analysis techniques such as inductively coupled plasma optic emission spectroscopy, atomic absorption spectroscopy and isotopic dilution mass spectrometry, among others. Although X ray fluorescence spectrometry is considered to give good results, it can be limited by the demand for similarity of matrixes and presentation of the sample between standards and samples. With the objective of making viable the application of X ray fluorescence in the determination of this type of contaminants, this work proposes the development of a new method of sample preparation in which the plastic matrix is transformed into a new glass borate matrix. Quantification is carried out by means of standard addition method. The goal is to obtain a fast, easy and inexpensive analysis, free of matrix effects so common in XRF, an analysis that will be sufficiently trustworthy as an alternative to others spectrometric techniques. This methodology was applied for the determination of the three elements mentioned in certified polyethylene samples. Results obtained for chromium were very satisfactory; however, lead presents matrix effects which are difficult to eliminate or compensate, and further work is required to achieve its quantification. Cadmium was lost during the fusion process, meaning that this process is currently not appropriate.

(Key words: Electronic waste, X ray fluorescence, borate fusion, polyethylene, chromium, lead, cadmium)

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi sincero agradecimiento al programa SIDEPRO de mi querida institución el Centro Nacional de Metrología (CENAM) por el apoyo otorgado para el desarrollo de este trabajo.

Agradezco también al Dr. Yoshito Mitani N., al Ing. José Antonio Salas Téllez y al Dr. Juan Antonio Guardado por el respaldo que siempre me han brindado.

Y brindo un sincero reconocimiento a mis maestros y sinodales por el enriquecimiento de mi vida profesional.

A mi familia que siempre ha hecho tanto por mí y que siempre están acompañándome.

Y a mis amigos y compañeros que siempre me han brindado sus conocimientos, apoyo y cariño.

ÍNDICE

RESUMEN.....	i
SUMMARY	ii
AGRADECIMIENTOS	iii
ÍNDICE	iv
ÍNDICE DE CUADROS	vii
ÍNDICE DE FIGURAS	x
I. INTRODUCCIÓN.....	1
II. REVISIÓN DE LITERATURA	3
II.1 Mecanismo de colección de basura electrónica.....	4
II.2 Producción contra tratamiento de la basura electrónica	4
II.3 Reciclaje	5
II.4 Costo del reciclaje a la salud	5
II.5 Legislación actual	6
II.6 Marco toxicológico	8
II.7 Marco Ecológico	10
II.8 Técnicas de análisis químico elemental.....	11
II.8.1 Análisis por espectrometría de FRX.....	12
II.8.2 Comparación de FRX con otras técnicas espectrométricas	15
II.8.3 Transformación de matriz para su análisis por FRX.....	17
II.8.4 Método propuesto para su análisis por FRX	18
II.8.5 Descripción de la técnica.....	19
II.9 Método de adición de patrón o adición de estándar	20
II.10 Preparación de muestras por fusión	22
II.10.1 Crisoles y moldes	23
II.10.2 Tipos de fundentes	24
II.10.3 Agentes oxidantes y agentes desmoldantes	24

II.10.4 Equipo de fusión.....	24
II.11 Beneficios del método propuesto.....	25
II.12 Estrategia para el desarrollo del proyecto.....	26
II.12.1 Condiciones óptimas instrumentales.....	26
II.12.2 Preparación de muestra.....	26
II.12.3 Cuantificación.....	27
II.12.4 Exactitud del método.....	27
III. HIPÓTESIS.....	29
IV. OBJETIVOS.....	30
IV.1 Objetivo general.....	30
IV.1.1 Objetivos particulares.....	30
V. METODOLOGÍA.....	31
V.1 Obtención de las condiciones óptimas de medición.....	31
V.1.1 Identificación de interferencias espectrales.....	31
V.1.2 Potencia.....	32
V.1.3 Tiempo de adquisición.....	32
V.1.4 Ruido de fondo.....	32
V.1.5 Cristales analizadores, colimadores y detectores.....	33
V.1.6 Ajuste de la línea de cromo.....	33
V.1.7 Ajuste de la línea de plomo.....	33
V.1.8 Ajuste de la línea de cadmio.....	34
V.2 Condiciones del proceso de calcinación y de fusión por boratos.....	36
V.2.1 Proceso de calcinación.....	36
V.2.2 Proceso de fusión.....	39
V.3 Cuantificación.....	44
V.3.1 Preparación de patrones para la curva de calibración.....	44
V.3.2 Medición y cuantificación.....	46
V.3.3 Verificación del método de cuantificación propuesto.....	48
V.3.4 Calibración externa.....	48
V.4 Comparación de los valores obtenidos contra los valores de referencia.....	49
VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	50
VI.1 Condiciones óptimas de medición.....	51

VI.2 Condiciones del proceso de calcinación y de fusión por boratos	52
VI.2.1 Proceso de calcinación	52
VI.2.2 Proceso de fusión	59
VI.3 Cuantificación.	69
VI.3.1 Preparación de patrones para la curva de calibración.	70
VI.3.2 Medición y Cuantificación	71
VI.3.3 Verificación del método de cuantificación propuesto	87
VI.3.4 Calibración externa	94
VI.4 Comparación de los valores obtenidos contra los valores de referencia	97
VI.4.1 Resultados para EC 681k	97
VI.4.2 Comparaciones de sesgo en las mediciones	100
VII. CONCLUSIONES	102
VIII. PERSPECTIVAS.....	105
VIII. LITERATURA CITADA.....	106
X. ANEXOS	112

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro		Página
2.1	Características tóxicas de los principales componentes de la basura electrónica.	9
2.2	Límites de detección modificando el tiempo de colección de pulsos (señal).	13
2.3	Resultados de exactitud midiendo tres veces un patrón como muestra desconocida.	13
2.4	Repetibilidad y reproducibilidad a corto plazo (20 mediciones consecutivas).	13
2.5	Repetibilidad y reproducibilidad a largo plazo (mediciones sobre 3 semanas).	13
2.6	Valores de Cd, Cr y Pb en ERM EC681K.	28
5.1	Programa de calentamiento para la calcinación del polietileno utilizando una mufla marca Carbolite Furnace, modelo Eurotherm.	38
5.2	Programa de fusión de prueba en el equipo Claisse.	40
5.3	Diseño de las condiciones de preparación de muestra.	42
6.1	Error estadístico de conteo % EEC considerando 1 g de muestra.	51
6.2	Programa de medición después del ajuste de parámetros instrumentales.	52
6.3	Resultados de pérdidas por calcinación de polietileno EC681k.	52
6.4	Resultados del análisis por MBE de la muestra con fundente.	54
6.5	Resultados del análisis por MBE de polietileno calcinado sin fundente.	56

6.6	Resultados del ANOVA para cromo.	60
6.7	Resultados del ANOVA para plomo	61
6.8	Resultados del ANOVA para cadmio	62
6.9	Valores de concentración de la preparación para la primer curva en mg/kg.	70
6.10	Valores de concentración de la preparación para la segunda curva en mg/kg.	70
6.11	Valores de concentración de la preparación para la tercera curva mg/kg.	71
6.12	Valores de regresión para cromo en cada una de las seis muestras.	72
6.13	Resumen de valores de cromo obtenidos por el método de adición de estándar.	74
6.14	Análisis de los residuales.	78
6.15	Resumen de valores de plomo obtenidos por el método de adición de patrón variando la concentración de adición.	80
6.16	Resumen de valores de cadmio por el método de adición de patrón.	85
6.17	Concentraciones de los patrones en la muestra EC 680k.	88
6.18	Valores de los parámetros de la regresión para cada una de las muestras EC 680K en cromo.	89
6.19	Valores de concentración en mg/kg de los patrones para la cuantificación de Cr, Pb y Cd en EC 680k.	92
6.20	Valores de cromo para los patrones utilizados en la cuantificación por medio de calibración externa (curva de calibración).	94
6.21	Desglose de resultados de cromo por la calibración externa	95
6.22	Resumen de resultados de cromo en EC 681K por medición.	97

6.23	Resumen de resultados de cromo en EC 681k por muestra.	98
6.24	Análisis de varianza de los resultados de cromo en las tres mediciones.	99
6.25	Valores de porcentaje de sesgo relativo.	100

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
2.1	Juego de calibrantes de polietileno en forma de discos, de la empresa Panalytical, denominados TOXEL para análisis específicos por FRX.	14
2.2	Material de referencia certificado de polietileno en forma de pellets, de procedencia del instituto metrológico europeo IRMM.	14
2.3	Polipropileno usado en la prueba CCQM para análisis de Cd, Cr, Hg y Pb.	15
2.4	Resultados obtenidos del elemento Pb en polipropileno en la prueba de intercomparación CCQM P106.	16
2.5	Equipo de extrusión para producir materiales plásticos granulados.	17
2.6	Equipo de inyección de molde para producir discos sólidos plásticos.	17
2.7	Método de cuantificación por adición de estándar.	20
2.8	Pellets de polietileno ERM EC-681k y un disco del mismo material calcinado y fundido.	23
2.9	Equipo de fusión marca Claisse modelo FLUXER BIS!	25
5.1	a. Señal de la línea espectral $K\alpha_{1,2}$ del cromo ($2\theta = 69.39^\circ$). b. Ajuste de PHD en el detector dúplex.	33
5.2	a. Señal de la línea espectral $L\beta$ del plomo ($2\theta = 28.22^\circ$). b. Ajuste de PHD de la señal de plomo.	34
5.3	Señales espectrales en el intervalo angular de 19 a 24 ° de 2θ , utilizando un cristal analizador LiF220.	35
5.4	a. Señal de la línea espectral $K\alpha_1$ del cadmio ($2\theta = 21.8^\circ$). b. Ajuste de PHD en el detector de centelleo.	36
5.5	Polietileno calcinado mezclado con fundente.	39

5.6	Polietileno calcinado sin fundente.	39
5.7	Esquema general de la preparación de muestras de polietileno calcinadas y fundidas en boratos.	41
5.8	Esquema general de la preparación de patrones con el método de adición de patrón en polietileno.	45
5.9	Esquema general de medición con tres preparaciones independientes de curva de calibración y seis muestras de polietileno EC 681k.	47
6.1	Imagen de fundente a 150 aumentos.	53
6.2	Acercamiento a una partícula de fundente con polietileno calcinado.	53
6.3	Espectro obtenido por microanálisis de la región 4.	54
6.4	Muestra calcinada sin adición de fundente, mostrando en los recuadros las áreas donde se realizó el microanálisis.	55
6.5	Espectro de la región 1 obtenido por microanálisis.	56
6.6	Región analizada por microscopio <i>Superprobe</i> .	57
6.7	Resultados del análisis usando un cristal PET.	58
6.8	Resultado del análisis usando un cristal LiF	58
6.9	Gráfica de predicciones del diseño de experimento 2 ^k .	63
6.10	Comportamiento del cromo al incremento de la cantidad de muestra.	64
6.11	Comportamiento del plomo al incremento de la cantidad de muestra.	65
6.12	Comportamiento del cadmio al incremento de la cantidad de muestra.	65
6.13	Crisol de platino-oro con 5 g de polietileno y fundente (MTBL) después de un proceso de calcinación a 950 °C.	67
6.14	Resultados de cromo y sus valores estadísticos desglosados	68

	por cantidad de muestra, con y sin oxidante.	
6.15	Resultados de plomo y sus valores estadísticos desglosados por cantidad de muestra, con y sin oxidante.	69
6.16	Resultados de cadmio y sus valores estadísticos desglosados por cantidad de muestra, con y sin oxidante.	69
6.17	Regresión para cromo usando la primer preparación y la muestra 1.	71
6.18	Resumen de resultados de cromo en la primera curva.	73
6.19	Resumen de resultados de cromo en la segunda curva.	73
6.20	Resumen de resultados de cromo en la tercer curva.	73
6.21	Resumen de resultado de las tres mediciones.	75
6.22	Regresión para plomo usando la primer preparación y la muestra 1.	76
6.23	Resumen de resultados de la segunda curva.	77
6.24	Regresión para plomo en el polietileno EC 681K usando una concentración <i>mayor</i> en la adición de disolución.	78
6.25	Resultados gráficos del análisis de residuales.	79
6.26	Regresión para el plomo en el polietileno EC 681k usando una concentración <i>menor</i> en la adición de disolución.	79
6.27	Medición de blancos analíticos para comprobar la contaminación de plomo en los crisoles de platino.	82
6.28	Configuración electrónica del plomo $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$.	83
6.29	Regresión por adición de patrón para cadmio en EC 681k de la muestra 1.	84
6.30	Regresión por adición de patrón para cadmio en EC 681k de la muestra 1, cambiando la escala del eje “y” (intensidad).	85
6.31	Señales obtenidas del análisis cualitativo para Cd.	86
6.32	Acercamiento de la posición 2θ 21.6 donde aparece la señal	86

	de Cd $K\alpha_1$, al usar un cristal LiF 220.	
6.33	Medición de blancos analíticos con diferentes tipos de limpieza de los crisoles para determinar la presencia de cadmio.	87
6.34	Curva característica de la determinación de Cr en el material de referencia EC 680k.	88
6.35	Resumen de los resultados de cromo en las tres muestras de EC 680k.	89
6.36	Regresión representativa de plomo en el material de referencia certificado EC 680k.	90
6.37	Resumen de los resultados de plomo en las tres muestras de EC 680k.	90
6.38	Regresión para la muestra 1 del cadmio en EC 680k.	91
6.39	Resumen de los resultados de cromo en las dos muestras del NMIJ.	92
6.40	Regresión por el método de adición de patrón para Pb en la M1 del material NMIJ 8113a.	93
6.41	Resultados de plomo en el material de referencia certificado NMIJ 8113a.	93
6.42	Curva de calibración de cromo usando una disolución espectrométrica SRM 3112a y mezcla de fundente TMBL.	95
6.43	Gráfica de intensidades de materiales de referencia certificados (MRC) contra concentración de cromo.	96

I. INTRODUCCIÓN

Debido a la excesiva generación de basura electrónica se han venido estableciendo diferentes normativas internacionales tales como la Directiva 2002/95/ECRoHS (Restriction of Hazardous Substances) y la Directiva 2002/96/ECWEEE (Waste electrical and Electronic Equipment), para regular las concentraciones de metales pesados como plomo, mercurio, cadmio, cromo hexavalente, así como brominados retardantes de flama. Estos componentes se adicionan rutinariamente a los diferentes tipos de plásticos de equipo electrónico y eléctrico durante su manufactura, para realzar o suprimir propiedades específicas, siendo elementos que pueden afectar severamente la salud del ser humano y al medio ambiente.

Así pues, para definir criterios y metodologías del reciclaje de componentes plásticos derivados de la electrónica, así como precisar límites máximos permisibles de componentes tóxicos para prevenir daños a la salud o medio ambiente, es importante conocer sus concentraciones y su naturaleza sobre todo considerando que en cada componente se pueden encontrar varias sustancias o elementos y en diferentes concentraciones (Ernest y col., 2000.; Lincoln y col., 2007).

Para soportar los resultados de las mediciones de concentración de estos contaminantes y su control, se debe contar con técnicas y métodos apropiados, que proporcionen resultados precisos y exactos. Las técnicas de medición de concentración que se consideran más comunes y apropiadas para este fin son; espectrometría de emisión óptica con plasma acoplada inductivamente (ICP-OES; Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry), espectrometría de absorción atómica con sistema de atomización por flama (FAAS; Flame Atomic Absorption Spectroscopy), espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS; Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) y espectrometría de masas con dilución isotópica (IDMS; Isotopic Dilution Mass Spectrometry). El método de preparación de muestra que se utiliza generalmente es por medio de una digestión ácida, habitualmente para un mejor resultado, asistida por la tecnología de microondas.

La espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX; X Ray Fluorescence), no era considerada como una técnica que pudiera igualar su desempeño con las técnicas mencionadas anteriormente, aunque los recientes avances de diseño en esta técnica la han colocado como una nueva opción; más rápida, fácil y económica para cuantificación de metales pesados en plásticos. Aunque se debe considerar que debido a que FRX es una técnica completamente comparativa, se requiere tener patrones (materiales de referencia) de matriz similar a la muestra de interés para realizar la cuantificación y obtener resultados exactos. Considerando además, que el analito de interés esté dentro del intervalo de la misma.

El proyecto aquí expuesto sugiere un procedimiento de preparación de muestra por fusión y el método de cuantificación por adición de patrón. En la preparación de muestra por fusión se intentará destruir la matriz polimérica y mantener a los analitos en una nueva matriz de vidrio en base a tetraboratos. El cambio de matriz resulta muy importante, y las diferencias de concentración de los elementos que forman la matriz no resultarán determinantes para realizar la comparación de la muestra problema con otras muestras de polietileno de matrices diferentes. Pero principalmente, permitirá la armonización con otros calibrantes que se tengan a mano en el laboratorio asegurando la exactitud de la medición.

El objetivo es encontrar un método de análisis para este tipo de materiales que sea fácil, rápido, económico, acorde a la química verde, pero sobretodo que mantenga una exactitud similar a la obtenida por otras técnicas espectrométricas más sofisticadas.

Con el fin de tener valores de referencia para comparar los resultados obtenidos de la experimentación, la muestra que se utilizará para el desarrollo del método es un material de referencia certificado (ERM-EC681k, Polietileno de baja densidad), procedente del IRMM (Institute for Reference Materials and Measurements; Instituto de Mediciones y Materiales de Referencia de la Unión Europea). Los analitos de interés para su cuantificación son Cr, Pb y Cd.

II. REVISIÓN DE LITERATURA

El éxito de la industria electrónica durante la última década, ya sea en computadoras, teléfonos móviles u otros equipos electrónicos personales, ha sido extraordinario (Realff y col., 2004). Sin embargo el rápido avance de la tecnología en esta área, ha hecho que el tiempo de vida útil de estos equipos sea cada vez más corto, y que éstos sean desechados rápidamente. En consecuencia cada vez es mayor la cantidad de lo que se llama Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) o e-waste, en un término más corto, y que se refiere a la basura electrónica.

La basura electrónica no puede ser considerada como cualquier basura debido a que contiene sustancias tóxicas y peligrosas. Por ejemplo, el 6% del peso total del monitor de una computadora es plomo. Por lo que resulta irresponsable y no sustentable el desecho de estos artículos hacia el medio ambiente si no se siguen ciertos tipos de regulaciones.

Se contemplaba que en el 2005 una computadora sería obsoleta por cada nueva que entrara en el mercado. Entre los años del 1997 al 2004, 315 millones de computadoras se consideraron obsoletas, lo cual resultó en una descarga de 550×10^6 kg de Pb, 900 000 kg de Cd, 180 000 kg de Hg y $0,5 \times 10^6$ kg de Cr (VI). Adicionalmente se estimó que hubo $1\,800 \times 10^6$ kg de plástico y al menos 159×10^6 kg de retardantes de flama brominados provenientes de los monitores (Realff y col., 2004).

Pero la basura electrónica no solo está compuesta de materiales tóxicos sino también de materiales valiosos como hierro, cobre, aluminio y oro. Algunas veces es posible recuperar de una PC hasta 4 g de oro. Esto significa una oportunidad de negocios, ya que estos materiales considerados valiosos, pueden estar en una proporción arriba del 60%, mientras que los contaminantes comprenden el 2,7 % (Widmer y col., 2005).

En los últimos años, el reciclaje de la basura electrónica ha comenzado a ser una práctica regular en casi todo el mundo por razones de protección a la salud, al medio ambiente, y también económicas. Pero esta práctica no es una tarea fácil ya que existen diferentes problemas que enfrentar, como los señalados a continuación.

II.1 Mecanismo de colección de basura electrónica

La colección de la basura electrónica se lleva a cabo en diferentes formas dependiendo del lugar, por ejemplo, en Europa, Japón o Estados Unidos se siguen diferentes lineamientos de acuerdo al costo y la escala al cual pretende hacerse (Realf y col., 2004; Widmer y col., 2005; IEC ACEA ad hoc Working Group. 2004). Un aspecto crucial es determinar un mecanismo de colección correcto y estandarizarlo a nivel mundial.

II.2 Producción contra tratamiento de la basura electrónica

La tendencia hacia la dominante era computacional, significa que cada día más y más comodidades contendrán microprocesadores en el futuro. La frontera entre el equipo “clásico”, tal como los refrigeradores o lavadoras, y el equipo electrónico será borrosa. Se puede observar hoy en día que los objetos considerados puramente eléctricos, ahora están equipados con chips de computadora y se han transformado en objetos electrónicos. Esto mismo sucede con los juguetes.

Adicionalmente, debido a la tendencia a miniaturizar cada vez más los equipos (menor peso), se emplean cada vez más dispositivos electrónicos (Kang y col., 2006). Esto significa que existe un incremento en la demanda, por ende en la producción, ocasionando una mayor cantidad de basura electrónica en un tiempo que no es igual al de reciclaje.

II.3 Reciclaje

El diseño de sistemas de reciclaje concierne con decisiones estratégicas que determinen cómo el producto de desecho puede ser transformado a producto de reciclaje; partes, materiales o energía. Este diseño puede ser estudiado por la empresa que manufactura estos componentes, pero debido a la competencia de precios en el mercado, muchas compañías manufactureras están continuamente apareciendo y desapareciendo y ocasionan que muchas piezas queden en la “orfandad”, dificultando el seguimiento de la pieza fabricada para un desecho controlado. En conclusión, resulta complejo diseñar un mecanismo efectivo debido a la falta de control y rastreabilidad de los componentes existentes.

Por otra parte, debido a que la basura electrónica es una combinación de materiales valiosos que se desean recuperar, acoplados a materiales tóxicos, la separación puede resultar difícil. Las dificultades son debidas principalmente a su complejidad y la ausencia de métodos. Este es el caso de los plásticos que contienen retardantes de flama que impiden el proceso de reciclado.

II.4 Costo del reciclaje a la salud

Por la demanda, los precios de los equipos están bajando continuamente, haciendo muchas veces que resulte más económico comprar un equipo nuevo que implementar los procesos de pruebas, desensamble y reciclado. Este hecho hace que sea más sencillo realizar el reciclaje en forma casi artesanal que por medio de procesos tecnológicos.

Como resultado, la basura electrónica es exportada muchas veces de países del primer mundo hacia países en vías de desarrollo, tales como India, China y Sudáfrica (Realff y col., 2004; Widmer, 2005), donde el reciclaje que se realiza es manual. Esto incrementa notablemente la posibilidad de intoxicación en el ser humano ya que los

trabajadores no utilizan equipo de seguridad, además de que debe resaltarse que muchas veces los que realizan este tipo de trabajo son niños.

II.5 Legislación actual

Para disminuir el impacto negativo del incremento de la basura electrónica hacia el ser humano y el ambiente, la Unión Europea ha introducido algunas regulaciones que los fabricantes deben cumplir al fabricar equipo eléctrico y electrónico.

La Directiva 2002/95/EC RoHS (Restriction of Hazardous Substances: Restricción de sustancias peligrosas), empezó a ser efectiva a partir del 1º de julio del 2006 y se refiere a la restricción del uso de cantidades de plomo, mercurio, cadmio, cromo hexavalente y brominados retardantes de flama en equipo eléctrico y electrónico nuevo. Los límites permitidos de todas las sustancias excepto para cadmio, son de 1 % fracción masa (10 000 mg/kg). En el caso de cadmio está restringido a 0,01% fracción masa (100 mg/kg).

Por otra parte, *La directiva 2002/96/EC WEEE*, la cual entró en vigor en agosto 13 del 2005, establece que los fabricantes tomen responsabilidad en la colección, reciclado y tratamiento de virtualmente toda la basura eléctrica y electrónica (Hicks y col., 2005).

De acuerdo a la directiva de la Unión Europea, hay diez categorías de basura electrónica (WEE) (Nham, 2010):

1. Grandes electrodomésticos caseros.
2. Pequeños electrodomésticos caseros.
3. Equipo de tecnología de información y telecomunicaciones.
4. Equipo de consumo.
5. Equipo de alumbrado.
6. Herramientas eléctricas y electrónicas (con excepción de estaciones a gran escala y herramientas industriales).

7. Juguetes, equipo de deporte y tiempo libre.
8. Dispositivos médicos (con excepción de todos los productos implantados e infectados).
9. Instrumentos de monitoreo y control.
10. Dispensadores automáticos.

De las diez categorías listadas arriba, de la categoría 1 a la 4 conforman casi el 95% de la basura electrónica generada (Hicks y col., 2005).

Las iniciativas RoHS y WEEE han iniciado a ser globales (IEC ACEA ad hoc Working Group. 2004). En Estados Unidos, California, tiene su Acta de Reciclado de Basura Electrónica del 2003 (Kang y col., 2006), China tiene su versión de regulaciones RoHS y empezó a ser efectiva a partir del 2006 (Hicks y col., 2005) y Japón tiene una Guía para el manejo de sustancias químicas en productos (JGPSSI, 2006).

Adicionalmente, debido a la alta toxicidad de estos contaminantes, especialmente cuando son incinerados o reciclados en ambientes no controlados, la *Basel Convention*, adoptada por la Unión Europea y por los miembros de la Organización para desarrollo y cooperación económica (*Organization for Economic Cooperation and Development; OECD*), se ha enfocado a limitar el movimiento de esta basura hacia el punto más cercano de reciclado desde el punto de su generación (Realf y col., 2004).

Aunque la basura electrónica se enfoca principalmente a los elementos Cd, Pb, Cr, Hg y Br (presentes en los retardantes de flama), un polietileno contiene además otros elementos utilizados como aditivos: selenio (Widmer, 2005), cobre (Hicks y col., 2005; Wolska, 2003 y 2005.), antimonio (Wolska, 2003; Peris y col., 1992), bario (Wolska, 2005; Peris y col., 1992), níquel y zinc (Wolska, 2005.) y arsénico (Wolska, 2005; Peris y col., 1992), los cuales para este trabajo no serán considerados.

II.6 Marco toxicológico

Las formas preferentes en que las sustancias tóxicas derivadas de la basura electrónica afectan la salud del ser humano, en apariencia, son a través de los procesos de fabricación y reciclaje. Sin embargo, también su forma de deposición puede causar efectos nocivos al ser humano y al medio ambiente.

El efecto de intoxicación por metales pesados es muy conocido y generalmente es común tener presente cuidarnos de su contaminación, sin embargo no se debe perder de vista a los brominados retardantes de flama. Estos están presentes en forma muy inocente y cercana a nosotros a través de textiles, materiales de construcción, muebles y equipo electrónico. La relevancia de estos compuestos órgano halógenados es su alta persistencia y su bajo perfil de degradación. Los seres humanos no sólo estamos expuestos a ellos por inhalación sino a través de consumo de alimentos de origen animal, por ejemplo el pescado (Vos y col., 2003).

En el Cuadro 2.1 se muestran los elementos tóxicos principales de la basura electrónica y el efecto que producen sobre la salud y el medio ambiente.

Cuadro 2. 1 Características tóxicas de los principales componentes de la basura electrónica.

	LOCALIZACIÓN EN EQUIPO ELECTRÓNICO	EFFECTOS EN LA SALUD	IMPACTO SOBRE EL MEDIOAMBIENTE
Pb	Algunas baterías. Televisores con tubo de rayos catódicos (CRT): 0 a 3% en el panel, 70% en el vidrio, 24% en el embudo y 30% en el cuello. En las soldaduras (40%), tarjetas madre y circuitos plástico del cableado.	Ataca al sistema nervioso, desarrolla anemia, daño en los riñones, dolores severos en el estomago, debilidad muscular y daño cerebral severo suficiente para provocar la muerte.	La estructura química de este metal está directamente afectado por su pH, pero la mayoría de los compuestos son insolubles en agua. Dificilmente se acumula en plantas o se transfieren a la comida. No es bioacumulable en pescado pero lo hace en otros mariscos. Si se rompe o incinera las partículas se transmiten al medioambiente por medio de aire y suelo.
Cd	Chips, resistores SMD, detectores infrarrojos, semiconductores, modelos viejos de tubos de rayos catódicos, paneles de computadoras. En plásticos como estabilizadores, como pigmento en cables, tarjetas madre, monitores y tarjetas electrónicas impresas.	Clasificado como un tóxico con efectos irreversibles a la salud y clasificado como carcinógeno. Ataca riñones y pulmones.	Entra al medio ambiente a través del agua y el suelo que después es absorbido por las plantas. Bajas concentraciones pueden causar alteraciones en la ecología y el balance de los nutrientes del suelo. Puede bioacumularse en hongos, ostiones, camarones, mejillones y pescado.
Cr VI	Usado como un endurecedor del plástico y como capa protectora de algunos componentes metálicos. Cuando los componentes electrónicos son quemados, el 99% de Cr ^{VI} permanece en residuos y cenizas, contaminando suelo. Puede alcanzar corrientes de agua con riesgos altos significativos.	El efecto sobre el ser humano depende del tipo de exposición. Inhalación causa catarro, hemorragia nasal, úlceras y perforaciones en los senos nasales. La ingestión daña el estomago, riñones, hígado, causa úlceras, convulsiones e incluso la muerte. El contacto directo con la piel causa úlceras. Carcinógeno sólo cuando es inhalado.	Se encuentra difícilmente en la naturaleza como Cr ^{VI} . Su presencia en el medio ambiente es principalmente a través del aire y se atribuye principalmente a plantas industriales emisoras, la combustión de combustibles en zonas residenciales y comerciales.
Hg	Termostatos, sensores de posición, interruptores, lámparas de descarga, baterías, tarjetas electrónicas impresas. En pantallas de luz fluorescente LCD, en interruptores que permiten que se apaguen mientras no se esté trabajando y en baterías. Es muy volátil y fácilmente se libera por medio de incineración o rompimiento.	En todas sus formas representa un riesgo a la salud humana, pero su mayor riesgo es como metil mercurio orgánico. Ataca el sistema nervioso. Exposiciones de tiempo corto causan daños pulmonares, náuseas, vómito, diarrea, presión alta e irritación de ojos y piel. Exposiciones largas pueden causar daño permanente en el cerebro, riñones, cambios neurológicos, irritabilidad, temblores, miopía, sordera, problemas de memoria, delirio, alucinaciones y tendencias suicidas. Afecta el desarrollo de fetos.	En forma pura es extremadamente volátil y en la minería, incineración o manufactura se libera este compuesto a la atmósfera. Cuando en cualquiera de sus otras formas, logra contacto con agua o suelo, éste cambia a mercurio metil orgánico mediante la acción de una bacteria. En forma orgánica el mercurio es más accesible a vivir en organismos y comida. Se acumula en organismos vivos y se concentra a través de la cadena alimenticia, particularmente en el pescado.
RETARDANTES DE FLAMA BROMINADOS			
PVC (Policloruro de vinilo)	Es usado como un aislante en ciertos tipos de cables y equipo electrónico. En las carcasas de computadoras.	La producción y quemado genera dioxinas y furanos que contribuyen a la contaminación del aire y a enfermedades respiratorias.	Este compuesto se disemina en el medio ambiente debido a su uso extendido. Es soluble en agua si hay aceites o grasas presentes. Hace cadenas fácilmente con aceites pero también se degrada fácilmente en contacto con oxígeno.
PBB (bifenilos polibrominados)	Tarjetas electrónicas impresas, conectores, cubiertas de plástico y cables. La producción de PBB fue parada en estados Unidos en 1976 y en el mundo en el año 2000.	Puede dañar los riñones, el hígado y el tiroides. Los fetos que fueron expuestos tuvieron problemas endocrinos. Se sospecha como un compuesto carcinógeno.	Se disuelve pobremente en agua pero se adhiere fuertemente al suelo, y a través de éste puede alcanzar la comida, ya que se mantiene perfectamente mientras pasa por la cadena alimenticia.
PCB (bifenilos policlorinados)	En condensadores y transformadores, equipo electrónico viejo, por sus propiedades como congelante, lubricante y por su resistencia a altas temperaturas.	Puede causar anemia, daños en la piel, hígado, estomago y tiroides. La contaminación en mujeres embarazadas puede ser muy riesgoso y resultados de investigación demuestran que el PCB puede ser carcinógeno.	Este compuesto si es enterrado en basureros, puede gotear a través de de las capas de la superficie del suelo, alcanzando mantos acuíferos, contaminándolos.
PBDE (Difenil eters polibrominados)	Usado en equipo electrónico y en cables aislantes.	Las exposiciones pueden ocurrir en el momento en que se reciclan los plásticos que contienen esta substancia. El PBDE, conteniendo de 4 a 6 moléculas brominadas, pueden actuar como tiroxina, dañando el sistema endocrino. Los niños expuestos presentan daños en la tiroides y anomalías neurológicas.	Se libera fácilmente al medio ambiente. Disuelve pobremente en agua y se adhiere fuertemente al suelo, cruzando hacia organismos, animales y comida dependiendo del nivel de concentración del brominado. De la concentración más baja se obtienen los PBDE más tóxicos. Casi omnipresente, se encuentra tanto en organismos de agua fresca como en organismos de agua dulce, mamíferos, pájaros. Cuando el PBDE es incinerado, produce dioxinas y furanos.

(Román, 2007)

II.7 Marco Ecológico

En las ciudades, se observa aún más fuerte la huella ecológica por los problemas que origina el hombre al desarrollar materiales para sus necesidades cotidianas. En este caso específico, los problemas ecológicos que presenta la proliferación de basura electrónica en el medio ambiente y su forma de degradación perturban al ecosistema, agua o suelo, por lo que conviene restringir o modificar su manufactura, o en caso necesario, promover alternativas de biorremediación.

La contaminación por basura electrónica afecta al ecosistema en sus propiedades colectivas y emergentes, presentando dos tipos de problema: el consumo de energéticos para su elaboración y la contaminación ambiental posterior a su uso, afectando principalmente a la comunidad biótica.

En la fabricación de este tipo de equipos se requiere la manufactura detallada de cada una de las pequeñas piezas que los integran, el proceso de fabricación de cada uno de ellos consume gran cantidad de energía (combustibles) que después se transforman y obviamente afectan el ciclo bio geoquímico del carbono. Adicionalmente la utilización de metales en sus componentes eléctricos y electrónicos, también llegan a afectar al ambiente y consecuentemente, el bienestar del hombre.

Adicionalmente, las características de resistencia que presentan estos materiales provocan contaminación después de su tiempo de vida útil, ya que no son degradados por los microorganismos del suelo y permanecen visibles en el medio ambiente por tiempo indefinido.

Para enmendar el problema de degradación se ha experimentado, y encontrado con éxito, soluciones tales como la utilización de cepas de hongos capaces de degradar el polietileno (*Aspergillus flavus*), que funcionan a determinadas condiciones de pre tratamiento, temperatura y pH (Méndez y col., 2007).

Adicionalmente, en forma experimental se han hecho estudios de biorremediación, la cual es una tecnología basada en el uso de organismos naturales o mejorados genéticamente para recuperar sitios contaminados y proteger el ambiente (Torres, 2003).

Otra solución que se encuentra en este momento en su etapa preliminar es el desarrollo de nuevos plásticos degradables como el biopolietileno, que permitan seguir aprovechando las características buenas del material pero con vista a una menor contaminación (PLASTIVIDA, Entidad Técnica Profesional Especializada en Plásticos y Medio Ambiente, 2007).

II.8 Técnicas de análisis químico elemental

Los métodos más comúnmente usados para la cuantificación de elementos pesados que permiten obtener una buena exactitud en los resultados son: espectrometría de emisión óptica con plasma acoplada inductivamente (ICP-OES; Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry), espectrometría de absorción atómica con sistema de atomización por flama (FAAS; Flame Atomic Absorption Spectroscopy), espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS; Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) y espectrometría de masas con dilución isotópica (IDMS; Isotopic Dilution Mass Spectrometry). (IEC ACEA ad hoc Working Group, 2004; Nham, 2010). Técnicas que requieren de una alta inversión económica y de una preparación de muestra cuidadosa, lenta y también costosa.

Generalmente, en las técnicas anteriormente mencionadas, la mejor opción en la preparación de muestra es mediante la digestión ácida de la muestra asistida por un equipo de microondas y llevada a cabo por un analista con experiencia.

Los reactivos usados para la digestión son principalmente, ácido nítrico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, peróxido de hidrógeno, agua destilada des ionizada, generalmente usando un sistema de purificación Milli-Q (Millipore).

Sin embargo para FAAS, donde se ha utilizado ácido sulfúrico en la digestión tanto de muestras como de patrones, se han encontrado diferencias fuertes en los resultados debido a las diferentes concentraciones del ácido que se usaron, haciendo imposible obtener una matriz cercanamente similar entre las muestras y los patrones usados para la cuantificación (calibrantes). Así mismo, en análisis realizados por ICP OES, se ha observado que con estas muestras complejas es difícil librarse de interferencias, por lo que se optó por el método de adición de patrón para la cuantificación. Aunque hay resultados que muestran que este método es bastante inconveniente y difícil de usar en métodos multi elementales (Ernest y col., 2000).

En resumen, las principales desventajas de estas técnicas espectrométricas es la de no contar siempre con el método de digestión apropiado para obtener buenos resultados y la ausencia de referencias confiables para la cuantificación, que demandan materiales de referencia muy específicos o costosos. Como para la técnica de ICP-IDMS, la cual para el proceso de cuantificación requiere de uno o varios isótopos, un manejo cuidadoso y un ambiente muy limpio.

II.8.1 Análisis por espectrometría de FRX

La espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX) se considera como una técnica relativamente sencilla y económica para realizar este tipo de mediciones automáticamente. Los consumibles son de bajo costo, y no son peligrosos para el ser humano. La versatilidad de la técnica permite análisis cualitativos rápidos y análisis cuantitativos multi elementales en diferentes concentraciones, desde el orden de mg/kg hasta porcentos de fracción masa.

En mediciones de polietileno, se ha demostrado que la FRX tiene capacidad de alcanzar bajos límites de detección, buena exactitud y reproducibilidad, tanto a corto como a largo plazo como puede verse en los Cuadros 2.2, 2.3, 2.4 y 2.5 (Wolska, 2003 y Wolska, 2005).

Cuadro 2. 2 Límites de detección modificando el tiempo de recolección de pulsos (señal).

Elemento	Cr	Cd	Pb	Hg	Br
Límite de detección mg/kg (usando 100 s)	0.51	0.11	2.22	0.93	0.19
Límite de detección mg/ kg (usando 600 s)	0.21	0.05	0.91	0.38	0.08

Cuadro 2.3 Resultados de exactitud midiendo tres veces un patrón como muestra desconocida.

Elemento	Cr	Cd	Pb	Hg	Br
Valor de referencia (mg/kg)	5.90	6.60	5.20	1.29	38.5
Valor obtenido (mg/kg)	5.87	6.88	5.29	1.20	40.13

Cuadro 2.4 Repetibilidad y reproducibilidad a corto plazo (20 mediciones consecutivas).

Elemento	Cr	Cd	Pb	Hg	Br
Media (mg/kg)	6.08	6.76	5.39	1.40	40.01
Desviación estándar	0.16	0.30	0.12	0.21	0.11
Desviación estándar relativa RSD	2.68	4.44	2.26	14.88	0.27

Cuadro 2.5 Repetibilidad y reproducibilidad a largo plazo (mediciones sobre 3 semanas).

Elemento	Cr	Cd	Pb	Hg	Br
Media (mg/kg)	5.98	6.88	5.43	1.59	39.84
Desviación estándar	0.23	0.24	0.10	0.33	0.19
Desviación estándar relativa RSD	3.28	3.53	1.89	20.69	0.48

Con el fin de realizar las caracterizaciones multielementales, empresas especializadas en mediciones por FRX e institutos metrológicos nacionales (Japón, Unión Europea) comercializan materiales de referencia para ser usados como calibrantes (Mans C., y col. 2007). Sin embargo, se debe hacer énfasis en que se obtienen buenos resultados sólo cuando la comparación es directa y las diferencias de composición entre muestras y calibrantes son pequeñas.

Este es uno de los aspectos más importantes para utilizar apropiadamente esta técnica; contar con materiales de referencia de la misma matriz que estén además en la misma forma, ya sea en discos o en pequeños pellets como se muestran en las Figuras 2.1 y 2.2. Esto es debido a que para cada analito, el cambio en la forma de la muestra e incluso espesores pueden ser determinantes para sesgar los resultados (Mans y col., 2007).



Figura 2.1 Juego de calibrantes de polietileno en forma de discos, de la empresa Panalytical, denominados TOXEL para análisis específicos por FRX.



Figura 2.2 Material de referencia certificado de polietileno en forma de pellets, de procedencia del instituto metrológico europeo IRMM.

Por supuesto, para asegurar un método de cuantificación más confiable, la mayor jerarquía se concede a los valores de concentración de los materiales obtenidos por institutos metrológicos.

Podría pensarse que al existir estos materiales de referencia en el mercado se solucionan los problemas de cuantificación por FRX. Sin embargo debe considerarse

que el número de estos materiales no son suficientes para la diversidad en composición química de las muestras problema. Y que para su análisis por FRX es difícil asegurar que:

- Las muestras problema se encuentren siempre dentro del intervalo de calibración
- Sea similar la matriz de la muestra y los materiales de referencia.

Por las razones anteriormente expuestas, es conveniente considerar la transformación de la matriz con el fin de poder combinar un mayor número de calibrantes y muestras, o la posibilidad de elaborar los propios calibrantes.

II.8.2 Comparación de FRX con otras técnicas espectrométricas

Para comparar mediciones hechas de Cd, Cr, Hg y Pb en una matriz similar a la propuesta en este trabajo usando diferentes técnicas analíticas, se puede tomar de ejemplo la prueba de intercomparación propuesta por los institutos metrológicos de Corea del sur (KRISS) y Japón (NMIJ). La prueba fue soportada por el grupo de trabajo de análisis inorgánico (IAWG) que forma parte del *Comité Consultativo de la Cantidad de Sustancia: metrología en química (CCQM)* del *Comité Internacional de Pesas y Medidas (CIPM)*. La muestra para esta prueba fue polipropileno aglomerado en pequeñas porciones (pellets) como los que se observan en la Figura 2.3.



Figura 2.3 Polipropileno usado en la prueba CCQM para análisis de Cd, Cr, Hg y Pb.

Entre las técnicas de análisis utilizadas por el *National Institute of Standard and Technology* (NIST) se encuentra FRX, la cual se observa con buenos resultados como puede apreciarse en la gráfica de determinación de plomo que aparece en la Figura 2.4 (Ma, 2010). Para esta prueba el NIST preparó sus calibrantes utilizando a la misma muestra como matriz, disolviéndola y mezclándola con compuestos órgano metálicos en solución. Después se eliminaron los solventes, se molió la muestra y ésta se prensó utilizando un poco de calor para fundirlos y obtener discos. Este tipo de adición debe ser muy cuidadosa y repetible para garantizar la homogeneidad en los calibrantes.

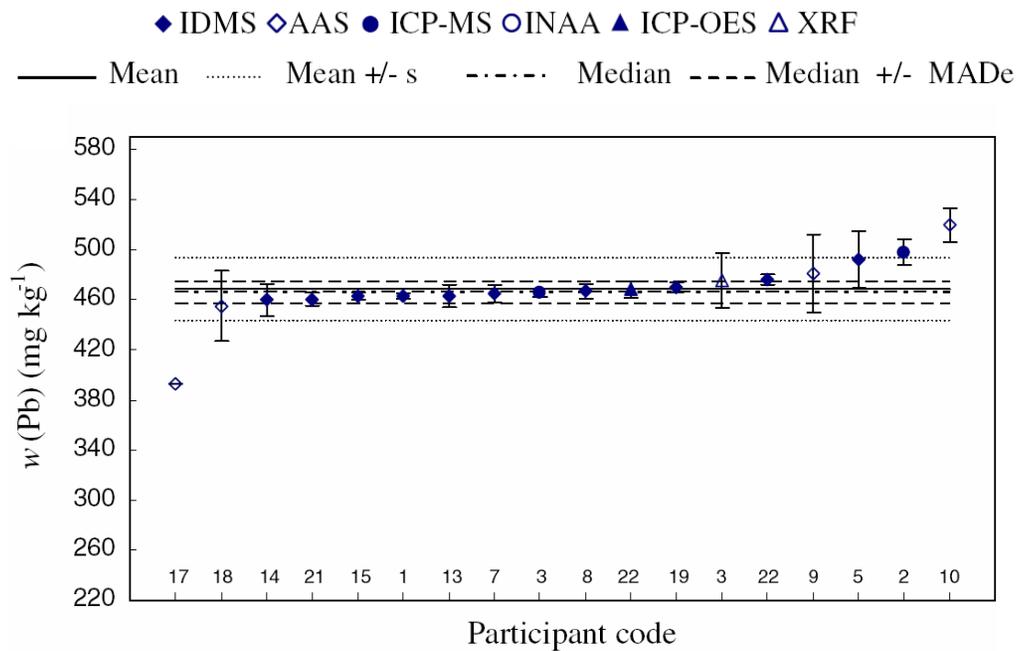


Figura 2.4 Resultados obtenidos del elemento Pb en polipropileno en la prueba de intercomparación CCQM P106.

Usualmente los laboratorios de la industria utilizan este prensado con calor para preparar sus muestras para su análisis por FRX (ASTM F2617-08). Una desventaja es que el equipo para realizar este proceso es muy costoso y el proceso es delicado. Sobre todo se debe evaluar si las muestras a analizar llegan al laboratorio en forma esporádica o son constantes.

En las Figuras 2.5 y 2.6 se muestran equipos de extrusión e inyección para este tipo de preparación de muestras (Mans y col., 2007).

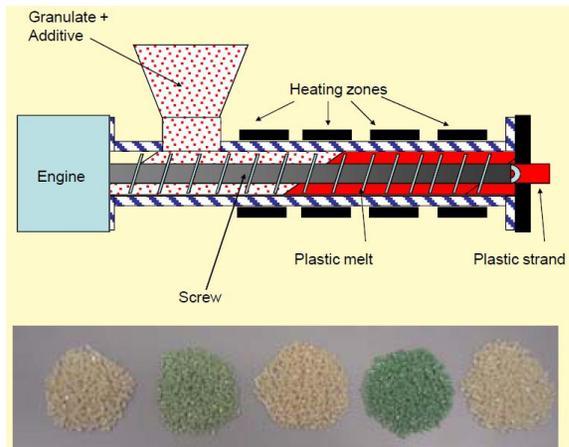


Figura 2.5 Equipo de extrusión para producir materiales plásticos granulados.

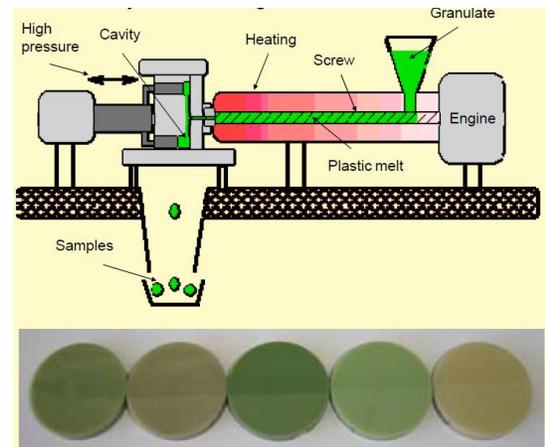


Figura 2.6 Equipo de inyección de molde para producir discos sólidos plásticos.

II.8.3 Transformación de matriz para su análisis por FRX

Por otra parte, anteriormente se ha intentado la transformación de la matriz polimérica de la muestra para realizar análisis por FRX. En 1992, Peris y col., propusieron un nuevo método de análisis multi elemental para Sb, Ba, Cd, Cr, Hg, Pb, y As en plásticos usando FRX después de una descomposición alcalina de la muestra y una etapa de pre concentración mediante co precipitación.

El método resulta bastante interesante debido a que generalmente la descomposición de la muestra depende del analito, es decir se realiza una descomposición separada de la matriz por cada analito, y este método sugiere una sola descomposición para después analizar todos los elementos. Sin embargo, el procedimiento aunque presume de rápido, requiere de bastos cuidados ya que durante la pre concentración se encontraron las siguientes variables de influencia: tiempo de digestión, salinidad, pH y los precipitantes (dietil di tiocarbamato DDTTC y rodisonato de sodio R).

II.8.4 Método propuesto para su análisis por FRX

El trabajo propuesto en este proyecto pretendió utilizar el método de adición de patrón para la caracterización, es decir, la adición de diferentes cantidades del elemento de interés sobre la misma muestra.

Para poder realizar la adición se pensó primeramente en la destrucción de la matriz mediante calcinación y posteriormente realizar la adición de cantidades conocidas de disoluciones espectrométricas certificadas y finalmente utilizar fusión de boratos para obtener una muestra en forma de solución sólida estable; un vidrio.

Los efectos de matriz son un aspecto muy importante en la cuantificación química por medio de la técnica de espectrometría de fluorescencia de rayos X, por tal razón es indispensable corregir los efectos de matriz siguiendo varios caminos, uno de ellos consiste en realizar los cálculos teóricos sobre efectos de absorción y reforzamiento de los rayos X en todos los elementos que conforman la matriz.

Otro método de corrección de matriz muy utilizado, más sencillo y más exacto que el anterior, consiste en igualar o compensar rápidamente los efectos de matriz en los patrones de calibración y en la muestra problema.

Otro método también empleado en mediciones de alta exactitud es el que se pretende implementar en este trabajo y consiste en remplazar la matriz de la muestra problema por otra matriz más idónea para el análisis por FRX, por supuesto que esta es la misma matriz que se utiliza para preparar los patrones de calibración. Es así que la matriz original de polietileno es destruida y los analitos se llevan a la matriz vítrea de tetraboratos la cual es prácticamente transparente a los rayos X.

Para el desarrollo de este método propuesto, se considera que no se requiere de más equipo que el que usualmente está en un laboratorio que hace mediciones por

espectrometría de FRX, lo cual disminuye considerablemente el costo del análisis y aumenta la rapidez sin detrimento de la calidad de los resultados.

Se consideró la posibilidad de realizar las mediciones en forma multi elemental que sería lo más conveniente, pero durante la experimentación se evaluaron los resultados obtenidos para observar si mantienen la exactitud deseada o si existe la necesidad de una preparación individual por analito.

II.8.5 Descripción de la técnica.

La espectrometría de fluorescencia por rayos X, es una técnica de análisis elemental aplicable a elementos con un número atómico mayor a 5. Se puede analizar materiales orgánicos e inorgánicos, en forma líquida o sólida. Las principales ventajas de esta técnica son rapidez, exactitud (dada por materiales de referencia confiables) y el hecho de que la muestra, excepto por pocos casos, no sufre daños durante el análisis.

El principio de la técnica se basa en que los rayos X poseen energías que son comparables con las energías de las capas interiores de electrones en un átomo (0,6 – 120 keV). La muestra es irradiada con rayos X primarios los cuales desplazan los electrones de las capas internas de los átomos presentes. Los electrones de las capas adyacentes ocupan las vacancias provocando una emisión de radiación X (segunda radiación o radiación fluorescente), con longitudes de onda características de los átomos presentes en la muestra. La diferente radiación X es separada mediante difracción usando cristales, y considerando el hecho de que la longitud de onda de los rayos X, 0,01-2 nm, es del mismo orden que los espacios inter iónicos de los materiales cristalinos. Posteriormente la señal es detectada mediante uno o dos detectores: detector de flujo FC y detector de centelleo SC (Bertin, 1978).

Actualmente las innovaciones en tecnología han permitido que los cristales analizadores sean de tipo curvo con el fin de obtener mejor resolución de la señal de interés. Y de igual forma, se ha mejorado el diseño de los detectores clásicos como el que se utilizará con el espectrómetro que llevará este trabajo, el cual es un detector dúplex de xenón combinado con un diseño de detector de flujo.

II.9 Método de adición de patrón o adición de estándar

La adición de patrón es un método muy utilizado en la espectrometría de absorción y emisión atómica, encontrando también aplicación en electroquímica y muchas otras áreas. Esta metodología es muy comúnmente usada cuando se trata de analizar concentraciones a niveles traza en sistemas ambientales y bioquímicos (Danzer y Currie, 1998). Utiliza a la propia muestra como matriz y se realizan adiciones controladas del analito de interés para efectuar una línea de regresión. Después mediante interpolación se conoce la concentración del analito. Este método asegura que sin importar la concentración del elemento de interés, este pueda caracterizarse en la muestra. En la Figura 2.7 se observa una gráfica típica de este método de cuantificación.

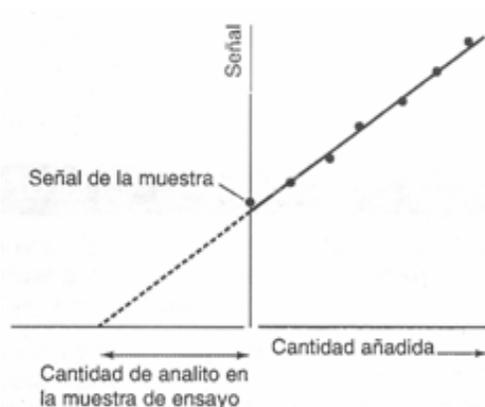


Figura 2.7 Método de cuantificación por adición de estándar.

El método de adición de patrón consiste en obtener una relación entre la señal o respuesta instrumental (FRX en este caso) con respecto a la cantidad de analito

presente en la muestra. Así pues, se prepara una serie de muestras enriquecidas añadiendo diferentes cantidades del analito, esto es lo que se conoce como adición de patrón, luego cada muestra enriquecida se mide instrumentalmente y de esta forma se obtiene la función analítica que relaciona justamente la cantidad añadida de analito en la muestra contra la señal del instrumento.

Como de costumbre, en esta función analítica la señal de la muestra se representa en el eje “y”, mientras que el eje “x” se expresa en términos de las cantidades de analito añadidas. La función analítica se calcula en forma usual, por medio del método de mínimos cuadrados. La concentración original del analito en la muestra se determina extrapolando al punto del eje “x” en que $y = 0$, este valor negativo sobre el eje “x” corresponde a la cantidad de analito en la muestra problema.

Este valor viene dado por a/b , la razón entre la *ordenada en el origen* y la *pendiente* de la recta de la regresión. La pendiente está referenciada a la sensibilidad de la respuesta del instrumento al cambio de concentración.

Ya que a y b están sujetos a error, el valor calculado también lo estará, por lo que la cantidad no se predice a partir de un único valor de “y”, sino que se considera una “*desviación estándar*” del valor extrapolado de “x”. Aumentando el número de puntos es posible mejorar la precisión (Miller y col., 1999). Además se debe considerar que la adición de patrón es un método de extrapolación, y en principio, es menos preciso que las técnicas de interpolación.

La función analítica del método de adición de patrón guarda cierto paralelismo con una curva de calibración típica ya que ambas describen la dependencia entre la señal instrumental y la concentración del analito, sin embargo presentan diferencias notorias que deben interpretarse adecuadamente. Una curva de calibración se prepara a partir de patrones de calibración externos e independientes a la muestra mientras que en la adición de patrón, los patrones se integran a la misma muestra.

El método puede presentar errores comunes, por ejemplo, al obtener una regresión lineal con un coeficiente de determinación " R^2 " muy cercano al 1 se puede pensar que se ha encontrado "la mejor curva". Por lo que no se debe perder de vista que el coeficiente de correlación no es el único parámetro que nos permite visualizar el comportamiento de la curva (Burke, 2010). Todo esto con el fin de asegurar que el tratamiento de calibración es el adecuado.

Por lo anteriormente expuesto, este método requiere de estimar su precisión y ser optimizado, lo cual podría en su momento ser apoyado por medio de métodos matemáticos (Larsen y col., 1973; Franke y Zeeuw, 1978; Nimura y Carr, 1990).

Otros efectos que presenta la adición de estándar son *efectos de matriz de rotación* y de *translación*, los cuales significan cambio en la señal analítica (cambio en la pendiente) y cambio en la línea base de la señal (cambio en la intersección en la ordenada) respectivamente. Y éstos son debidos a los otros componentes en la muestra sobre el analito. Estos efectos deben ser tratados separadamente, sin embargo existe un método generalizado que también puede ser tomado en consideración para no perder precisión (Ellison y Thompson, 2008).

Aunque hay estudios (Kelly y col., 2008) que mencionan que aun con las variaciones inherentes propias que presenta el método de adición de patrón, es posible una aproximación a una mejor exactitud y precisión si se utiliza gravimetría en vez de volumetría durante la preparación.

II.10 Preparación de muestras por fusión

Este método consiste en utilizar un fundente, como el borato de litio, que sirve también como disolvente. El método es común para la preparación de muestras de tipo cerámico y minerales. Básicamente lo que se hace es diluir el material en el fundente lo que ayuda a eliminar efectos de matriz (o efectos interelementales) y sus correcciones, ofrece la posibilidad de comparar muestras y calibrantes que tengan matrices

medianamente similares y disminuye la incertidumbre de la medición (Claisse, 1994; Morgenstern y col., 2005; Nakayama y Nakamura, 2008).

Una de las principales características del método es que se puede obtener un alto grado de homogeneidad durante la fusión. Se obtienen muestras en forma de discos de vidrio (amorfo) de tetraborato, Figura 2.8. Estos, al ser una solución sólida son más estables que una disolución líquida y pueden medirse repetidamente siempre y cuando sean conservados libres de humedad.

El equipo de fusión Claisse permite también la preparación de muestras para su análisis por AAS e ICP AES, en este caso usando peróxido de sodio, carbonato de sodio y piro sulfato de potasio.



Figura 2.8 Pellets de polietileno ERM EC-681k y un disco del mismo material calcinado y fundido.

II.10.1 Crisoles y moldes

En el proceso de fusión se utilizan crisoles y moldes hechos de una aleación 95% platino, 5% oro, buscando que ambos metales sean muy puros. La aleación (Pt-5%Au) ha demostrado ser el material más indicado debido a que es fuerte, estable y de larga duración. El crisol y el molde deben mantener la superficie que esté en contacto con el material, pulida a espejo. El diseño del crisol que se utilizará tiene el fondo convexo, lo cual aumenta considerablemente la eficiencia de la agitación, aumentando así la velocidad de disolución de la muestra.

II.10.2 Tipos de fundentes

Existen diferentes tipos de fundentes de alta pureza para este fin, siendo el más utilizado el tetraborato de litio TBL ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) y después el metaborato de litio MBL (LiBO_2). Adicionalmente en el mercado hay mezclas de estos dos fundentes y una de las más usadas es la mezcla 50 de TBL con 50 de MBL (MTBL).

Una selección apropiada de la composición de los fundentes evita la cristalización y reduce considerablemente la probabilidad de que el disco se pegue al molde de platino o que el disco se agriete o fracture.

II.10.3 Agentes oxidantes y agentes desmoldantes

Los agentes oxidantes y los agentes desmoldantes son reactivos químicos que se utilizan en concentraciones y cantidades pequeñas como “aditivos” para mejorar los resultados de la fusión. En la práctica normal, dependiendo del tipo de cada muestra se selecciona el tipo de agente y la cantidad.

Los agentes oxidantes, como su nombre lo indica, oxidan pequeñas cantidades de material orgánico o elementos parcialmente oxidados con el fin de hacerlos más estables, los más comúnmente usados son NH_4NO_3 , NaNO_3 , LiNO_3 .

Los agentes desmoldantes (non-wetting agent) disminuyen la tendencia a que la mezcla quede adherida en crisoles y moldes en estado sólido y en estado líquido. Algunos ejemplos de agentes desmoldantes son: NaBr , LiBr , KI , CsI , NH_4I .

II.10.4 Equipo de fusión

El equipo de fusión utilizado en la preparación es marca *Claisse* modelo *FLUXER-BIS!* En la Figura 2.9 se puede observar que el aparato está compuesto de dos unidades; la sección de los mecheros donde se realiza la fusión y un controlador electrónico separado.

Este equipo está diseñado para la preparación de discos de vidrio para su análisis por FRX y para la preparación de disoluciones para su análisis por ICP, AAS o vía húmeda.

Las características principales del instrumento son:

- Procesamiento simultáneo de 1 a 6 muestras.
- Siete programas, cada uno adaptable a toda clase de fusión, incluyendo diferentes pasos de calentamiento, velocidades, fusión y enfriamiento de las muestras.

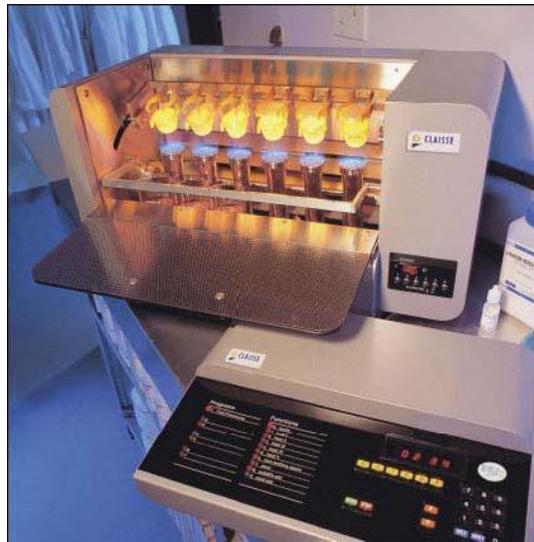


Figura 2.9 Equipo de fusión marca Claisse modelo FLUXER-BIS!

II.11 Beneficios del método propuesto

Al cambiar la matriz de la muestra de polietileno a vidrio, permite la comparación con otras muestras o calibrantes también de polietileno pero cuyas variaciones en composición química pudieran disminuir la calidad de la cuantificación disminuyendo además en forma notoria los efectos de matriz que son tan frecuentes en mediciones por FRX.

Así mismo, se pretende dar un impulso a la química verde en la preparación de este tipo de muestras al utilizar reactivos de menor cantidad y toxicidad en comparación con los usados en otras técnicas de análisis.

Los patrones generados al tener una matriz de vidrio y pudiendo almacenarse, pueden ser posteriormente utilizados en el análisis de otras muestras.

El proyecto contempla que el método de análisis desarrollado cuente con capacidad para detectar niveles de concentración equiparables con los niveles establecidos en la Unión Europea.

II.12 Estrategia para el desarrollo del proyecto

Se considera atacar principalmente el proceso de preparación de muestra y el método de cuantificación.

II.12.1 Condiciones óptimas instrumentales

Establecer las condiciones óptimas de medición en el espectrómetro, que aseguren que los analitos de interés estén libres de interferencias.

II.12.2 Preparación de muestra

Para la preparación de muestra, lo que se pretende es probar con diferentes parámetros hasta establecer la metodología con un alto grado de reproducibilidad de preparación de muestra. Las variantes que se estarán modificando son:

- Tipo de borato
- Presencia de un oxidante
- Cantidad de muestra

Para este fin se utilizó un diseño de experimento 2^k , considerando dos niveles y tres factores.

II.12.3 Cuantificación

Una vez que se haya comprobado la reproducibilidad en la preparación de la muestra, se utilizará en método de adición de patrón. Si es posible, adicionalmente se probará el método de calibración externa (curva de calibración). Adicionalmente para el análisis se prepararán varios blancos, para realizar correcciones de matriz.

II.12.4 Exactitud del método

Para evaluar la exactitud del método, durante el proceso se utilizará como muestra desconocida un material de referencia certificado (MRC), el cual se define como “*Un material suficientemente homogéneo y estable con referencia a sus propiedades específicas, establecido apto para su uso en medición. Está acompañado por documentos emitidos por una autoridad, que proporciona uno o varios valores de propiedades especificadas con incertidumbres y trazabilidades respectivas, mediante procedimientos válidos*” (ISO/IEC Guide 99; 2007).

El MRC que se utilizará es de procedencia del instituto metrológico europeo IRMM (Instituto para Materiales de Referencia y Mediciones, Bélgica Unión Europea), está en forma de pellets de color verde y se identifica como ERM-EC681 K; Polyethylene (low density).

Los valores certificados se muestran en el Cuadro 2.6 y los de los elementos de interés están señalados en negritas. El Sn y Zn son valores mencionados como indicativos, lo cual significa que no fueron lo suficientemente bien caracterizados para darles el valor de certificados y solo son de carácter informativo.

Cuadro 2.6 Valores de Cr, Pb y Cd.

ERM-EC681k		
Analito	Concentración (mg/kg)	Incertidumbre (mg/kg)
As	29.1	1.8
Br	0.77	0.04
Cd	137	4
Cl	0.8	0.05
Cr	100	5
Hg	23.7	0.8
Pb	98	6
S	0.63	0.04
Sb	99	6
Sn*	86	6
Zn*	1.25 g/kg	0.07 g/kg

*Valores indicativos

Los valores para Cr y Pb del ERM-EC 681k son diez veces menores a los establecidos por la Directiva 2002/95/EC RoHS como valores límites máximos permisibles. Para el cadmio es ligeramente mayor.

Para el proceso de cuantificación, al considerar el uso del método de adición de patrón, el primer requisito es verificar que la correlación que exista entre los calibrantes preparados para cada analito, contra su respuesta instrumental sea lineal.

Se debe asegurar que la cantidad de disolución espectrométrica que se agregará incrementa la respuesta de la muestra un 30 o 40% por cada adición ya que agregar mucho o poco del analito podría dar grandes errores.

III. HIPÓTESIS

La calcinación de matrices de polietileno y su preparación por fusión, permite obtener resultados exactos y reproducibles mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X en el análisis de cromo, plomo y cadmio.

IV. OBJETIVOS

IV.1 Objetivo general

Determinar cromo, plomo y cadmio en polietileno por fusión de boratos mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X aplicando el método de adición de patrón.

IV.1.1 Objetivos particulares

1. Establecer las condiciones óptimas de medición.
2. Establecer las condiciones del proceso de calcinación y de fusión del polietileno por boratos: temperatura, tipo de fundente, cantidad de muestra, uso de un oxidante.
3. Cuantificar cromo, plomo y cadmio mediante fluorescencia de rayos X usando el método de adición de patrón.
4. Comparar los valores obtenidos del método de adición de patrón contra los valores de referencia.

V. METODOLOGÍA

V.1 Obtención de las condiciones óptimas de medición

Antes de empezar a medir o de realizar cualquier ajuste, el espectrómetro de fluorescencia de rayos X se deja estabilizar su temperatura de operación de acuerdo a las especificaciones del fabricante. Adicionalmente, para comprobar su buen funcionamiento, el espectrómetro se verifica regularmente por medio de su calificación de desempeño (Bedson y Sargent, 1996).

Para cada uno de los elementos a analizar se eligieron los parámetros que permitieran la mejor detección. Los parámetros ajustados son: potencia, determinada por la corriente de alimentación (mA) del tubo de rayos X y la tensión eléctrica (kV); tiempos de integración de las señales de cada analito (kilo cuentas por segundo; kcps) y su ruido de fondo; el tipo de cristal analizador; el colimador y el tipo de detector (PHD; discriminación de altura de pulsos). Para poder realizar el ajuste de parámetros y con esto, el programa de medición, se preparó un disco fundido con gran cantidad de los analitos cromo, cadmio y plomo.

En seguida se presentan los detalles de las pruebas de optimización de las condiciones de medición.

V.1.1 Identificación de interferencias espectrales

Primero se verificó mediante un análisis cualitativo por FRX y usando tablas de los cristales analizadores donde se muestra la posición angular de las posibles líneas cercanas a los analitos. Se comprobó la ausencia de líneas secundarias y terciarias de otros elementos que pudieran emitir señal en la misma posición angular del analito o que pudieran ocasionar traslapes.

V.1.2 Potencia

Se escogió la máxima potencia con tensión eléctrica de 40 kV y corriente de 40 mA con el objetivo de obtener una señal suficiente para compensar las bajas concentraciones de los analitos en la muestra.

V.1.3 Tiempo de adquisición

Como parámetro de calidad, se calculó el tiempo mínimo de medición necesario para que el error estadístico de conteo (%EEC) fuera menor del 5%. La ecuación 1 relaciona los conteos obtenidos y el tiempo de adquisición considerando una concentración del analito aproximada de 100 mg/kg (ASTM F2617, 2008).

$$\%EEC = \frac{100}{\sqrt{(R \cdot t)}} \quad \text{Ecuación (1)}$$

Donde;

R = Número de conteos netos (conteos por segundo)

t = Tiempo de conteo (segundos)

V.1.4 Ruido de fondo

Dependiendo del tipo de matriz de la muestra y de la señal del continuo que produce el tubo de rayos X que se utiliza en FRX, se genera una señal conocida como ruido de fondo (Bertin, 1978). Cuando se ajustaron los parámetros de medición se especificaron dos puntos de ruido de fondo para asegurar que el software del equipo realice la substracción del ruido de fondo de la señal de interés y así obtener la señal neta del analito.

V.1.5 Cristales analizadores, colimadores y detectores

Para la elección del tipo de cristal analizador usado para cada elemento, se consideró principalmente cual es el que permitía la mejor difracción de la señal de la línea espectral más intensa del analito, principalmente se buscó la línea $K\alpha$. El tipo de colimador fue elegido considerando que la respuesta mostrará una señal de intensidad de la línea espectral libre de ruido de fondo y que pudiera resolver posibles traslapes. La elección del detector dependió principalmente del cristal elegido.

V.1.6 Ajuste de la línea de cromo

La señal de Cr $K\alpha_{1,2}$ y sus ajustes de ruido de fondo, se muestran en la Figura 5.1a y en la 5.1b está el ajuste de PHD usando dos detectores; uno de flujo y un detector dúplex de xenón con valores a un límite inferior (LL) de 15 keV y un límite superior (UL) de 67 keV.

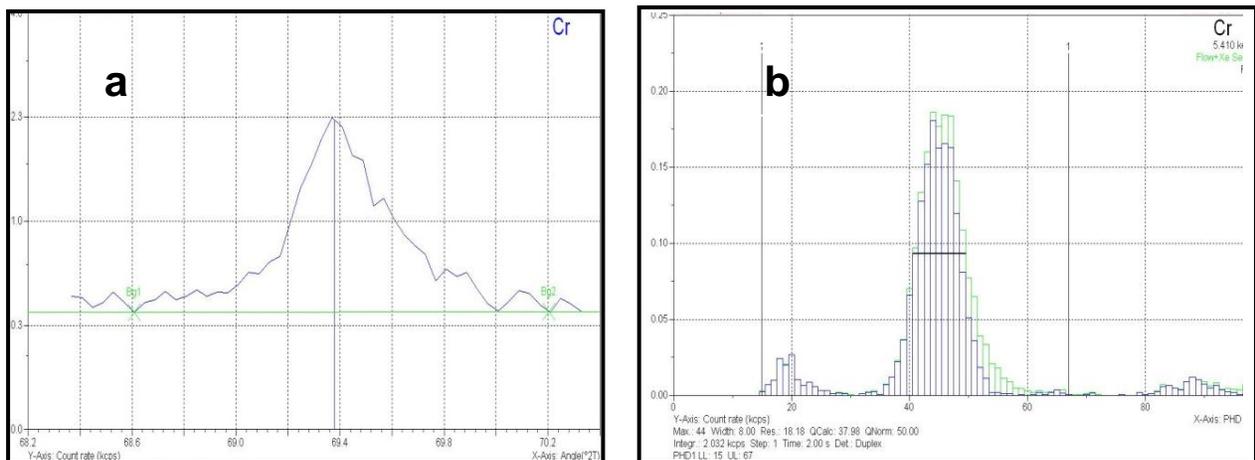


Figura 5.1 (a) Señal de la línea espectral $K\alpha_{1,2}$ del cromo ($2\theta = 69.39^\circ$). **(b)** Ajuste de PHD en el detector dúplex.

V.1.7 Ajuste de la línea de plomo

En la Figura 5.2a, se muestra la señal de Pb con sus ajustes de ruido de fondo y en la Figura 5.2b se muestra la señal que recibe el detector, ajustando la discriminación de

la altura de pulsos (PHD), a un límite inferior (LL) de 23 keV y un límite superior (UL) de 78 keV en el detector de centelleo, a fin de conseguir las mejores condiciones para la medición.

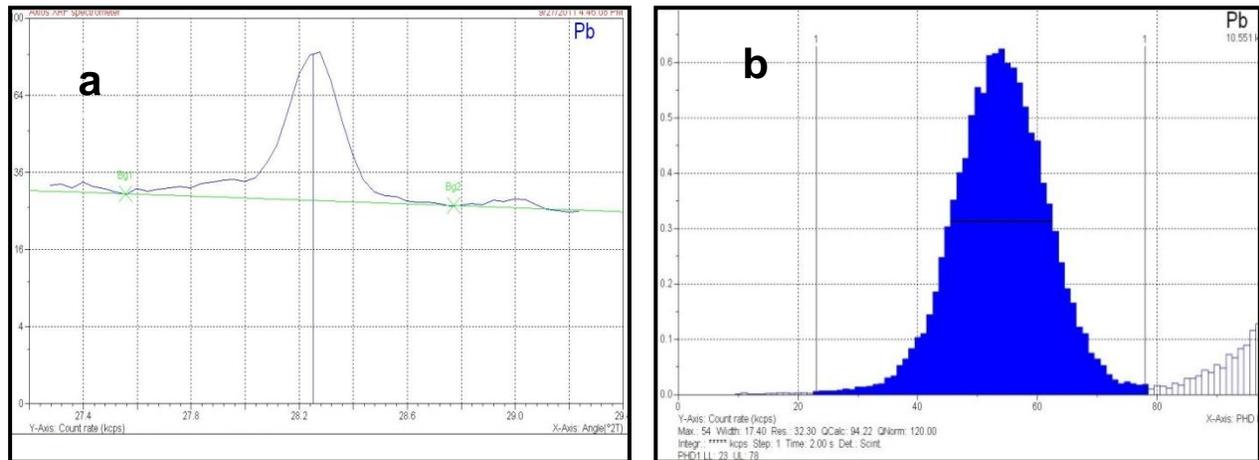


Figura 5.2 (a) Señal de la línea espectral $L\beta$ del plomo ($2\theta = 28.22^\circ$). **(b)** Ajuste de PHD de la señal de plomo.

V.1.8 Ajuste de la línea de cadmio

Para la señal de cadmio, la literatura menciona que líneas espectrales de calcio y estaño podrían ocasionar traslapes (ASTM F 2617, 2008), lo cual resultó evidente al observar la Figura 5.3.

Del análisis de las líneas que están en la Figura 5.3, en la posición angular 2θ de 21.69° , se encuentra una señal pequeña que corresponde al valor teórico del $Cd K\alpha_1$. En la posición angular 2θ de 22.065° , de acuerdo a las tablas teóricas de posición de líneas espectrales, podría corresponder a la línea $K\beta_1$ de rodio, que proviene del tubo de rayos X.

En la posición teórica 2θ de 23.66° podría presentarse la señal de $Pb K\beta_1$, la cual es muy poco probable ya que sería de orden 4 y requería estar presente en la muestra en una concentración muy alta para poder presentar tal señal, por lo que podría tratarse

de otra línea del rodio del mismo tubo de rayos X. En la señal de interés, del cadmio, aunque se observa un pequeño traslape, se ha intentado ajustar el detector para evitar que la señal de la posible línea $K\beta_1$ de rodio afecte la señal del cadmio.

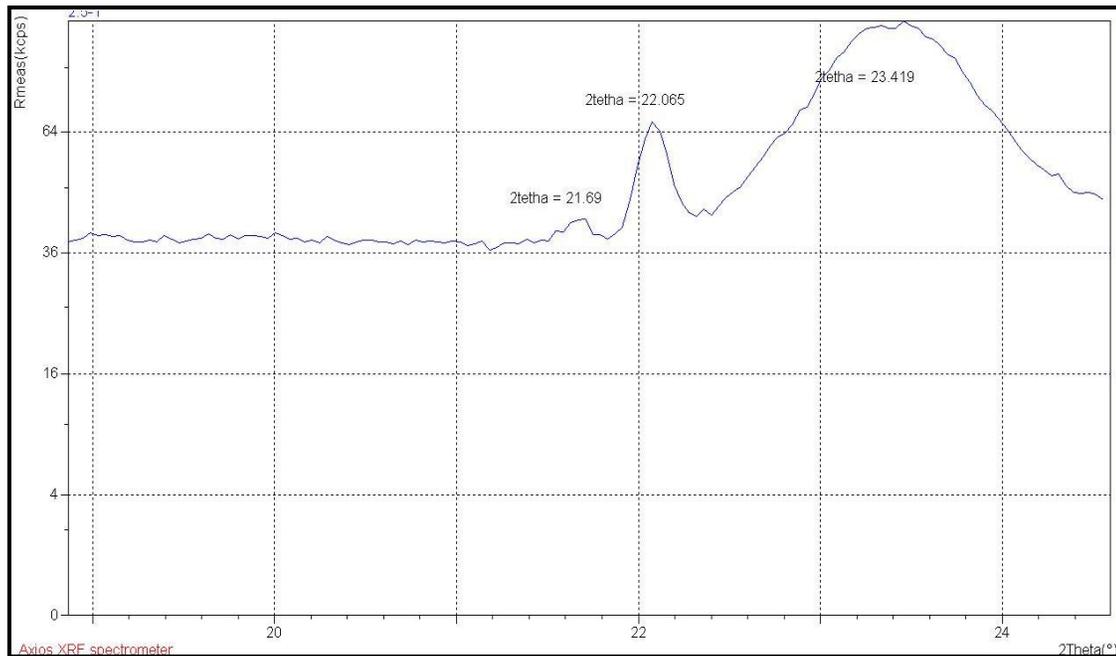


Figura 5.3 Señales espectrales en el intervalo angular de 19 a 24° de 2Θ , utilizando un cristal analizador de fluoruro de litio LiF 220.

Para minimizar los traslapes anteriormente descritos, se utilizó un filtro en el tubo de rayos X de latón (zinc-cobre) de 400 μm , con buenos resultados ya que se minimizan las señales cercanas a la del cadmio. Los detalles del nuevo ajuste de la línea espectral de cadmio pueden verse en las Figuras 5.4a y 5.4b. Para la adquisición de la señal, se utilizó un detector de centelleo con un ajuste de PHD a un límite inferior (LL) de 27 keV y un límite superior (UL) de 72 keV.

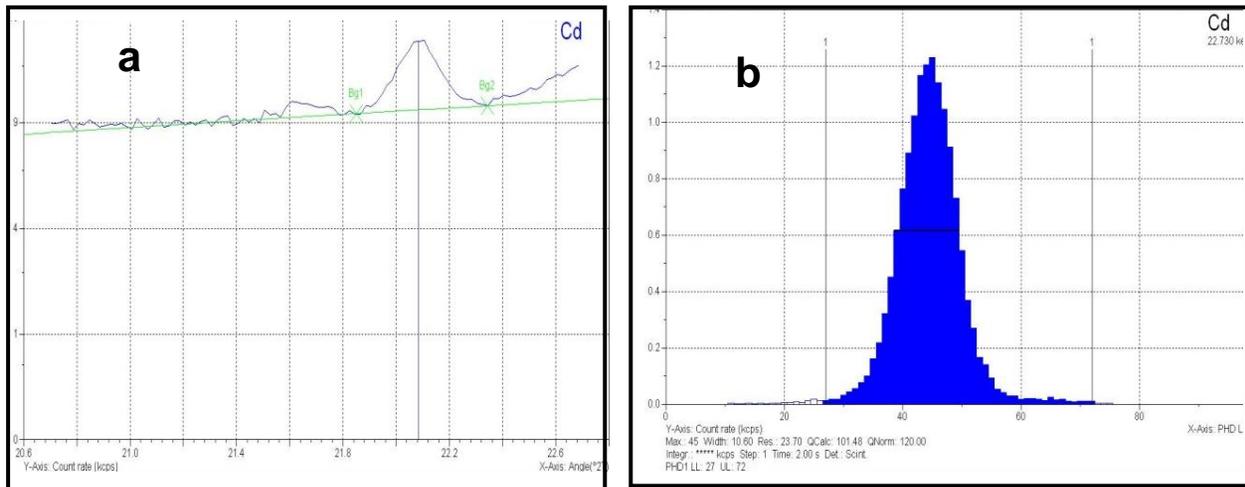


Figura 5.4 (a) Señal de la línea espectral $K\alpha_1$ del cadmio ($2\theta = 21.8^\circ$). **(b)** Ajuste de PHD en el detector de centelleo.

Después de haber establecido las condiciones óptimas instrumentales, se preparó un programa de medición para obtener la mejor respuesta de intensidad de señal de cada uno de los analitos. La respuesta de intensidad se reportó en kilo-conteos por segundo (kcps), siendo éstos, un primer indicativo de la concentración.

V.2 Condiciones del proceso de calcinación y de fusión por boratos

Para establecer las mejores condiciones del proceso de calcinación y el proceso de fusión por boratos, y con el propósito de identificar las interacciones de diferentes factores, se evaluaron en forma separada los aspectos de calcinación y fusión.

En este mismo apartado se detallan los aspectos generales de preparación de una muestra de polietileno usando su previa calcinación y después una fusión de boratos.

V.2.1 Proceso de calcinación

La calcinación del polietileno es el primer paso para la preparación de muestras. Para este fin, se determinaron las pérdidas por calcinación del polietileno, se precisó la

temperatura óptima en la que ocurre la transformación de plástico a cenizas y se fijó una secuencia de calentamiento. Finalmente se realizaron microanálisis para confirmar que durante el proceso de calcinación no se perdieran los analitos.

V.2.1.1 Pérdidas por calcinación (LOI).

Las pérdidas por calcinación, cuyas siglas en inglés LOI (*loss on Ignition*) se utilizan para denominarlo, es una prueba que se realiza principalmente a materiales minerales a una temperatura de 1000 - 1100 °C para medir el contenido de humedad o impurezas (carbonatos u otros elementos volátiles).

En este caso es de esperarse que al realizar varias veces la calcinación, toda la matriz orgánica se elimine hasta alcanzar un peso constante que permita asegurar que al igual que un material cerámico, la eliminación del polietileno es total. Para este objetivo, tres crisoles de platino se pusieron a peso constante y después en cada uno de ellos se agregó 1 g de material de referencia EC 681K. Los crisoles fueron llevados a una mufla y mediante un programa de calentamiento lento se elevó la temperatura hasta 950 °C durante dos horas. Al bajar la temperatura a 110 °C los crisoles se sacaron de la mufla y se colocaron en un desecador, dejándose enfriar durante una hora para después pesarlos y registrar la pérdida. Nuevamente los crisoles son llevados a la mufla para repetir el procedimiento hasta que el valor de pérdida registrado coincida con el valor de pérdida anterior. Se eligió la temperatura de 950 °C por ser la temperatura de calcinación durante el proceso de preparación de muestra. Los valores de LOI reportados se calcularon utilizando la ecuación 2 (Loubser, 2009).

$$\% LOI = \frac{P_1 - P_2}{P_1 - P_c} * 100 \quad \text{Ecuación (2)}$$

Donde;

% LOI = Fracción de masa de pérdidas por calcinación en %

P₁ = Peso del crisol más muestra

P₂ = Peso de crisol más muestra después del calcinado

P_c = Peso de crisol vacío

V.2.1.2 Temperatura óptima y secuencia de calentamiento para la calcinación.

Con el fin de determinar principalmente la temperatura en la cual el polietileno se transforma en cenizas sin que se pierdan los analitos de interés ni que la muestra se pierda al proyectarse fuera del crisol, se realizaron diferentes pruebas preliminares utilizando diferentes combinaciones de programación en la mufla. Los parámetros que se consideraron son: velocidad de calentamiento (°C/min), temperatura (°C) y tiempo de permanencia a esa temperatura (minutos). En cada prueba se realizó un programa con 8 etapas de calentamiento. En el Cuadro 5.1 se indica el proceso de calcinado llevado a cabo a través de varias rampas de temperatura, utilizando un tiempo aproximado de 30 horas.

Cuadro 5.1 Programa de calentamiento para la calcinación del polietileno utilizando una mufla marca Carbolite Furnace, modelo Eurotherm.

Etapa	Velocidad de calentamiento (°C/ minuto)	Temperatura (°C)	Tiempo de permanencia (minutos)
1	0.5	150	25
2	0.5	250	25
3	0.5	300	25
4	0.5	450	15
5	0.5	600	15
6	0.5	650	15
7	0.5	750	30
8	25.0	30	300

V.2.1.3 Verificación del proceso de calcinación.

La etapa que se considera crítica en la preparación de muestra es la calcinación, ya que en esta etapa se pretende la destrucción de la matriz de polietileno para después, en la fusión, realizar la transformación final a un vidrio de boratos.

Durante la preparación de muestra, con el fin de que las cenizas producto de la calcinación no se volatilicen, se agrega parte del fundente para acompañar a la muestra y que las cenizas quedaran adheridas.

Para verificar si después del proceso de calcinación los analitos aún se conservaban, se realizó un microanálisis por medio de microscopía de barrido de electrones (MEB), utilizando un microscopio JEOL JSM 6390 LUV con detector EDS (*Energy Dispersive Spectrometer*) utilizando un voltaje de 15 kV.

Se analizaron dos muestras, una donde el polietileno calcinado (EC 681k) se encontraba mezclado con el fundente como se muestra en la Figura 5.5 y otra muestra simple de polietileno calcinado (EC 681k), que se muestra en la Figura 5.6 para analizar si se observaban diferencias.



Figura 5.5 Polietileno calcinado mezclado con fundente (EC 681k).



Figura 5.6 Polietileno calcinado sin fundente (EC 681k).

Se analizaron las imágenes por MEB para tratar de determinar las mejores regiones del microanálisis considerándose al menos 5 puntos para su medición. De los resultados del análisis se obtuvieron espectros cualitativos y sus análisis cuantitativos.

V.2.2 Proceso de fusión

Después de haber calcinado el polietileno, es decir ya como cenizas homogéneas, el siguiente punto fue realizar variaciones en la preparación de muestra para

determinar si alguna variante influía en el resultado de la preparación de muestra. Los factores que se consideraron como variantes fueron: cantidad de muestra, tipo de fundente y el uso de un oxidante.

V.2.2.1 Preparación de muestra.

La preparación típica de una muestra se puede observar en la Figura 5.7, y se realiza pesando 1.5 g de fundente en un crisol de Pt-5% Au, y luego se agrega 5 g de muestra, después 2.5 g de fundente y el crisol se cubre con un molde de Pt-5% Au, para llevarlo a una mufla para la calcinación del polietileno. El programa de calentamiento para la calcinación fue el mismo que se está señalado en el cuadro 5.1.

Después se agrega al crisol la masa faltante de fundente para ajustar a 6.5 g y posteriormente se adiciona 0.10 mg de yoduro de litio (desmoldante). En las muestras seleccionadas que llevaban oxidante, se adiciona además 0.1 g de nitrato de litio (LiNO_3 ; pureza 99.99%). Finalmente, el crisol con la mezcla se coloca en el equipo de fusión (Claisse modelo FLUXER-BIS!) utilizando el programa descrito en el Cuadro 5.2. Esta muestra fue utilizada como el cero en la regresión lineal (ordenada al origen).

Cuadro 5.2 Programa de fusión de prueba en el equipo Claisse.

Paso	Descripción	Flujo de gas	Velocidad de agitación	Tiempo de permanencia (minutos)
F0	Encendido	00	00	0.00
F1	Calentamiento	00	03	1.00
F2	Calentamiento	00	05	1.00
F3	Calentamiento	00	25	1.50
F4	Calentamiento	40	33	2.00
F5	Calentamiento	40	35	3.00
F6	Vaciado	50	37	3.00
F7	Solidificación	60	37	0.08
F8	Solidificación	00	00	0.20
F9	Enfriamiento forzado	00	00	5.00

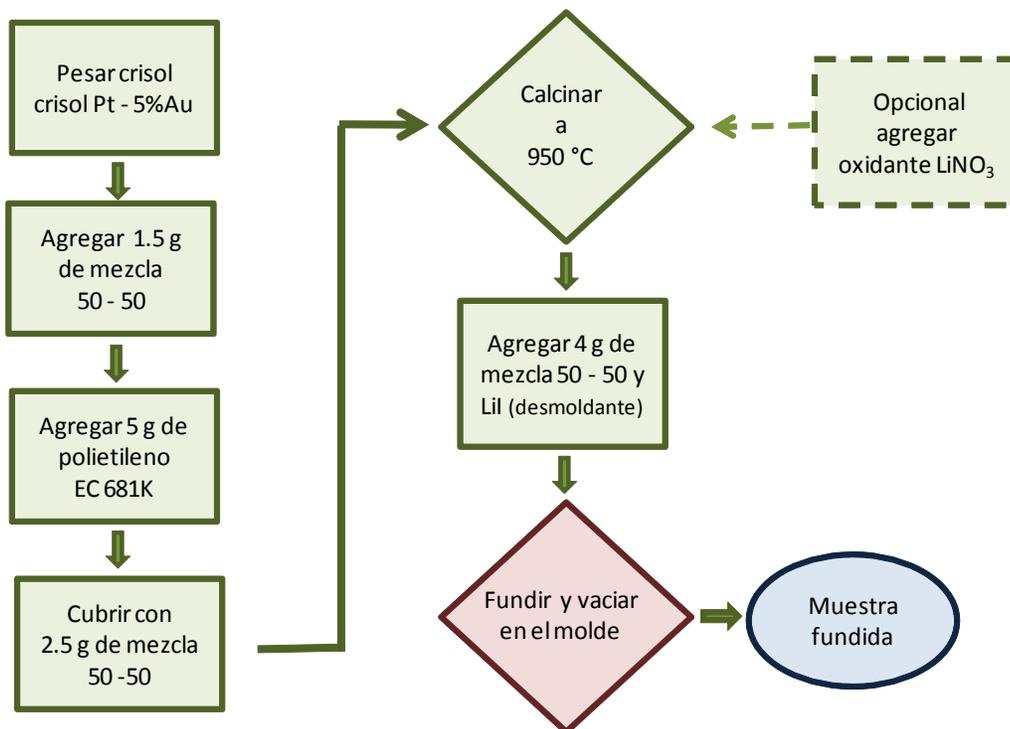


Figura 5.7 Esquema general de la preparación de muestras de polietileno calcinadas y fundidas en boratos.

Una vez establecidas las condiciones de preparación de las muestras se elaboraron 6 muestras fundidas del polietileno EC 681k, que fueron analizadas con tres curvas de calibración preparadas independientemente cada una de otra.

V.2.2.2 Variaciones en la preparación de muestra.

Para evaluar la respuesta de una muestra de polietileno preparada usando calcinación y fusión en boratos, a los posibles cambios en su preparación, se realizó un diseño de experimento factorial 2^k , en donde se consideraron dos niveles y tres factores (2^3).

Los diseños factoriales responden a una estructura de tratamientos, producto de todas las combinaciones de los niveles de los factores de interés (Castaño y Domínguez, 2003).

En este diseño, que se muestra en el Cuadro 5.3, se consideró al factor A como la cantidad de muestra utilizada, el factor B como el tipo de fundente y el factor C es el uso de un oxidante. Los tipos de fundentes utilizados son: tetraborato de litio TBL ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) de 99.98 % de pureza y una mezcla de 50% de tetraborato de litio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) y 50% de metaborato de litio MBL (LiBO_2), que en este trabajo es especificada como mezcla 50-50 o MTBL.

Se realizó simultáneamente la preparación de ocho muestras cada una con condiciones diferentes, señaladas en el Cuadro 5.3 con las letras A hasta la H. Adicionalmente se prepararon dos réplicas más, dando un total de 24 muestras.

Cuadro 5.3 Diseño de las condiciones de preparación de muestra.

Nivel		Factor A Cantidad de muestra (g)	Factor B (Fundente) 6.5 g	Factor C (oxidante; Nitrato de litio)
1	A	1.5	Mezcla 50-50	Si
	B	1.5	Mezcla 50-50	No
	C	1.5	TBL	Si
	D	1.5	TBL	No
2	E	1.0	Mezcla 50-50	Si
	F	1.0	Mezcla 50-50	No
	G	1.0	TBL	Si
	H	1.0	TBL	No

Después de la medición de todas las muestras, a los resultados de las intensidades obtenidos de los elementos plomo, cadmio y cromo, se les realizó un análisis estadístico con la ayuda del programa estadístico JMP para determinar su respuesta a cada factor y si las posibles interacciones entre factores resultaban significativas. Este programa estadístico pertenece a la familia SAS (*Statistical Analysis System*), y está diseñado para la visualización interactiva, el tratamiento, la exploración, el análisis estadístico de datos y de gráficas simultáneamente. Para este trabajo se estableció el modelo estadístico mostrado en la ecuación 3.

$$Y_{ijkl} = \mu + \delta_{Ai} + \delta_{Bj} + \delta_{Ck} + \delta_{ABij} + \delta_{ACik} + \delta_{BCjk} + \delta_{ABCijk} + \varepsilon_{l(ijk)} \quad \text{Ecuación (3)}$$

Donde;

δ = Efecto de cada factor

A, B, C = Factores

i, j, k = Cada uno con niveles 1,2

l = 1, ..., # Réplicas por tratamiento

ε = Error experimental

Se estableció la hipótesis nula de que no existirían efectos de cada factor o sus interacciones.

El programa JMP realiza un análisis de varianza (ANOVA) que considera los factores y las interacciones entre éstos.

V.2.2.3 Reproducibilidad de la preparación de la muestra.

Utilizando los mismos resultados de medición por FRX, obtenidos del diseño de experimento, se calculó el promedio de cada forma de preparación (de la preparación A, a la preparación H), considerando que se efectuaron tres preparaciones independientes.

Adicionalmente se realiza el cálculo de su desviación estándar y su coeficiente de variación (CV), siendo este último, el parámetro significativo para evaluar la reproducibilidad de la preparación de muestras. Se considera que cuando el valor CV es menor existe una mayor reproducibilidad en la preparación de muestra.

V.3 Cuantificación

V.3.1 Preparación de patrones para la curva de calibración

El método de adición de patrón asume una función lineal de calibración como una forma de cuantificación en sistemas de medición (Guía ISO 11095, 1996), por lo que se prepararon cinco patrones usando como base 5 g del polietileno EC 681k calcinado, adicionándole cantidades controladas de soluciones espectrométricas de cromo, plomo y cadmio.

Para la preparación de estos patrones, la Figura 5.8 muestra en forma esquemática y simple los pasos que se siguieron.

En la preparación de cada patrón, se usó un crisol Pt - 5% Au previamente pesado y se le agregó disolución de plomo (SRM 3128). Posteriormente el crisol fue colocado en una parrilla de calentamiento (65 °C) hasta la evaporación de la fase líquida y al obtener películas delgadas y secas de nitratos de plomo.

Una vez que el crisol regresó a temperatura ambiente, se adicionó la disolución de cromo (SRM 3112a) y de cadmio (SRM 3108) siguiendo el procedimiento de evaporación y secado descrito anteriormente. Los certificados de estas disoluciones se pueden observar en mayor detalle en el anexo A.

La cantidad real agregada de cada elemento se calculó a través de la diferencia de los pesos registrados del crisol. Posteriormente se adicionó 1.5 g de fundente y el crisol se llevó al equipo de fusión Claisse, esto con el fin de mantener ya solubilizadas las cantidades de disolución agregadas. Esta fusión se llevó a cabo solo a la mitad del ciclo cuando el fundente se ha disuelto y hay una agitación constante, esto es, en el paso F4 de programa de fusión mostrado en el Cuadro 5.2.

El crisol se retiró del equipo de fusión cuando enfrió, y sobre la disolución mezclada con fundente, ya en estado sólido, se añadió 1 g de polietileno. Nuevamente se agregaron 2.5 g de fundente tratando de cubrir lo más posible el polietileno. En este caso se decidió ya no usar el oxidante (LiNO_3).

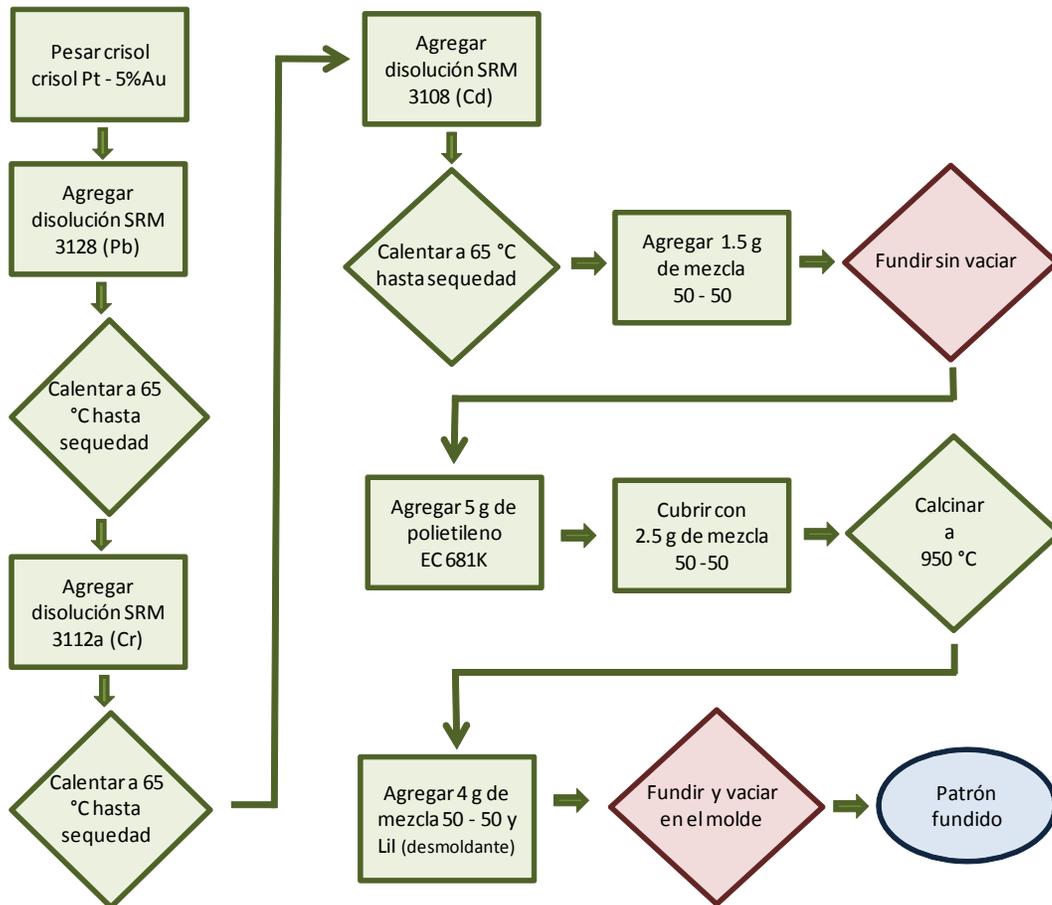


Figura 5.8 Esquema general de la preparación de patrones con el método de adición de patrón en polietileno

El crisol con la mezcla se llevó a la mufla para calcinarse de acuerdo al programa mostrado en el Cuadro 5.1. Al finalizar el ciclo de calcinado, el crisol se colocó nuevamente en un desecador para esperar alcanzar la temperatura del laboratorio. Una vez frío, se agregó al crisol la cantidad faltante de fundente hasta completar 6.5 g, y el yoduro de litio (0.10 mg). Nuevamente se llevó al equipo de fusión Claisse y se llevó a cabo el ciclo completo para obtener los patrones en forma de discos vítreos.

Este mismo procedimiento se repitió para cada uno de los cuatro patrones restantes variando las cantidades de cromo, plomo y cadmio.

Para cuantificar el polietileno, material de referencia EC 681k, se prepararon 3 juegos de patrones, cada juego representa una curva independiente.

Se prepararon además, tres blancos analíticos fundiendo 6.5 g del fundente (mezcla 50 -50) más yoduro de litio (0.010 mg).

V.3.2 Medición y cuantificación

La medición de muestras y patrones se efectuaron con un espectrómetro de fluorescencia de rayos X de longitud de onda dispersiva marca Panalytical modelo Axios Advanced con un tubo de rayos X con ánodo de rodio, usando una atmosfera de vacío.

Las mediciones se realizaron de acuerdo al esquema mostrado en la Figura 5.9, realizándose seis repeticiones de cada medición para muestra y patrones.

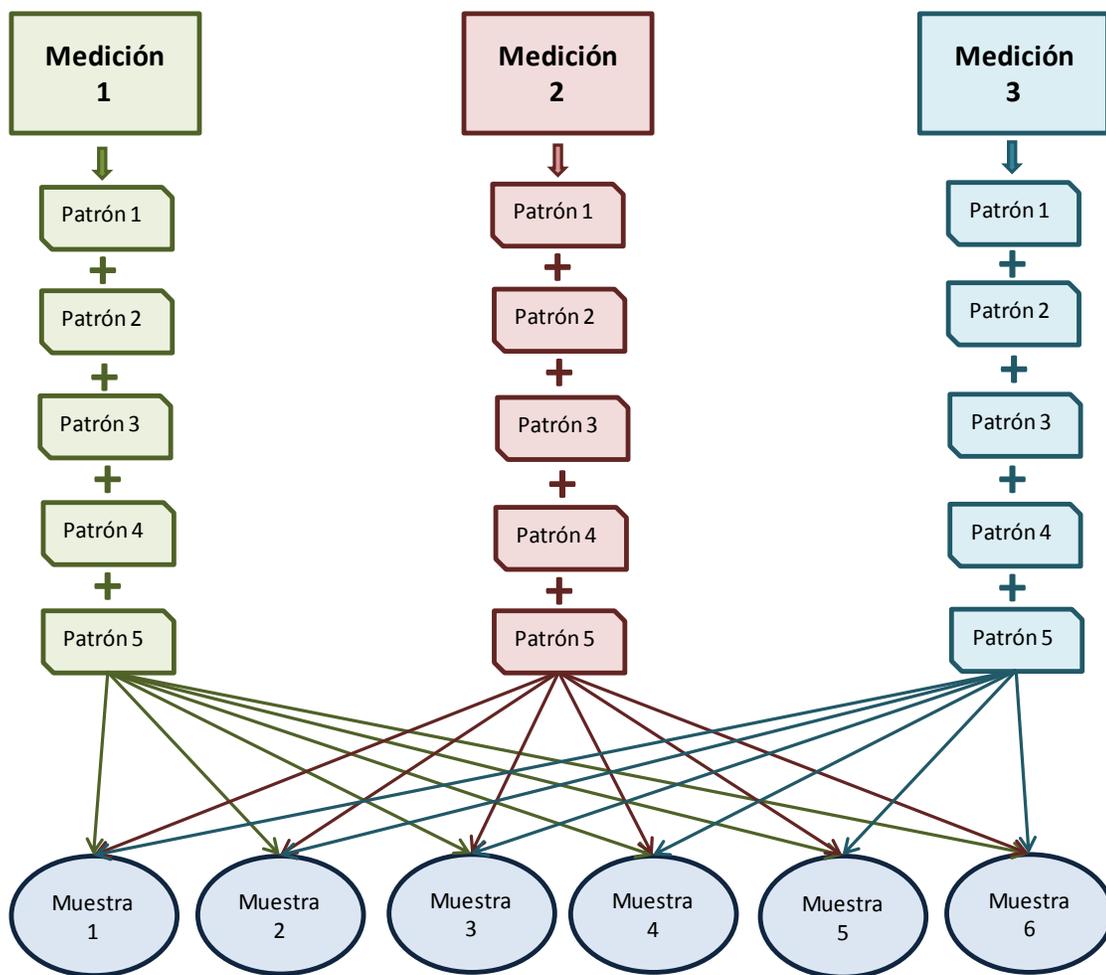


Figura 5.9 Esquema general de medición con tres preparaciones independientes de curva de calibración y seis muestras de polietileno EC 681k.

Las intensidades netas obtenidas de la medición se graficaron en el eje “y” contra los valores de concentración de la muestra añadida. Al determinar que existía una correlación lineal en la regresión, la concentración de la muestra se estimó mediante la ecuación 4.

$$C_x = \frac{a}{b} \quad \text{Ecuación (4)}$$

Donde;

- C_x = Es la concentración del analito de interés
- a = Es la ordenada obtenida de la regresión
- b = Es la pendiente obtenida de la regresión

V.3.3 Verificación del método de cuantificación propuesto

Como una confirmación de los resultados del método propuesto en este trabajo con otros niveles de concentración, se prepararon curvas con otros dos materiales de referencia certificados. Estos materiales presentan en cromo, plomo y cadmio, niveles de concentración mayor y menor a los del ERMEC 681k.

Los materiales usados fueron ERM 680 k; polietileno de baja concentración, de procedencia de la Unión Europea y el NMIJ 8113a; resina ABS, de procedencia del Instituto Nacional de Metrología de Japón. Los certificados de ambos materiales se aprecian con detalle en el anexo A.

Debido a la cantidad limitada de muestra, para el ERM 680 k se preparó sólo una curva con cinco patrones y tres muestras. La preparación fue hecha considerando 5 g de muestra y 6.5 g de fundente (mezcla TMBL).

Para el NMIJ 8113a se preparó sólo una curva con cinco patrones y sólo dos muestras. La preparación se efectuó usando 1.5 g de muestra y 6.5 g de fundente (mezcla TMBL).

Para obtener las intensidades del cromo, plomo y cadmio, se realizó la medición del EC680k y el NMIJ 8113a usando el mismo programa de medición y realizándoseles el mismo tratamiento que para el EC 681k.

V.3.4 Calibración externa

El método de fusión reduce los efectos de matriz al realizar una dilución de la muestra y permite la comparación entre muestras diferentes. Para comprobar que la dilución realizada en las muestras probadas en este trabajo (EC 680k, EC 681k, NMIJ 8113a) era suficiente para admitir la comparación y la cuantificación de cromo sin necesidad del método de adición de patrón, se preparó una curva de calibración

utilizando sólo una disolución espectrométrica certificada de cromo (SRM 3112a) como calibrante y fundiendo en una mezcla de TMBL.

Se prepararon 12 patrones de calibración en un intervalo de 5 mg/kg a 320 mg/kg, considerando que incluyera la concentración de las muestras de acuerdo a la dilución que se les realizó durante la calcinación-fusión.

Como muestras desconocidas se utilizaron las mismas muestras de los materiales de referencia de EC 681k, EC 680 k y NMIJ 8113a, preparadas anteriormente en la sección V.3.3 para su cuantificación por medio de adición de patrón.

V.4 Comparación de los valores obtenidos contra los valores de referencia

El principal indicador del éxito de los resultados fue a través de la comparación del valor promedio contra el valor certificado de cada analito. Para ello se procedió como sigue:

a) Se calculó el promedio, desviación estándar y la desviación estándar relativa (Anderson, 1987) de las seis muestras medidas en cada curva de calibración.

b) Se calculó el sesgo para determinar la exactitud de la medición utilizando el valor promedio de las mediciones y el valor certificado de cada analito, de acuerdo a la ecuación 5.

$$\hat{\Delta} = \bar{x} - x_0 \quad \text{Ecuación (5)}$$

Donde;

$\hat{\Delta}$ = Sesgo estimado

\bar{x} = Promedio de las mediciones

x_0 = Valor certificado

Los sesgos demuestran si en la distribución del grupo de resultados hay concentración en un extremo, superior o inferior. Sin embargo se espera que aunque el valor promedio este sesgado, esté aún dentro de la incertidumbre del valor certificado.

Una de las formas en las que puede evaluarse el sesgo, es en relación a la referencia utilizada (sesgo relativo), y además puede expresarse como un porcentaje, como lo muestra la ecuación 6.

$$\% \hat{\Delta}_{rel} = \frac{\mu - \bar{x}}{\mu} * 100 \quad \text{Ecuación (6)}$$

Donde;

- $\% \hat{\Delta}_{rel}$ = Porcentaje de sesgo relativo estimado
- μ = Valor certificado o de referencia
- \bar{x} = Valor promedio obtenido por medición

c) Los valores obtenidos de desviación estándar relativa se utilizaron para determinar la precisión de la medición.

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

VI.1 Condiciones óptimas de medición

De la prueba del tiempo de adquisición, utilizando tiempos de detección de 10 segundos para cada analito y tomando las intensidades netas obtenidas, se realizó el cálculo de %EEC con los resultados mostrados en el Cuadro 6.1.

Cuadro 6.1 Error estadístico de conteo %EEC considerando 1 g de muestra.

Analito	Concentración del analito (mg/kg)*	Conteos netos R (cps)	Tiempo t (segundos)	%EEC
Cr	100	499	10	1.4
Pb	98	1217	10	0.9
Cd	137	3957	10	0.7

* Considerando 1 g de muestra

Como se puede observar el %EEC para los tres elementos es menor al 5% que se determina como límite de calidad.

Finalmente, una vez establecido los parámetros de ajuste del espectrómetro, se elaboró el programa de medición mostrado en el Cuadro 6.2, que resume las mejores condiciones operacionales del espectrómetro para la medición de cromo, plomo y cadmio. En el programa se ha considerado aumentar el tiempo de adquisición a 20 segundos para mejorar la adquisición de las señales aunque estadísticamente el error de conteo no disminuye significativamente. Con estas modificaciones el tiempo total de la medición por cada muestra es de 2.5 minutos.

Cuadro 6.2 Programa de medición después del ajuste de parámetros instrumentales.

Elemento	Línea Espectral	Cristal analizador	Colimador (μm)	Detector	Posición angular ($^{\circ}2\theta$)	Corrección para ruido de fondo ($^{\circ}2\theta$)	Tiempo de adquisición (segundos)	Potencia (kV, mA)	Filtro en el tubo de rayos X
Cr	K α 1	LiF 200*	150	Duplex	69.34	-0.7712/0.8238	20	40,40	Ninguno
Pb	L α 1	LiF 200	150	Centelleo	33.93	-0.4998/0.6484	20	40,40	Ninguno
Cd	K α 1	LiF 200	150	Centelleo	22.40	-0.2338/0.2594	20	40,40	Latón 440 μm

* LiF 200; Cristal de fluoruro de litio con valor de distancia interplanar $2d = 0.403 \text{ nm}$

VI.2 Condiciones del proceso de calcinación y de fusión por boratos

VI.2.1 Proceso de calcinación

VI.2.1.1 Pérdidas por calcinación

Del Cuadro 6.3 se observa que las pérdidas por calcinación son muy repetibles. Y al realizar este proceso usando el mismo programa de calcinación que se empleó en la preparación de muestras, los resultados demuestran que el método de calcinación propuesto asegura pérdidas homogéneas. Es decir, que en esta etapa y a esta temperatura, la desintegración de la materia orgánica y su transformación a cenizas, es completa.

Cuadro 6.3 Resultados de pérdidas por calcinación de polietileno EC 681k.

Crisol	%LOI
1	99.69
2	99.71
3	99.71
Promedio	99.70
Desviación Estándar	0.01
CV	0.01

VI.2.1.2 Temperatura óptima y secuencia de calentamiento.

De pruebas preliminares se estableció que a 750 °C el polietileno se descompone por combustión para convertirse en cenizas donde están contenidos los elementos de interés. Sin embargo para asegurar la transformación total se modificó el programa mostrado en el Cuadro 5.1 a una temperatura final de 950 °C.

VI.2.1.3 Verificación del proceso de calcinación.

En la Figura 6.1 se observa una muestra calcinada con fundente. Las esferas son el fundente y se puede notar que no están completamente lisas, sino con pequeñas adherencias, las cuales se considera son parte del polietileno calcinado. Se advierte además, que el fundente está compuesto por diferentes tamaños de partícula.

En la Figura 6.2, al incrementar a 550 X (aumentos) se pueden apreciar con mayor claridad las partículas adheridas al fundente. Sobre esta partícula se realizó un microanálisis utilizando un potencial de aceleración de 15 kV en nueve diferentes regiones que se detallan en la misma Figura 6.2.

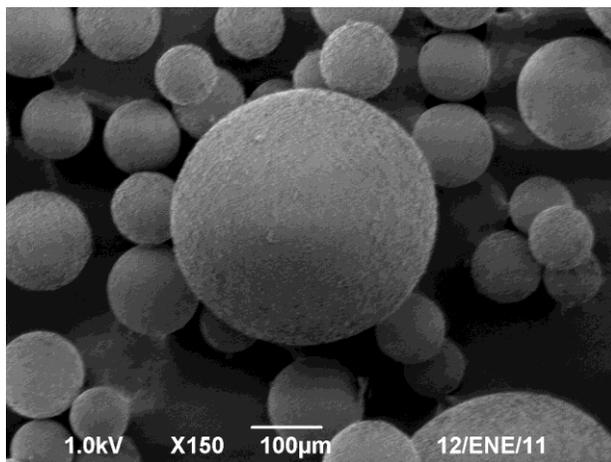


Figura 6.1 Imagen del fundente a 150 aumentos.

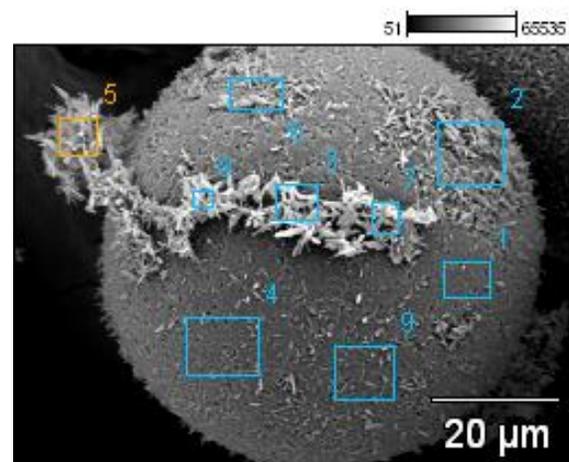


Figura 6.2 Acercamiento a una partícula de fundente con polietileno calcinado.

Los resultados de las nueve secciones analizadas pueden verse en el Cuadro 6.4, donde se señala el elemento y la línea con la cual fue realizada la cuantificación. En la

Figura 6.3 se muestra el espectro resultante en la región 4, donde es evidente la ausencia de los analitos plomo, cromo y cadmio.

Cuadro 6.4 Resultados del análisis por MBE de la muestra con fundente.

	<i>B-K</i>	<i>O-K</i>	<i>Cu-K</i>	<i>Pd-L</i>	<i>Sb-L</i>	<i>Au-L</i>
	% fracción masa					
<i>Punto 1</i>	40.21	39.51	0.92	1.71		17.64
<i>Punto 2</i>	37.84	41.6		2.07		18.5
<i>Punto 3</i>	34	39.81	1.82	2.8		21.57
<i>Punto 4</i>	13.75	19.91	3.17	5.15		58.03
<i>Punto 5</i>	25.57	44.08		4.03		26.31
<i>Punto 6</i>	30.71	38.35		2.95		27.99
<i>Punto 7</i>	33.97	40.78		3.03	1.22	21
<i>Punto 8</i>	31.7	40.84	1.25	3.39		22.82
<i>Punto 9</i>	26.54	38.04		3.5		31.93

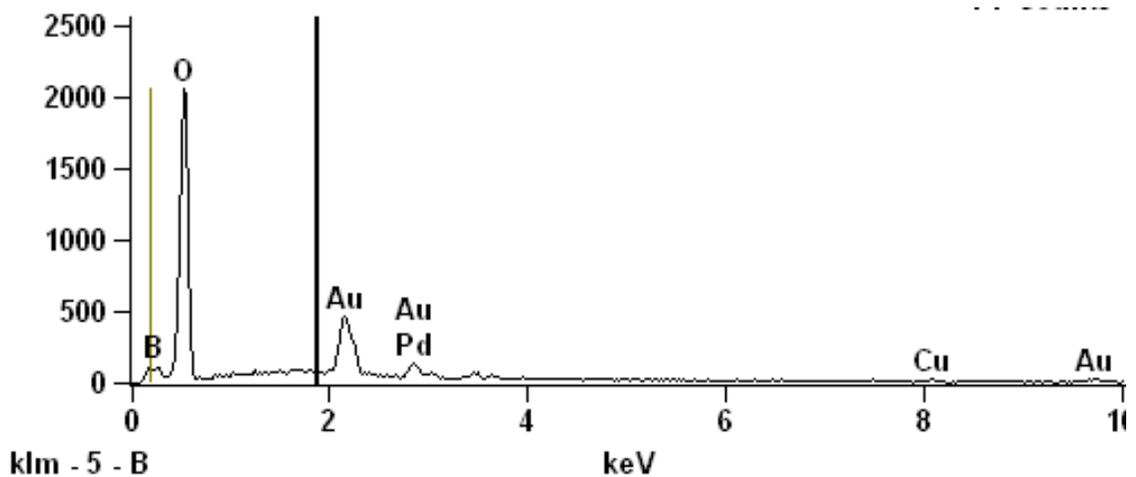


Figura 6.3 Espectro obtenido por microanálisis de la región 4.

Como puede observarse en el Cuadro 6.4, no se encuentran las señales del cromo, plomo y cadmio. El boro y el oxígeno son parte del fundente y el oro y el paladio son debidos a la preparación de la muestra, la cual requería ser conductora y requirió de ser cubierta de una capa de oro paladio. El cobre aunque no es un elemento que se

encuentre en el certificado, puede provenir de la muestra ya que es un elemento común en los polietilenos.

En la Figura 6.4 está la imagen de una muestra calcinada sin la adición del fundente y la morfología obtenida es diferente a las partículas angulosas adheridas a las de la Figura 6.2, por lo que se presume que las partículas que se observaban no era el polietileno calcinado sino parte del mismo fundente.

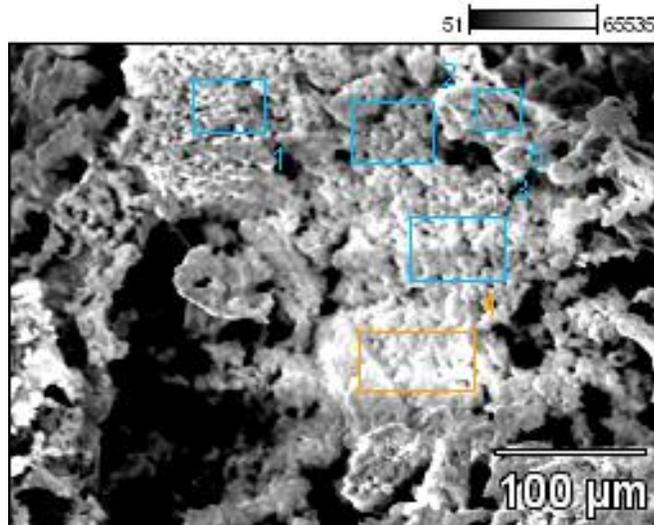


Figura 6.4 Muestra calcinada sin adición de fundente, mostrando en los recuadros las áreas donde se realizó el microanálisis.

En la muestra calcinada de la Figura 6.4 se realizaron también microanálisis por MBE en diferentes secciones, los resultados se exponen en el Cuadro 6.5.

Cuadro 6.5 Resultados del análisis por MBE del polietileno calcinado sin fundente.

	O-K	Cr-K	Cu-K	Zn-K	Cd-L	Ba-L	Pb-M
	% fracción masa						
Punto 1	10.36	3.57	9.87	74.53	1.66		0
Punto 2	4.47	3.64	9.28	79.77	0.84	1.99	0
Punto 3	4.28	3.71	9.13	79.62	1.24	2.02	0
Punto 4	5.68	4.31	8.24	78.69	0.89	2.2	0
Punto 5	10.42	4.07	9.6	69.19	4.15		2.57

La Figura 6.5 muestra el espectro obtenido de la sección uno del polietileno calcinado y en este caso es posible observar las señales de zinc y cobre que son parte de la muestra, y a diferencia de la Figura 6.3, en el espectro se encuentran presentes el cromo y el cadmio. El espectro no muestra una señal definida de plomo y sólo señala la posición en la que debería estar presente.

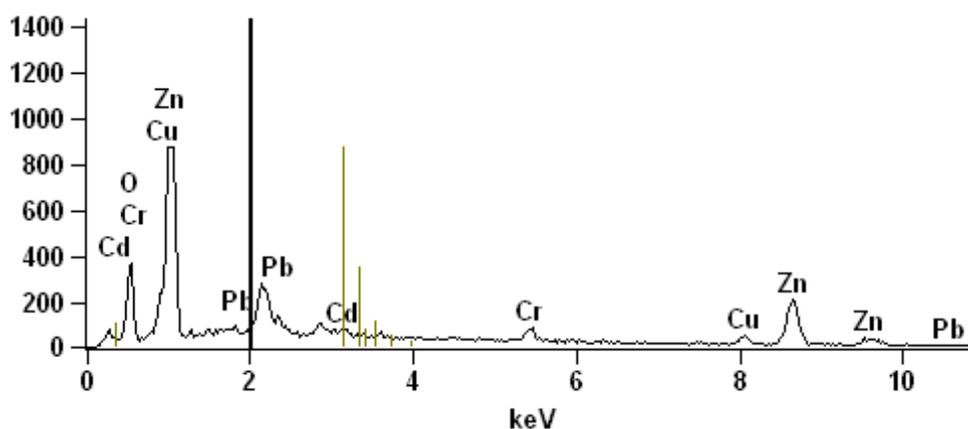


Figura 6.5 Espectro de la región 1 obtenido por microanálisis.

De los resultados del análisis de la muestra calcinada más el fundente, se considera que aunque aparentemente la adherencia de la muestra en el fundente no es tan efectiva. Esto es debido a que en el microanálisis no es detectable la presencia de los analitos y podría considerarse que es debido a que la muestra misma sufre la “dilución” con el fundente y que la señal del elemento se ve enmascarada y es difícil que en análisis puntuales pueda apreciarse en forma confiable.

De cualquier forma, se supone que el peso del fundente puede ayudar a evitar a que se volatilicen las cenizas, conservando a los analitos hasta el momento de convertirse en una solución sólida.

En los resultados obtenidos en el análisis del polietileno calcinado sin fundente, se aprecia la señal de Pb y Cd, siendo la señal de este último, un poco dudosa debido a que se observan traslapes con el cromo. Por lo que se optó por un nuevo análisis usando un equipo con mayor calidad de detección para comprobar los resultados. El equipo utilizado es un microscopio "Superprobe", marca JEOL, modelo JXA-8200 WD/ED Combined Microanalyzer, utilizado a 15 kV. Para la detección se utilizaron dos cristales analizadores llamados PET (pentartritrito) y LiF (fluoruro de litio), con el fin de separar la señal de cromo y cadmio. El análisis fue efectuado en la región enmarcada en el cuadro rojo de la Figura 6.6 y fue simplemente con fines cualitativos.

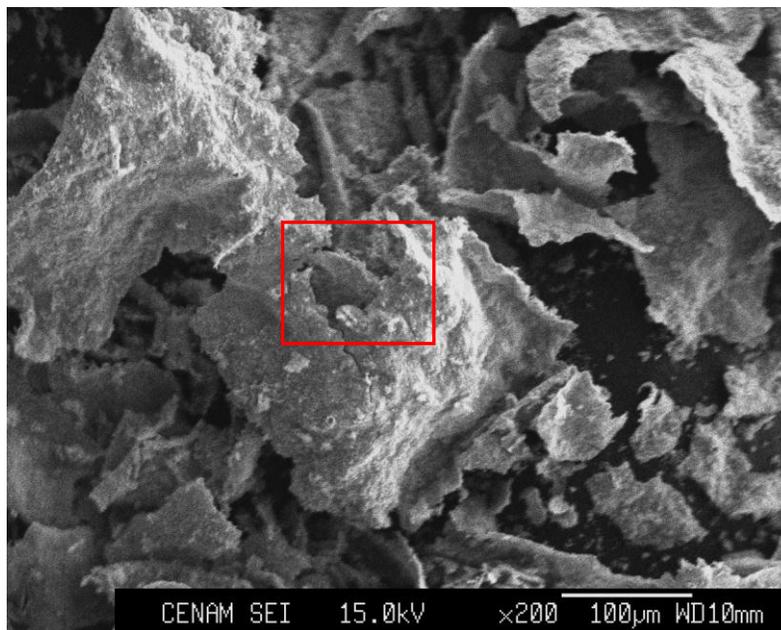


Figura 6.6 Región analizada por microscopio *Superprobe*.

En los resultados de este segundo análisis por MEB se aprecian más claramente el cadmio y el plomo en las cenizas del polietileno calcinado, como puede advertirse en la figura mostrada en la Figura 6.7.

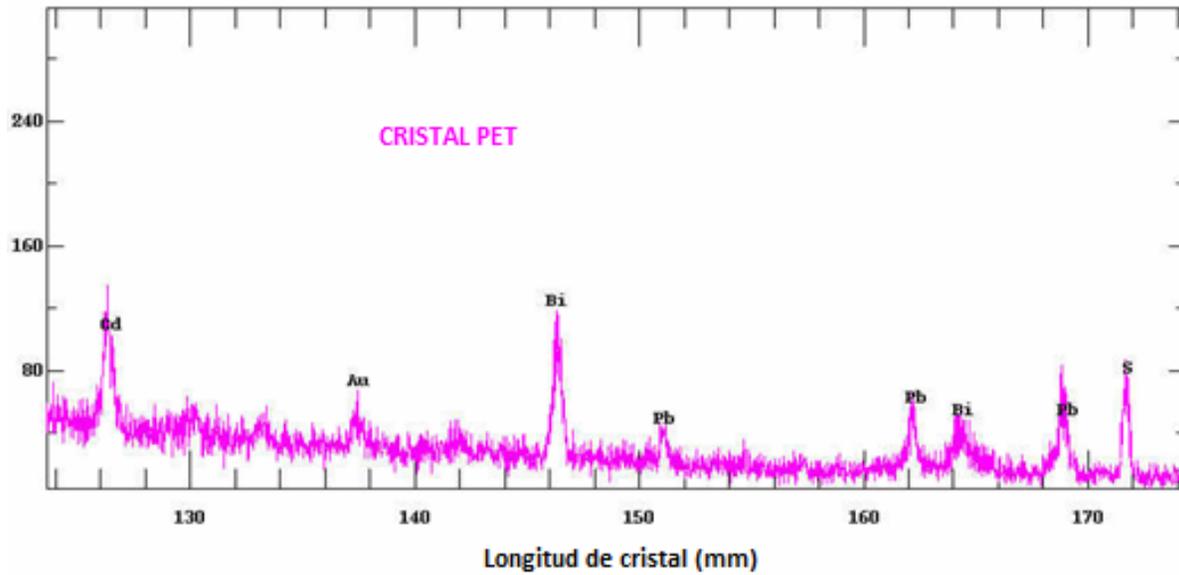


Figura 6.7 Resultados del análisis usando un cristal PET.

Con la ayuda de un cristal analizador LiF, la señal de cromo se encuentra libre del traslape de cadmio y en la Figura 6.8, la señal de cadmio también se encuentra libre de la interferencia del cromo.

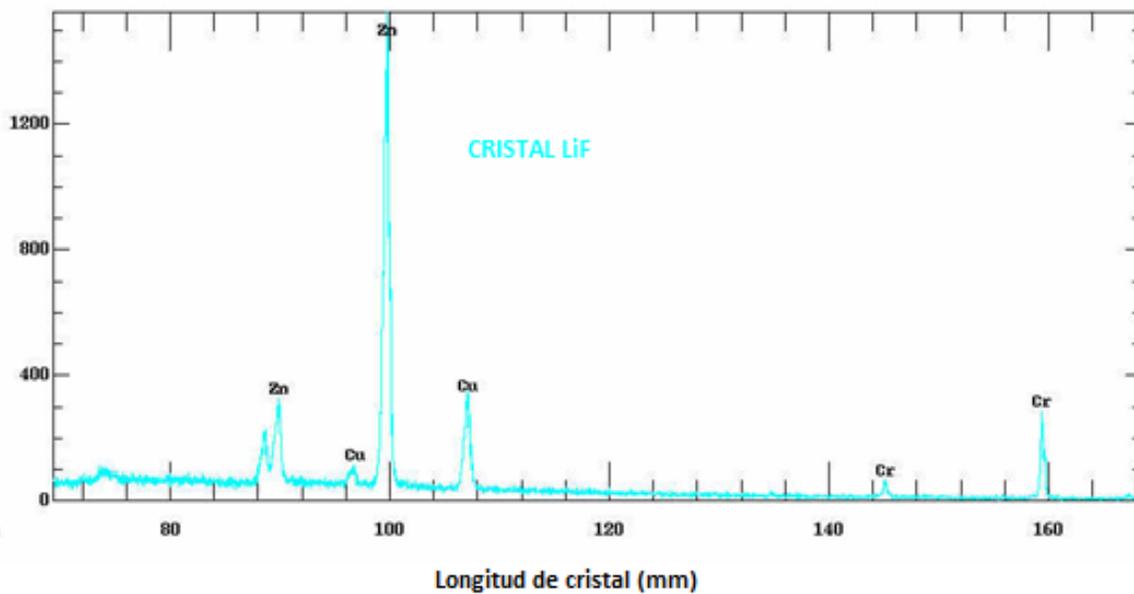


Figura 6.8. Resultados del análisis usando un cristal LiF.

VI.2.2 Proceso de fusión

VI.2.2.1 Preparación de muestra.

Los resultados del procedimiento descrito en la sección V.2.2.1 para la preparación de muestra fueron aceptables ya que se obtuvieron pastillas fundidas transparentes con un ligero color verde de 30 mm de diámetro y 4 mm de espesor. Ninguna de ellas presenta cristalización ni fracturas.

VI.2.2.2 Variaciones en la preparación de la muestra.

Los resultados de las mediciones hechas del diseño de experimento 2^3 , para el análisis estadísticos de cada elemento, están expresados en términos de intensidad, como kilo cuentas por segundo (kcps).

En forma práctica, la omisión de algún indicio de influencia en los cambios de niveles de los factores se consideraría una buena señal, excepto para el factor A. Esto es, para el factor A (cantidad de muestra), se esperaría que al cambiar la cantidad de polietileno, esta pueda visualizarse en la respuesta del instrumento, ya que esto permitiría discriminar la intensidad de acuerdo a la cantidad de la muestra en la preparación de muestra para poder utilizarlo en un proceso de cuantificación.

Por otra parte, si no muestra signo de cambio en los niveles del factor B, se interpretaría como que en el proceso de preparación de muestra, es posible la utilización de diversos tipos de fundentes con resultados idénticos en los analitos.

Para el factor C (adición de un oxidante), es conveniente que no exista un cambio ya que es posible omitir el uso de este reactivo químico en el proceso de preparación de muestra.

Adicionalmente, si ninguno de los factores se vio afectado por una interacción entre ellos, se puede interpretar en un mayor número de posibilidades para preparar la muestra por el método propuesto en este trabajo, ya que permitiría utilizar los reactivos que estén a disposición en cada laboratorio.

Con ayuda del programa JMP, se realizaron los ANOVA para Cr, Pb y Cd y estos se muestran en los Cuadros 6.6, 6.7 y 6.8, respectivamente.

Al evaluar los valores de probabilidad para el cromo, el factor A (cantidad de muestra) es el único en el que se observa un valor muy pequeño, por lo que se establece que no se cumple la hipótesis de nulidad del factor A, es decir si hay diferencia y la cantidad de muestra es influyente en la respuesta del instrumento. Para las otras variables y sus interacciones no se observa significancia alguna.

Cuadro 6.6 Resultados del ANOVA para cromo.

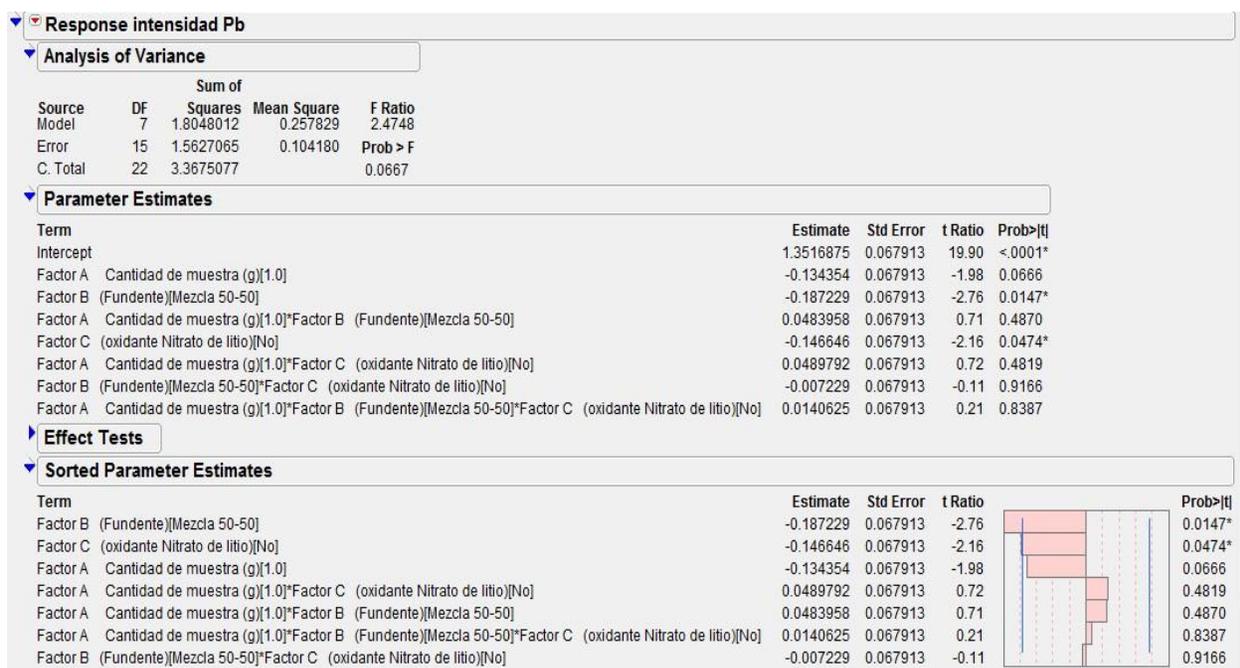
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio	Prob > F
Model	7	0.26887979	0.038411	254.5862	<.0001*
Error	15	0.00226317	0.000151		
C. Total	22	0.27114296			

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	0.6056458	0.002584	234.34	<.0001*
Factor A Cantidad de muestra (g)[1.0]	-0.108146	0.002584	-41.84	<.0001*
Factor B (Fundente)[Mezcla 50-50]	-0.000854	0.002584	-0.33	0.7456
Factor A Cantidad de muestra (g)[1.0]*Factor B (Fundente)[Mezcla 50-50]	-0.001646	0.002584	-0.64	0.5338
Factor C (oxidante Nitrato de litio)[No]	-0.000771	0.002584	-0.30	0.7696
Factor A Cantidad de muestra (g)[1.0]*Factor C (oxidante Nitrato de litio)[No]	-0.001396	0.002584	-0.54	0.5971
Factor B (Fundente)[Mezcla 50-50]*Factor C (oxidante Nitrato de litio)[No]	0.0008958	0.002584	0.35	0.7337
Factor A Cantidad de muestra (g)[1.0]*Factor B (Fundente)[Mezcla 50-50]*Factor C (oxidante Nitrato de litio)[No]	0.0026042	0.002584	1.01	0.3296

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Factor A Cantidad de muestra (g)[1.0]	-0.108146	0.002584	-41.84	<.0001*
Factor A Cantidad de muestra (g)[1.0]*Factor B (Fundente)[Mezcla 50-50]*Factor C (oxidante Nitrato de litio)[No]	0.0026042	0.002584	1.01	0.3296
Factor A Cantidad de muestra (g)[1.0]*Factor B (Fundente)[Mezcla 50-50]	-0.001646	0.002584	-0.64	0.5338
Factor A Cantidad de muestra (g)[1.0]*Factor C (oxidante Nitrato de litio)[No]	-0.001396	0.002584	-0.54	0.5971
Factor B (Fundente)[Mezcla 50-50]*Factor C (oxidante Nitrato de litio)[No]	0.0008958	0.002584	0.35	0.7337
Factor B (Fundente)[Mezcla 50-50]	-0.000854	0.002584	-0.33	0.7456
Factor C (oxidante Nitrato de litio)[No]	-0.000771	0.002584	-0.30	0.7696

En el Cuadro 6.7 para el plomo, los valores de probabilidad de los tres factores son potencialmente importantes desde el punto de vista estadístico.

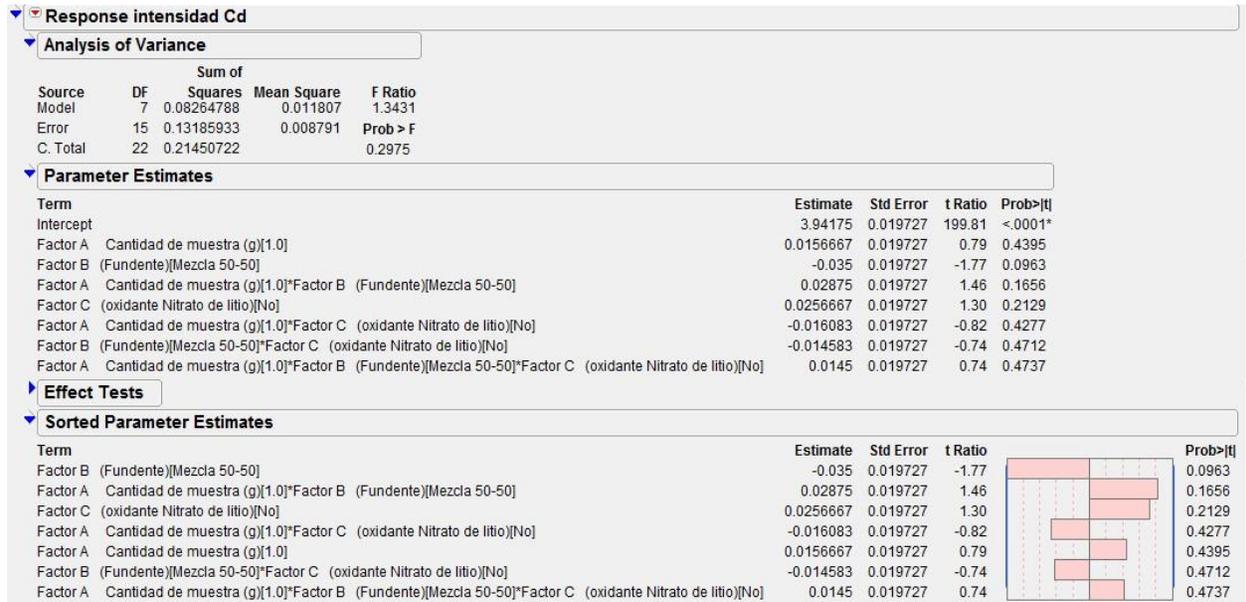
Cuadro 6.7 Resultados del ANOVA para plomo.



Para el cadmio no se advierten cambios de comportamiento, como se muestra en el Cuadro 6.8, por lo que se interpreta que no existe influencia de ninguno de los factores ni de sus interacciones para la respuesta de la intensidad. Este comportamiento puede notarse además en la gráfica de la parte inferior derecha donde las barras son casi iguales.

Aunque este comportamiento podría interpretarse como que el proceso permite la accesibilidad de todas las variantes para la preparación de muestras, pero al no mostrar cambios en el factor A, entonces se debe considerar un incremento de muestra para obtener una variación y que sea posible una cuantificación.

Cuadro 6.8 Resultados del ANOVA para cadmio.



De los resultados estadísticos, el programa JMP muestra además una serie de gráficas con una herramienta llamada perfil de predicción (*Prediction Profiler*), que muestra las interacciones entre los factores y los niveles en forma de gráficas.

Los resultados del diseño de experimento se encuentran resumidos en forma gráfica en el perfil de predicción que se muestran en la Figura 6.9. En el eje “y” se encuentran los valores de intensidad de cada uno de los analitos y en el eje “x” están los valores de los factores A, B y C.

Para interpretar los resultados en el perfil de predicción, se observó a la línea que conecta los valores de los factores. Si la línea se encuentra en el mismo nivel (completamente horizontal) se consideró que no existía ningún efecto al cambiar el factor. Donde existió efecto, la línea dejó de ser horizontal y pudo inclinarse hacia arriba o abajo, respondiendo a los valores de intensidad obtenidos de la medición.

Adicionalmente, en los extremos de estas líneas se observan barras que señalan la variación de las respuestas obtenidas en ese tipo de preparación.

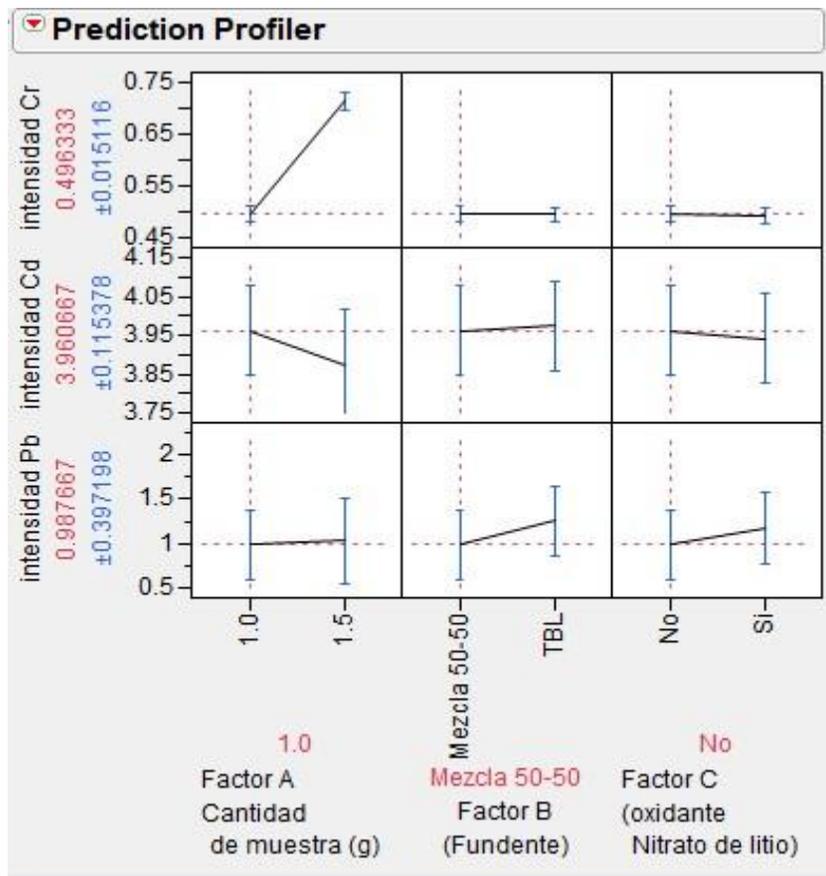


Figura 6.9 Gráfica de predicciones del diseño de experimento 2^k .

En esta figura también es muy evidente el cambio de respuesta de la cantidad de muestra para el cromo y en cadmio en menor medida.

Para el plomo, los incrementos ante el uso de un oxidante y el cambio de fundente estadísticamente no son significativos.

Para el cadmio, el comportamiento ilógico en la disminución de intensidad al incrementar la cantidad de la muestra, significa principalmente que el espectrómetro es incapaz de detectar en forma confiable los niveles de cadmio. Es decir, está abajo de los límites de detección. Sin embargo, la mayor posibilidad es que no haya cadmio porque se está perdiendo durante la fusión, ya que en la calcinación todavía se encuentra señal de este elemento.

Por otra parte, para estimar si la falta de cambios en la respuesta del factor A era debida a problemas con el límite de detección de la técnica analítica por la cantidad de muestra agregada, se prepararon pares de muestras con una mayor cantidad de polietileno (EC-681k); 2 g, 2.5 g y 5 g. Posteriormente se midieron junto con dos muestras tomadas al azar que contenían 1 g y 1.5 g.

Los resultados pueden apreciarse en las Figuras 6.10, 6.11 y 6.12. En todas las muestras preparadas la cantidad de fundente se mantuvo constante por lo que se asume que al aumentar la cantidad de muestra, la concentración también aumenta y la respuesta del espectrómetro se incrementa.

En el caso del cromo, en la Figura 6.10, al conservar la misma cantidad de fundente y aumentando las cantidades de muestra, se sugiere una tendencia lineal con una buena correlación.

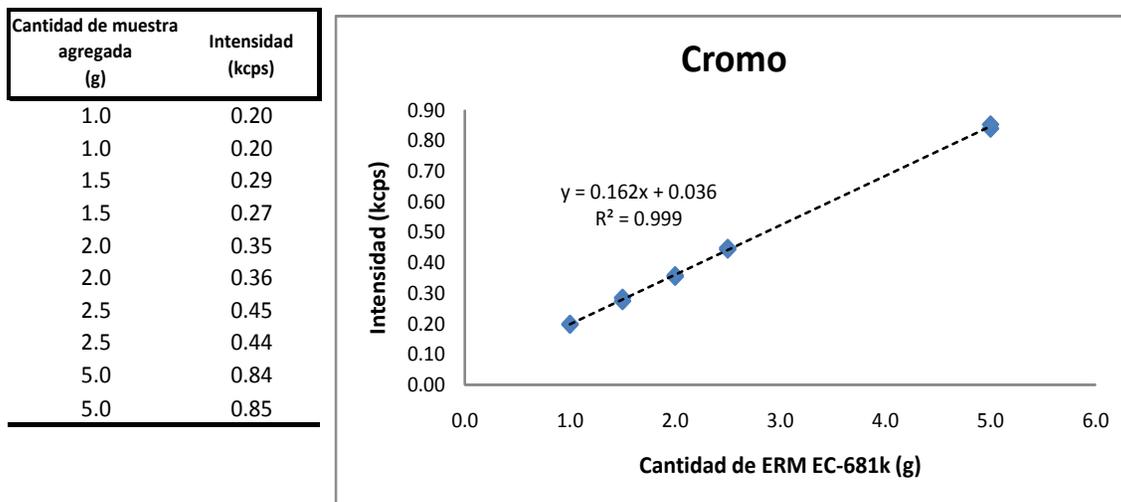


Figura 6.10 Comportamiento del cromo al incremento de la cantidad de muestra.

Para el plomo, en la Figura 6.11, no se muestra un cambio de respuesta definido hasta la adición de 5 g.

Cantidad de muestra agregada (g)	Intensidad (kcps)
1.0	0.42
1.0	0.28
1.5	0.40
1.5	0.49
2.0	0.46
2.0	0.32
2.5	0.34
2.5	0.36
5.0	2.24
5.0	1.80

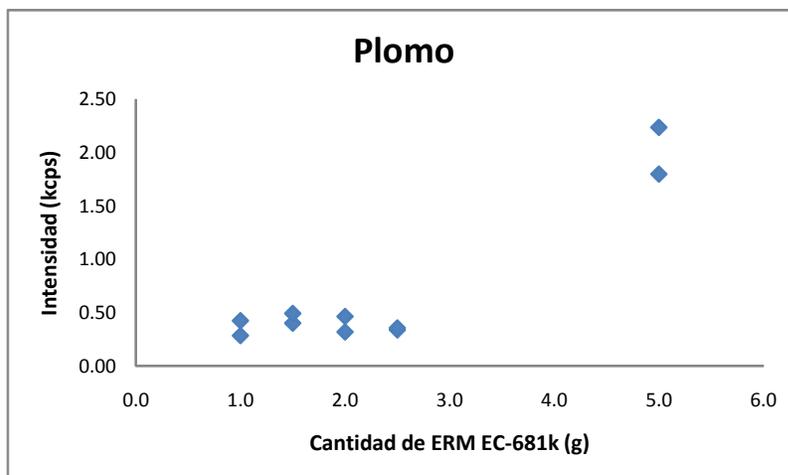


Figura 6.11 Comportamiento del plomo al incremento de la cantidad de muestra.

En la Figura 6.12 se observa que no hay gran variación en las intensidades del cadmio. Y sólo se incrementa ligeramente hasta la muestra con 5 g de polietileno, aunque este incremento no es considerable de las demás.

Cantidad de muestra agregada (g)	Intensidad (kcps)
1.0	0.54
1.0	0.57
1.5	0.58
1.5	0.59
2.0	0.54
2.0	0.55
2.5	0.60
2.5	0.60
5.0	0.61
5.0	0.60

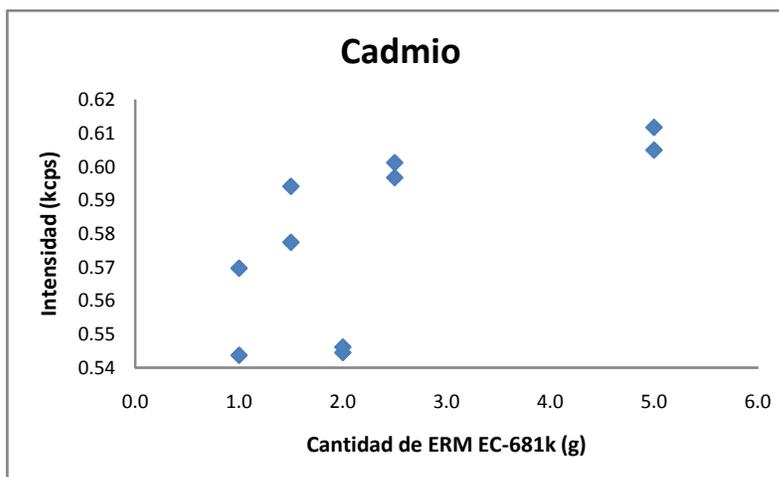


Figura 6.12 Comportamiento del cadmio al incremento de la cantidad de muestra.

De las figuras anteriormente mostradas, el cromo es el analito que presenta mayor posibilidad de ser cuantificado debido a su comportamiento definido y repetible. Después del cromo, está el plomo y para explicar el comportamiento débil del cadmio se pueden considerar los siguientes tres factores:

1. Pérdida del elemento en el momento de la fusión.
2. Necesidad de una mayor cantidad de muestra. Considerando que la muestra representa una disolución sólida, esto es, se disuelve 1 g de polietileno en 6.5 g de fundente. Y esto representa que si 1 g de polietileno contiene 137 mg/kg de cadmio, entonces equivaldría a tener 0.137 mg de cadmio. Considerando que se disuelve en 6.15 g (0.0065 kg) de fundente, entonces la concentración es de aproximadamente de 21 mg/kg, la cual es una concentración baja, y que por espectrometría de fluorescencia de rayos X, cuesta trabajo ser detectada y que en materiales plásticos se considera como el límite inferior de detección para su análisis (ASTM F2617-08).
3. Fuertes efectos de absorción, en donde la posible señal del cadmio esté siendo absorbida por la radiación de líneas del rodio (tubo de rayos X) cercanas. Estos podrían aún no haber sido del todo minimizados a pesar de haberse ya usado el filtro de latón y que en combinación con una concentración baja no permiten definir alguna señal.

Por otra parte, se debe considerar que las muestras de 5 g de polietileno fueron preparadas siguiendo un procedimiento ligeramente diferente, tratando de mejorar el proceso de calcinado, donde es significativo asegurar que los analitos se encuentren aislados y sin pérdidas de su contenido en la muestra original. Para esto, en un crisol con una poca cantidad de fundente (mezcla 50-50 de TMBL) se agregaron 5 g de polietileno y en el proceso de calcinación se elevó la temperatura máxima de 750 °C a 950°C, manteniendo los incrementos de temperatura a baja velocidad (Corporation Scientifique Claisse Inc., 2002).

Una vez terminado el ciclo de calcinación se pudo notar que el fundente y la muestra se mezclaron debido al incremento de la temperatura, formándose un sólido blanco como puede verse en la Figura 6.13. Sin embargo se cree que hay pérdida de muestra ya que puede notarse en la misma figura, pequeñas gotas cristalizadas de color verde en las paredes del crisol, que son parte de la muestra y no están integradas en la disolución total y que en el paso final de fusión podrían perderse.



Figura 6.13 Crisol de platino – oro con 5 g de polietileno y fundente (MTBL), después de un proceso de calcinación a 950°C.

Esta posible pérdida no encuentra reflejo en los resultados de cromo como se ve en la Figura 6.10 donde el par de muestras preparadas señala la misma intensidad.

VI.2.2.3 Reproducibilidad de la preparación de la muestra.

El promedio, desviación estándar y desviación estándar relativa de cada preparación se presenta en las Figuras 6.14, 6.15 y 6.16 para Cr, Pb y Cd respectivamente, donde se han graficado el tipo de variación en la preparación (eje “x”) contra los valores obtenidos de intensidad (eje “y”). En las tablas adyacentes a las gráficas se comparan los promedios, sus desviaciones estándar y sus coeficientes de variación. Los valores se separan considerando la adición o no del oxidante para cada cantidad de muestra. Se trata de mostrar efectos de reproducibilidad en las tres secuencias de preparación.

En los resultados de cromo se ve una diferencia de comportamiento en las intensidades que se obtienen, las cuales aumentan al incrementar la cantidad de muestra de 1 g a 1.5 g. Se advierte además que no parece resultar influyente ni el tipo de fundente que se utilizó, ni si se agregó oxidante o no. Los valores estadísticos que se obtienen en cada grupo del cromo son muy similares y se puede decir que corresponden a la misma población.

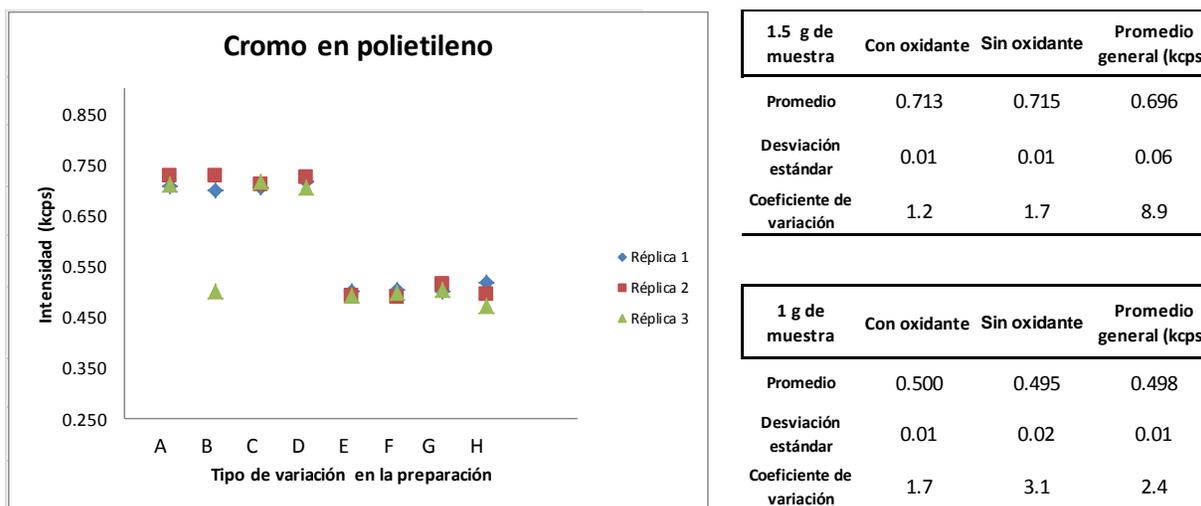
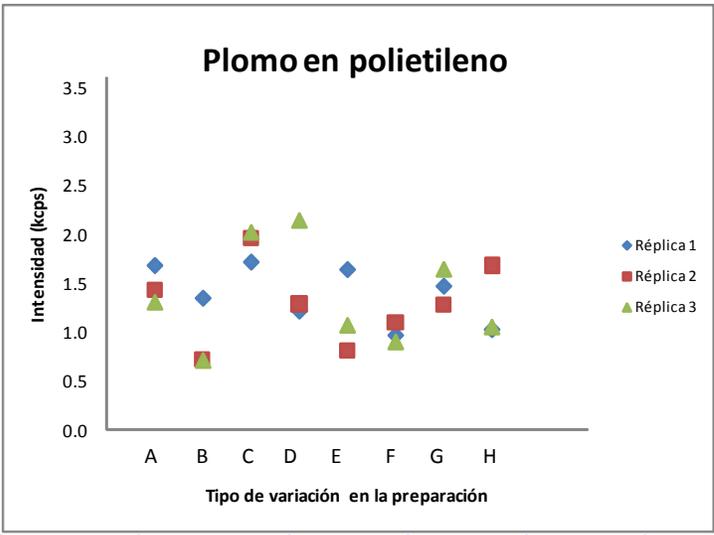


Figura 6.14 Resultados de cromo y sus valores estadísticos desglosados por cantidad de muestra, con y sin oxidante.

El valor de la réplica 3 de la preparación B, es el único que se desprendió de su grupo, y se comprobó que este comportamiento fue debido a un error en la preparación.

El plomo presenta una dispersión mayor de los datos estadísticos y no muestra alguna diferencia por el cambio de concentración de la muestra. La dispersión y la falta de definición por la cantidad de muestra utilizada, resultan mayormente evidentes. Ver la Figura 6.15.

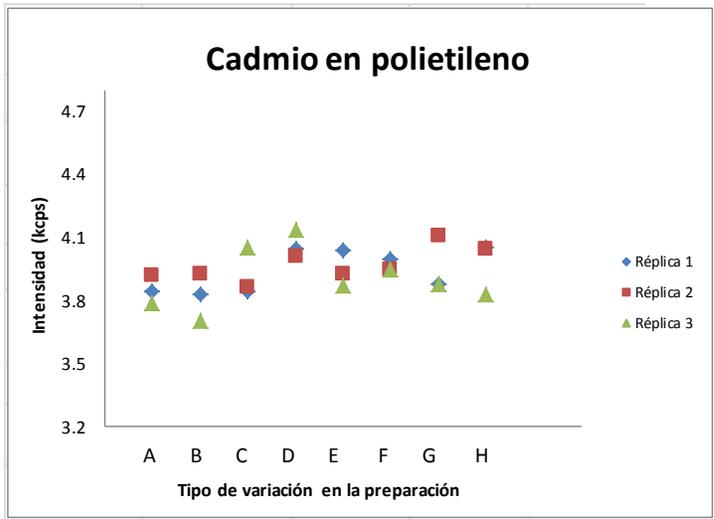
En los resultados para el cadmio, mostrados en la Figura 6.16, se puede notar que en apariencia tampoco hay influencia entre el tipo de fundente utilizado, ni en el uso de un oxidante en la preparación. Sin embargo no es posible determinar una diferencia de intensidades (respuesta del instrumento) debida a la cantidad de muestra, lo cual hace suponer que el cadmio se encuentra en el límite de detección del espectrómetro y que el ruido de fondo hace que se confunda la señal o como ya se había mencionado, es posible que durante la fusión se esté perdiendo el elemento.



1.5 g de muestra	Con oxidante	Sin oxidante	Promedio general (kcps)
Promedio	1.682	1.342	1.459
Desviación estándar	0.28	0.51	0.46
Coefficiente de variación	16.9	38.0	31.9

1 g de muestra	Con oxidante	Sin oxidante	Promedio general (kcps)
Promedio	1.315	1.120	1.217
Desviación estándar	0.33	0.28	0.31
Coefficiente de variación	25.2	25.2	25.5

Figura 6.15 Resultados de plomo y sus valores estadísticos desglosados por cantidad de muestra, con y sin oxidante.



1.5 g de muestra	Con oxidante	Sin oxidante	Promedio general (kcps)
Promedio	3.884	3.986	3.912
Desviación estándar	0.09	0.12	0.13
Coefficiente de variación	2.4	2.9	3.2

1 g de muestra	Con oxidante	Sin oxidante	Promedio general (kcps)
Promedio	3.948	3.967	3.957
Desviación estándar	0.10	0.08	0.09
Coefficiente de variación	2.5	2.1	2.2

Figura 6.16 Resultados de cadmio y sus valores estadísticos desglosados por cantidad de muestra, con y sin oxidante.

VI.3 Cuantificación.

En la preparación de los patrones se mantuvieron constantes las concentraciones y cantidades de adición para cromo. Sin embargo para plomo y cadmio al no obtenerse buenos resultados de correlación, se intentó en la segunda preparación de curva una

adición de mayor concentración del elemento, con el fin de que los posibles efectos que se observan pudieran tratarse mediante un análisis de residuales y probar si hay una varianza constante (homocedasticidad). Y posteriormente, en la tercera preparación de curva se probó una adición de menor concentración, para intentar establecer algún intervalo lineal al estar en forma más cercana a la muestra.

VI.3.1 Preparación de patrones para la curva de calibración.

En los Cuadros 6.9, 6.10 y 6.11 se presentan las concentraciones de cada patrón que fue preparado usando el método de adición de patrón. Los valores se indican para cada una de las tres preparaciones de curva realizadas para el EC 681k.

Cuadro 6.9 Valores de concentración de la preparación para la primer curva en mg/kg.

Patrón con adición	Cr	Pb	Cd
P1	28.99	191.86	112.69
P2	66.19	151.89	153.13
P3	102.10	112.81	193.23
P4	138.44	72.10	75.47
P5	175.71	33.54	31.35

Cuadro 6.10 Valores de concentración de la preparación para la segunda curva en mg/kg.

Patrón con adición	Cr	Pb	Cd
P1	25.16	960.07	537.91
P2	65.04	758.54	743.50
P3	99.04	572.26	947.39
P4	135.60	359.41	355.27
P5	172.66	121.89	137.39

Cuadro 6.11 Valores de concentración de la preparación para la tercera curva en mg/kg.

Patrón con adición	Cr	Pb	Cd
P1	26.64	26.74	14.57
P2	68.42	53.08	20.44
P3	97.41	15.87	26.69
P4	141.04	9.28	4.32
P5	173.18	4.39	14.09

VI.3.2 Medición y Cuantificación

VI.3.2.1 Resultados para cromo.

En la Figura 6.17 se muestra una gráfica representativa de la calibración por adición de patrón obtenida para la muestra 1 (M1). El valor obtenido para el cromo fue de 97.2 mg/kg, el valor certificado es 100 mg/kg \pm 5 mg/kg. Como puede observarse, la regresión lineal para esta muestra presenta una buena correlación ($R^2 = 0.9995$), al igual que las 17 mediciones restantes.

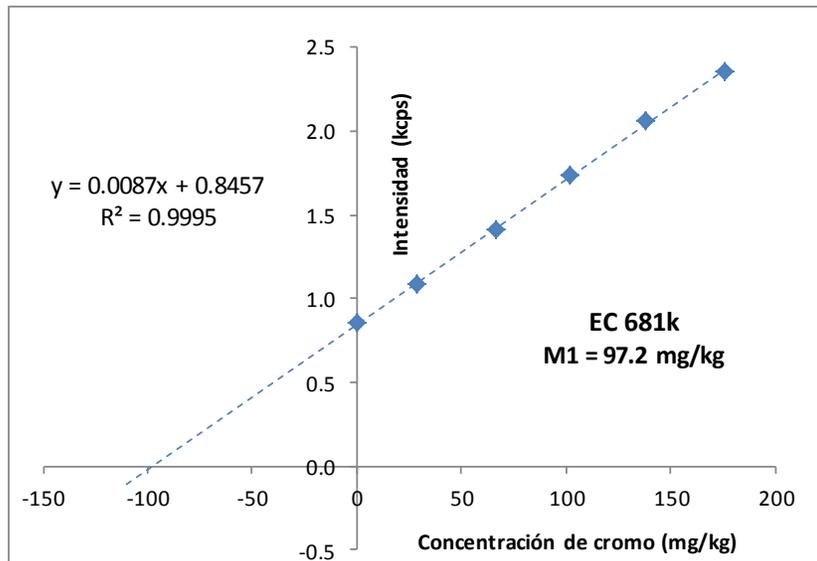


Figura 6.17 Regresión para cromo usando la primer preparación y la muestra 1.

En el Cuadro 6.12 se señalan los valores de la regresión lineal obtenidos para cada una de las seis muestras a través de cada una de las tres preparaciones de adición realizadas.

Cuadro 6.12 Valores de regresión para cromo en cada una de las seis muestras.

Parámetro de la regresión lineal	M1	M2	M3	M4	M5	M6
Medición 1						
<i>Ordenada al origen (b)</i>	0.8457	0.8494	0.8452	0.8502	0.8463	0.8439
<i>Pendiente (m)</i>	0.0087	0.0086	0.0087	0.0086	0.0087	0.0087
<i>Coefficiente de correlación (R²)</i>	0.9995	0.9994	0.9995	0.9994	0.9995	0.9995
Medición 2						
<i>Ordenada al origen (b)</i>	0.8593	0.8633	0.855	0.8598	0.8562	0.8577
<i>Pendiente (m)</i>	0.0086	0.0086	0.0086	0.0086	0.0086	0.0086
<i>Coefficiente de correlación (R²)</i>	0.9993	0.9993	0.9993	0.9993	0.9993	0.9993
Medición 3						
<i>Ordenada al origen (b)</i>	0.8589	0.8652	0.859	0.8592	0.8614	0.8587
<i>Pendiente (m)</i>	0.0083	0.0082	0.0083	0.0083	0.0083	0.0083
<i>Coefficiente de correlación (R²)</i>	0.9992	0.9992	0.9992	0.9992	0.9992	0.9992

Los resultados en concentración para cada medición se encuentran señalados en las Figuras 6.18, 6.19 y 6.20, las líneas punteadas establecen los valores de la incertidumbre expandida del valor certificado como límites inferior y superior, y el valor certificado está representado por la línea sólida.

Resumen

Muestra	Concentración (mg/kg)
M1	97.2
M2	98.8
M3	97.1
M4	98.9
M5	97.3
M6	97.0
Promedio	97.7
Desviación estándar	0.9
CV	0.9

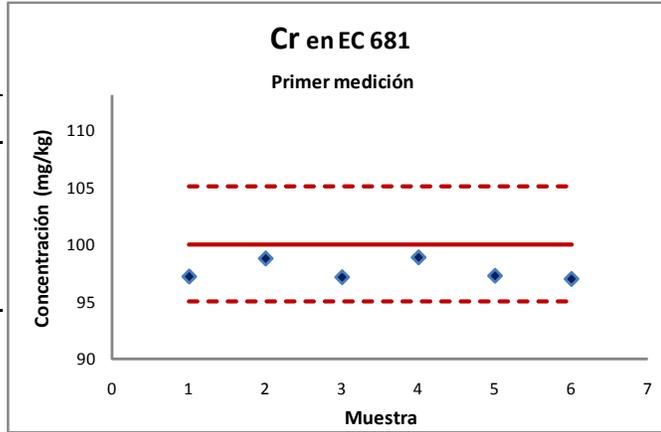


Figura 6.18 Resumen de resultados de cromo en la primera curva.

Resumen

Muestra	Concentración (mg/kg)
M1	99.9
M2	100.4
M3	99.5
M4	100.0
M5	99.6
M6	99.7
Promedio	99.8
Desviación estándar	0.3
CV	0.3

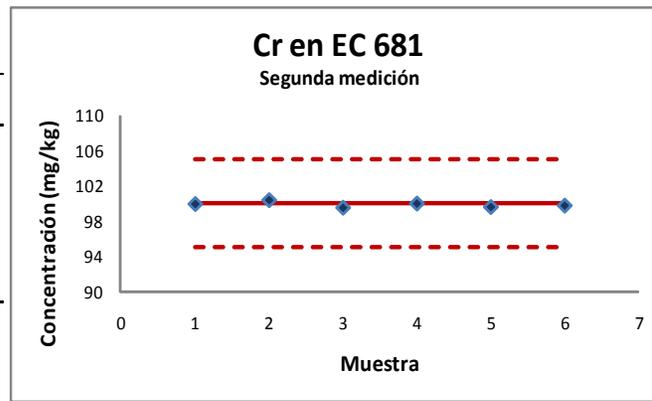


Figura 6.19 Resumen de resultados de cromo en la segunda curva.

Resumen

Muestra	Concentración (mg/kg)
M1	103.5
M2	105.5
M3	103.5
M4	103.5
M5	103.8
M6	103.5
Promedio	103.9
Desviación estándar	0.8
CV	0.8

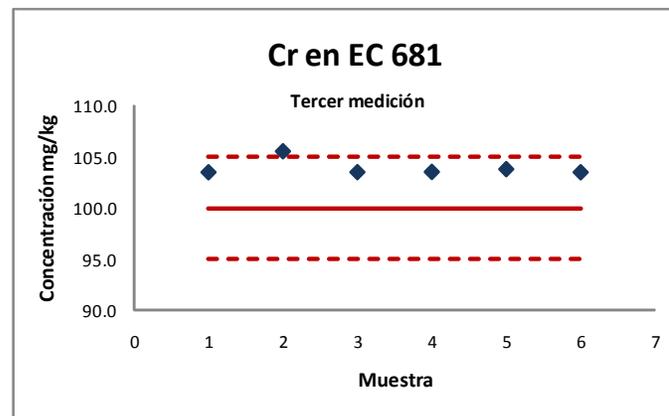


Figura 6.20 Resumen de resultados de cromo en la tercer curva.

De los resultados de la tercer cuantificación se nota que los valores obtenidos de cromo están en el límite superior de la incertidumbre, esto podría explicarse que es debido a que para las tres preparaciones se utilizó la misma disolución de cromo para la adición, y entre la primer y última preparación había transcurrido un tiempo de más de 40 días. La disolución puede estar evaporando la matriz ácida y concentrando el analito.

Finalmente el Cuadro 6.13 resume los valores obtenidos de cromo de las tres mediciones señalando también el valor promedio de las seis muestras en cada medición, la desviación estándar y su coeficiente de variación (CV).

Tomando todos los valores de las tres mediciones se obtuvo un promedio de 100.5 mg/kg con una desviación estándar de 2.8 y coeficiente de variación de 2.8, lo cual representaría la variación del método.

Cuadro 6.13 Resumen de valores de cromo obtenidos por el método de adición de estándar.

Muestra	Medición 1	Medición 2	Medición 3
	Concentración (mg/kg)		
M1	97	100	103
M2	99	100	106
M3	97	99	103
M4	99	100	104
M5	97	100	104
M6	97	100	103
Promedio	97.7	99.8	103.9
Desviación estándar	0.9	0.3	0.8
CV	0.9	0.3	0.8

Igualmente en la Figura 6.21 se resumen los resultados graficándose los valores promedio de las tres mediciones para cada muestra (punto color rojo), las barras de error muestran la desviación estándar de las tres mediciones. Y nuevamente se

establecen los valores de incertidumbre como límites (líneas punteadas) y el valor certificado como la línea sólida.

Como puede observarse sólo un valor sale de los límites, sin embargo al considerarlo como parte del promedio, el valor se acerca al valor certificado.

Adicionalmente, las variaciones que se presentan en las tres mediciones también podrían considerarse como la variación que presenta el método en sí, involucrando preparación de patrones para la curva de calibración y las variaciones instrumentales principalmente.

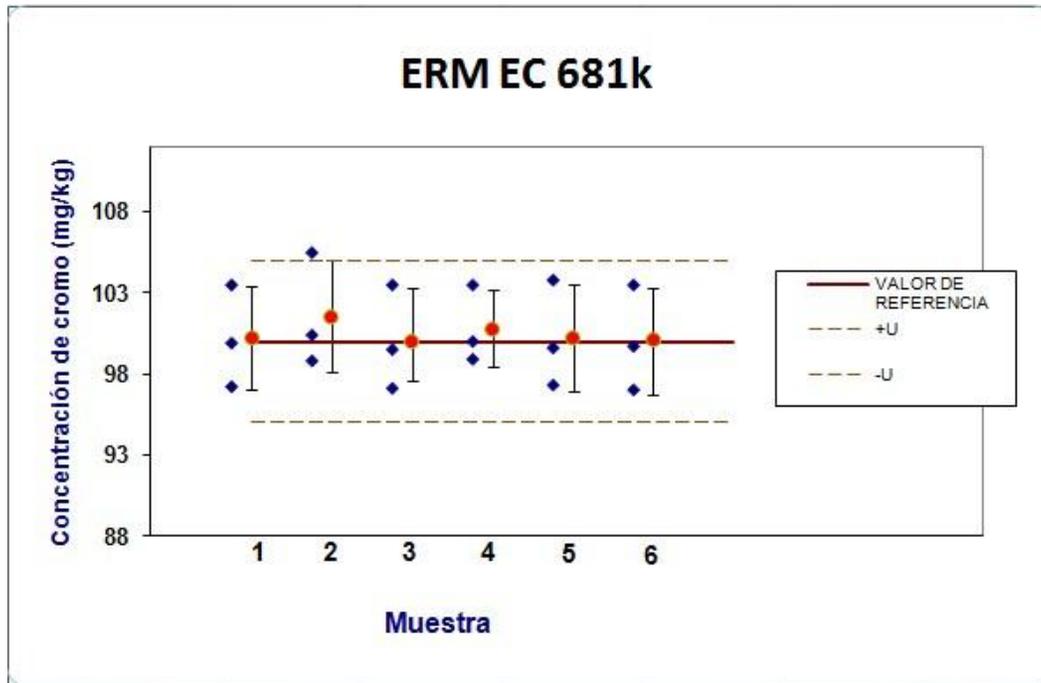


Figura 6.21 Resumen de resultados de las tres mediciones.

VI.3.2.2 Resultados para plomo.

La regresión que se muestra en la Figura 6.22 describe la forma típica de las 17 gráficas restantes que se obtuvieron del método de adición de patrón. En esta figura el valor obtenido para el plomo fue de 40.7 mg/kg, el valor certificado es de 98 mg/kg \pm 6 mg/kg.

Aunque el valor del coeficiente de correlación no parece ser tan malo, se observa una tendencia en los puntos y el resultado está muy por afuera de los valores límite de la incertidumbre. Es importante señalar que el patrón que tiene una mayor concentración de plomo manifiesta una caída en el valor de intensidad. Si se considerara eliminar el último punto el valor de regresión, el valor obtenido para la muestra es aún más bajo de 40.7 mg/kg.

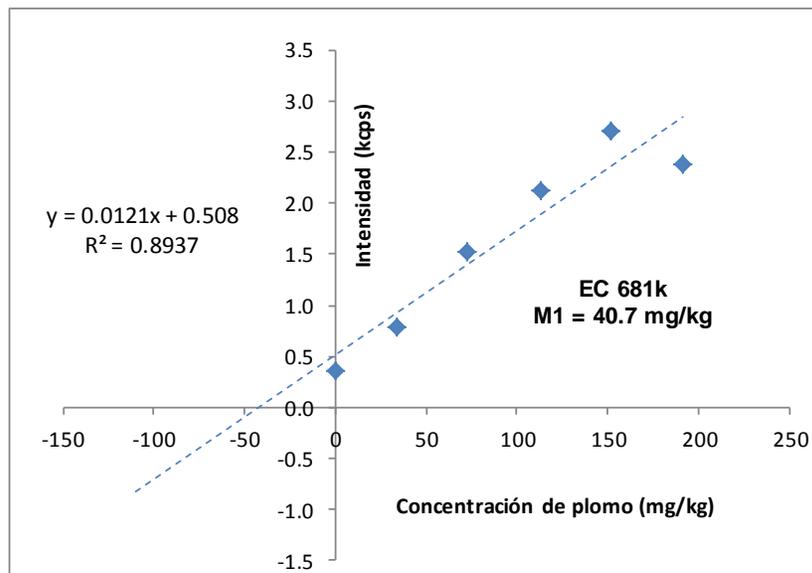


Figura 6.22 Regresión para plomo usando la primer preparación y la muestra 1.

En la Figura 6.23 está el resumen de los resultados de plomo de la primera preparación y se advierte que los valores resultantes de concentración de las tres primeras muestras son bajos pero repetibles. Sin embargo los tres últimos muestran desviación pero están más cercanos al valor certificado, el cual está señalado como la línea sólida y cuyos valores de incertidumbre están representados por líneas paralelas punteadas.

Resumen

Muestra	Concentración (mg/kg)
M1	42.0
M2	43.5
M3	40.9
M4	73.8
M5	116.1
M6	80.3
Promedio	66.1
Desviación estándar	30.0
CV	45.3

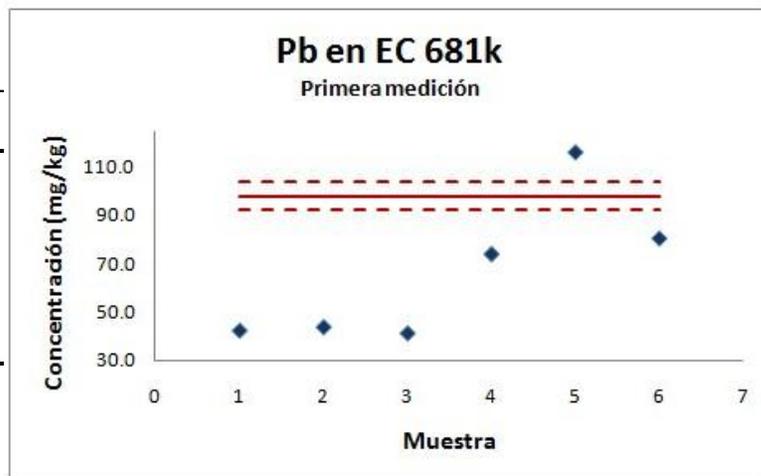


Figura 6.23 Resumen de resultados de la segunda curva.

Este comportamiento podría explicarse debido a que se utilizaron dos frascos de material de referencia ERM EC 681k en la preparación de muestra. Si se observa el certificado del material en el anexo A, la fecha de expiración de los valores certificados depende de la fecha de compra, y esto significa que el productor del material reconoce una inestabilidad de los analitos a través del tiempo al momento de abrir el frasco.

En la segunda preparación de la curva, con adición de concentraciones más altas de plomo, la desviación de los valores obtenidos de plomo con referencia al valor certificado que se obtuvo fue mucho menor como puede observarse en la Figura 6.24. Sin embargo, el valor certificado de plomo es de 98 ± 6 mg/kg y el obtenido fue de 288 mg/kg.

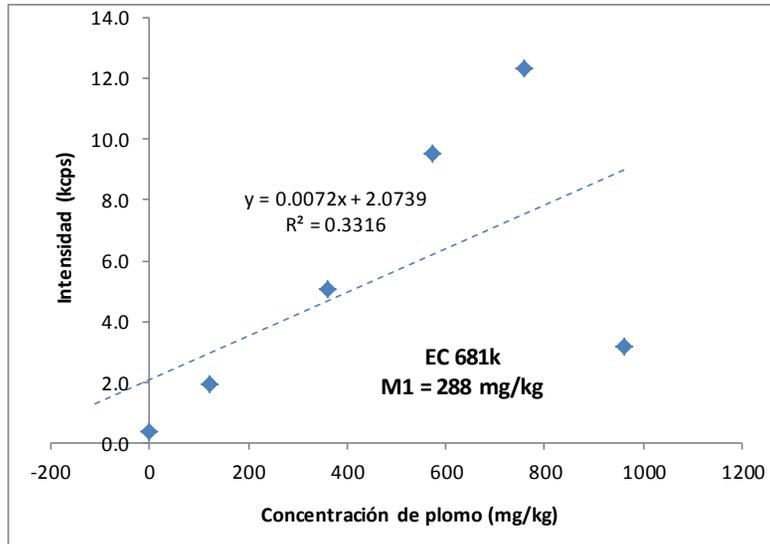


Figura 6.24 Regresión para plomo en el polietileno EC 681k usando una concentración *mayor* en la adición de disolución.

El resultado del análisis de residuales que se realizó al grupo de estos datos se muestra en el Cuadro 6.14 y la Figura 6.25, y es posible ver que no hay una varianza constante (heterocedasticidad), que los errores no se muestran independientes (aleatorios), ya que adquieren una tendencia, y que la relación entre “x” y “y”, no se observa lineal.

Cuadro 6.14 Análisis de los residuales.

<i>Observación</i>	<i>Pronóstico para Y</i>	<i>Residuos</i>	<i>Residuos estándares</i>
1	9.00	-5.80	-1.53
2	7.54	4.82	1.27
3	6.20	3.33	0.88
4	4.67	0.37	0.10
5	2.95	-1.02	-0.27
6	2.07	-1.70	-0.45

Por lo que la idea de que al extender la curva, y que ésta podría mostrar valores compensados en las varianzas de la regresión, no resultó.

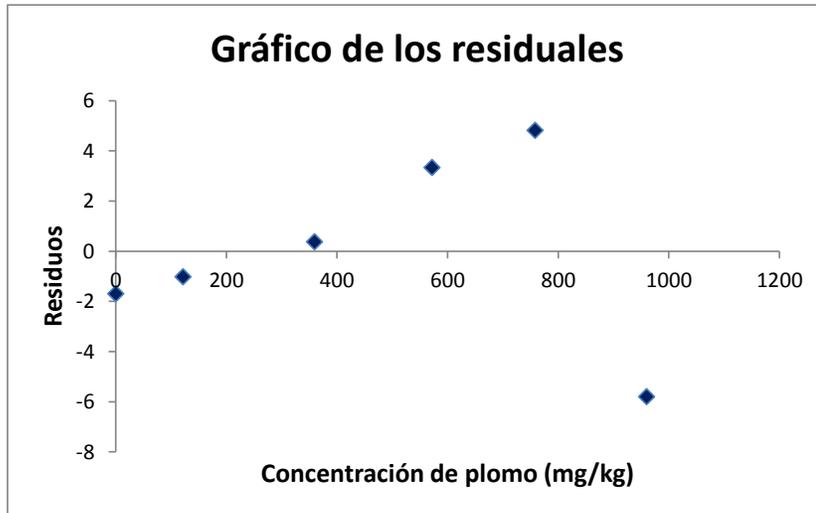


Figura 6.25 Resultados gráficos del análisis de residuales.

Para la tercera preparación se probó con una adición de menor concentración de plomo. Se consideró que si la señal de intensidad de los patrones era cercana al valor de intensidad de la muestra, entonces se podría obtener un sesgo menor. La regresión obtenida con esta preparación se muestra en la Figura 6.26.

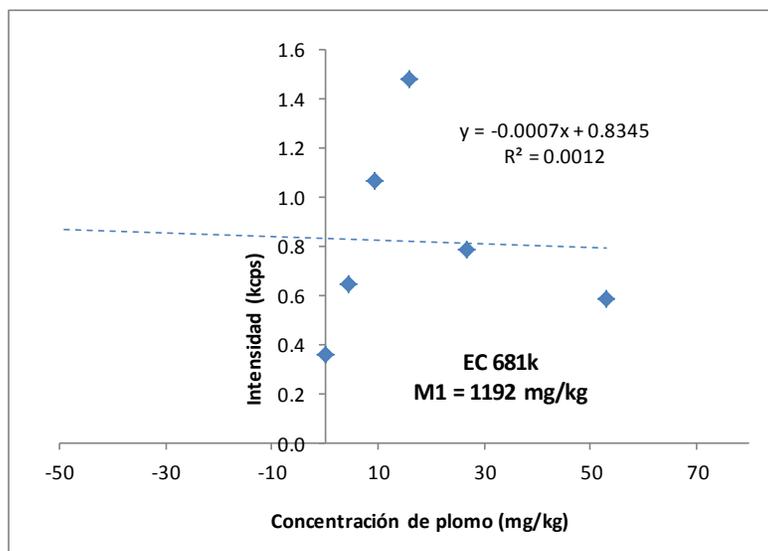


Figura 6.26 Regresión para plomo en el polietileno EC 681k usando una concentración *menor* en la adición de disolución.

Nuevamente los resultados estuvieron afuera de los límites establecidos por el valor de incertidumbre, ya que el valor de plomo obtenido con esta regresión fue mucho mayor; 1192 mg/kg al valor certificado de 98 ± 6 mg/kg.

En el Cuadro 6.15 se aprecia un resumen de los valores de concentración de plomo obtenidos y se puede notar que al intentar una adición de patrón con menores concentraciones, entonces el valor resultante de plomo fue más alto debido a la disminución de la pendiente.

Cuadro 6.15 Resumen de valores de plomo obtenidos por el método de adición de patrón variando la concentración de adición.

Muestra	Medición 1	Medición 2	Medición 3
	Concentración mg/kg)		
M1	42.0	288.0	1192.1
M2	43.5	287.9	1192.1
M3	40.9	285.3	1657.2
M4	73.8	335.3	183.0
M5	116.1	377.4	115.7
M6	80.3	344.7	115.7
Promedio	66.1	319.8	742.6
Desviación estándar	30.0	38.4	684.1
cv	45.3	12.0	92.1

Comparando las curvas de plomo, Figuras 6.24 y 6.26, se puede percibir que la tendencia que presentan los puntos es muy similar, y que en ambas, a mayor concentración de plomo las intensidades tienden a bajar.

Las posibles explicaciones a este comportamiento son dos:

1. Contaminación de plomo sobre el crisol. Esto podría ser debido a que algunos halógenos (como el bromo que está presente en la muestra), pueden causar la pérdida de ciertos metales por medio del ambiente reductor en el crisol de platino. Los metales reducidos pueden alearse con el platino y de ahí desprenderse la contaminación.

2. Efectos de matriz. Especialmente la influencia del arsénico cuya línea espectral $K\alpha_{1,2}$ coincide en su posición 2θ con la línea espectral del plomo $L\alpha_1$ al utilizar en la medición un cristal LiF 200.

Para probar la posible contaminación, se midieron los 5 blancos preparados antes de la elaboración de los patrones, midiéndose además 5 blancos preparados después de uso de los crisoles y 6 blancos preparados después de una exhaustiva limpieza que incluye el pulido de éstos.

Los resultados pueden verse en la Figura 6.27, en donde es evidente que después del uso (triángulos en color verde), existe un incremento en la señal y lo meritorio de notar es que las intensidades de los blancos siguen una tendencia hacia arriba y después caen, lo cual podría parecerse al comportamiento de la curva y que podría ser un indicador de algún tipo de deriva instrumental (ASTM F2617-08). Por lo que se podría considerar un material de control que permita intentar una corrección por deriva (ASTM E826-07).

De las señales de los blancos que se obtuvieron antes de la preparación de la muestra (rombos azules), se observa un comportamiento aleatorio cerca del cero que se considera normal excepto para el blanco 5 el cual ya presenta un incremento en la señal, debido a alguna contaminación de un trabajo anterior. Los cuadros rojos que representan a los blancos preparados en crisoles después de un tratamiento de pulido y lavado, dan una respuesta muy repetible y que no muestran señal para el plomo.

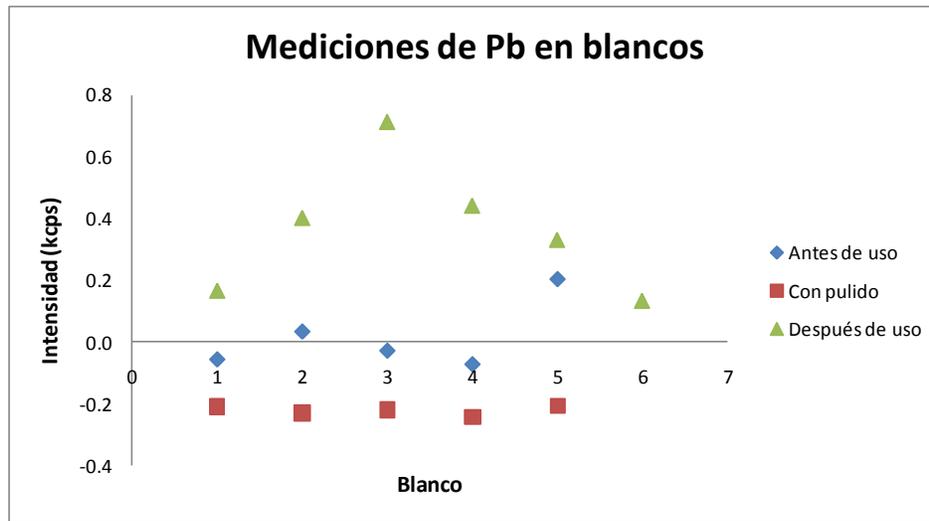


Figura 6.27 Medición de blancos analíticos para comprobar la contaminación de plomo en los crisoles de platino.

Con referencia a los posibles efectos de matriz, en este caso entre el Pb y As, éstos son los más comunes en muestras minerales y sus posibles efectos han sido estudiados (EPA, 2005). Estos efectos generalmente han sido corregidos en la cuantificación mediante el método de normalización de Compton descrito en el método de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos EPA 6200 (Method 6200, 2007). Este método actúa como un estándar interno y es utilizado en concentraciones bajas (menos del 2 % fracción masa) de elementos pesados en materiales de baja densidad tales como plásticos, madera o sedimentos.

El método de normalización Compton se aplica en las muestras que conservan en su análisis la misma matriz compleja y en el método desarrollado en este trabajo la preparación de muestra por fusión generalmente induce a una gran disminución de efectos de matriz. Sin embargo no se descartan los efectos de matriz debido a la densa configuración electrónica del plomo, como puede verse en el esquema de la Figura 6.28 y a los múltiples efectos físicos que se llevan a cabo dentro de la técnica de fluorescencia de rayos X, al interaccionar los rayos X con el mismo plomo como con los otros elementos presentes.

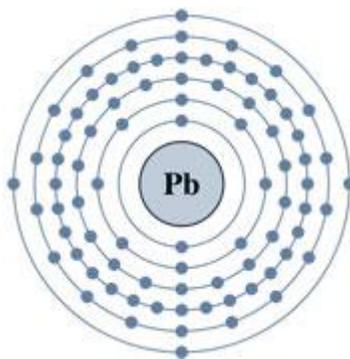


Figura 6.28 Configuración electrónica del plomo $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$

Una posible forma de solucionar estos efectos para lograr la exactitud en la cuantificación, podría ser utilizando alguno de los métodos de corrección de matriz que emplean coeficientes de influencia, ya sean empíricos o teóricos. Para poder llevar a cabo este procedimiento se debe realizar la medición de todos los elementos presentes y utilizar alguno de los algoritmos propuestos (Rousseau, 2001; ASTM E1361-07; Lachance y Claisse, 1995; Rasberry y Heinrich, 1974).

Otra opción sería utilizar el método de reconstitución para la cuantificación, el cual pretende, mediante la preparación sintética de patrones de calibración, lograr la igualación de la matriz de la muestra con el fin de evitar efectos de matriz y sus correcciones (Staats y Noack, 1996; BAM, 2010). El método de reconstitución es muy reciente en los análisis cuantitativos por FRX e involucra una preparación muy fina, lográndose resultados muy exactos reconocidos tanto en muestras minerales como en metales (Sieber, 2002; Hioki y col., 2006; Noack y col., 2008).

En el método de reconstitución, la homogeneización de la muestra en la preparación es a través de la fusión, teniendo muestras y patrones homogéneos y con una superficie plana. Ya que uno de los factores que se consideran cuando se utiliza FRX, es que una muestra debe ser perfectamente homogénea, con una superficie lisa, para que los resultados puedan ser confiablemente usados en las correcciones matemáticas; algoritmos de corrección de matriz y cálculos de parámetros fundamentales (Loubser, 2009).

VI.3.2.3 Resultados para cadmio.

En la Figura 6.29 se presenta la gráfica de la muestra 1 (M1), la cual es representativa de las obtenidas de la calibración por adición de patrón para cadmio, en este trabajo.

El valor para el cadmio conseguido a través de estos parámetros de regresión fue muy elevado (1943 mg/kg), cuando el valor certificado es 137 mg/kg \pm 4 mg/kg. De los puntos graficados, es evidente que no existe ninguna correlación entre los patrones, y al cambiar la escala es más fácil visualizar que las intensidades se encuentran en el mismo nivel como se advierte en la Figura 6.30.

En el eje “y” se representa la intensidad de cada patrón y en el eje “x” se representa la concentración de cadmio en mg/kg.

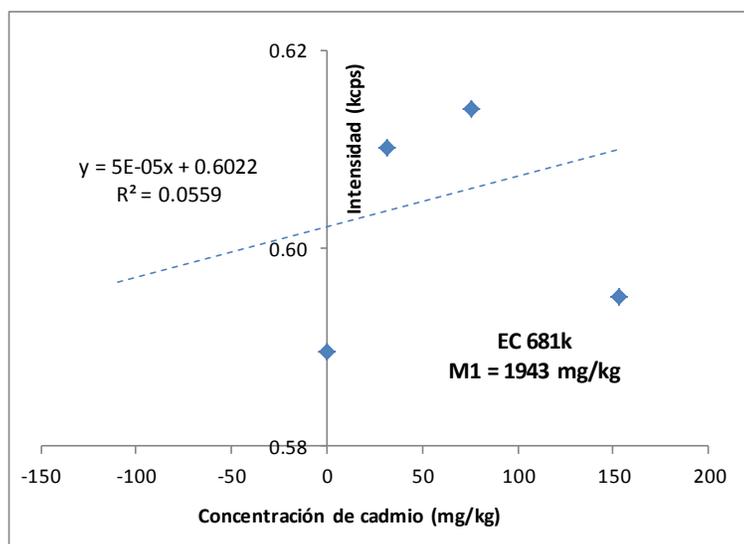


Figura 6.29 Regresión por adición de patrón para cadmio en EC 681k de la muestra 1.

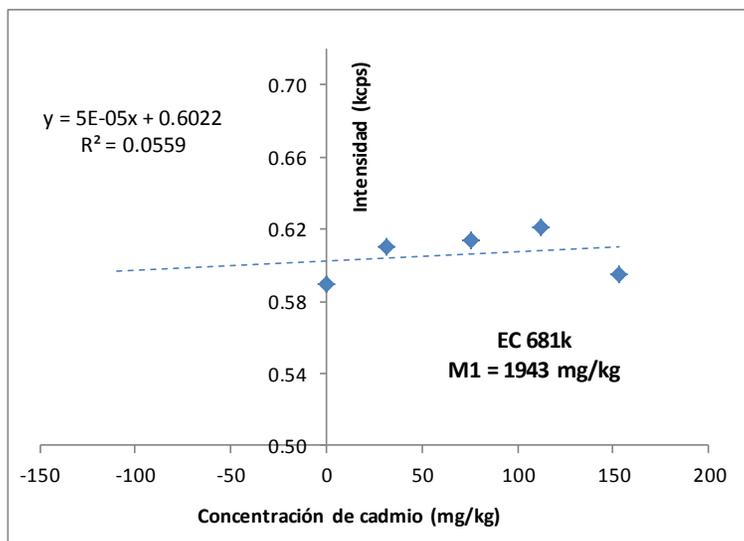


Figura 6.30 Regresión por adición de patrón para cadmio en EC 681k de la muestra 1, cambiando la escala del eje “y” (intensidad).

El comportamiento de los patrones en las dos siguientes preparaciones de curvas no sigue exactamente la misma tendencia pero son igualmente erráticos y sin mostrar variaciones en las intensidades. Evidentemente no hay señal de ningún patrón por más alta que haya sido la adición y que señale que la concentración está cambiando y por esto, los resultados obtenidos son completamente erróneos, como se señala en el Cuadro 6.16.

Cuadro 6.16 Resumen de valores de cadmio por el método de adición de patrón.

Muestra	Medición 1	Medición 2	Medición 3
	Concentración (mg/kg)		
M1	1943.7	11608.0	1199.0
M2	1928.7	7006.3	1003.3
M3	10021.7	29900.0	314.3
M4	1909.7	9563.3	5883.0
M5	5964.0	11624.0	2976.0
M6	5970.0	14600.0	2928.5
Promedio	4622.9	14050.3	2384.0
Desviación estándar	3303.3	8162.3	2024.1
CV	71.5	58.1	84.9

Buscando una solución, se considera que tal vez el problema es de detección al realizar una mala elección en los parámetros de medición. Para verificar esta teoría se tomaron patrones externos de vidrio base borato que contuvieran cadmio y se realizó un análisis cualitativo comparando los patrones externos y con los patrones y muestras de este trabajo. Los resultados pueden verse en la Figura 6.31.

Estos patrones son marca Breitländer, de origen alemán se identifican como SQ1 y SQ3 y están representados por los picos en color azul y verde, con una concentración de cadmio de 2684 mg/kg y 7571 mg/kg, respectivamente. Las líneas con los otros colores son nuestros patrones P1 (538 mg/kg), P2 (743 mg/kg) y P3 (947 mg/kg) de la segunda preparación de la curva de EC 681k.

En la Figura 6.32 está un acercamiento de la Figura 6.31 y es más fácil advertir que no existe diferencia entre los patrones P1, P2 y P3 y que tampoco se puede distinguir un pico que se desprenda del ruido de fondo.

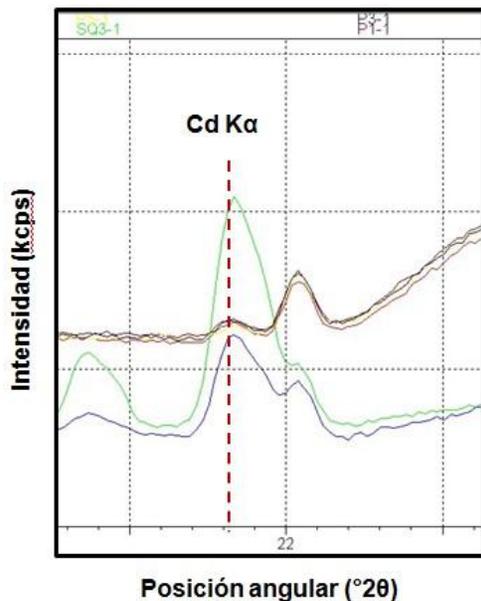


Figura 6.31 Señales obtenidas del análisis cualitativo para Cd.

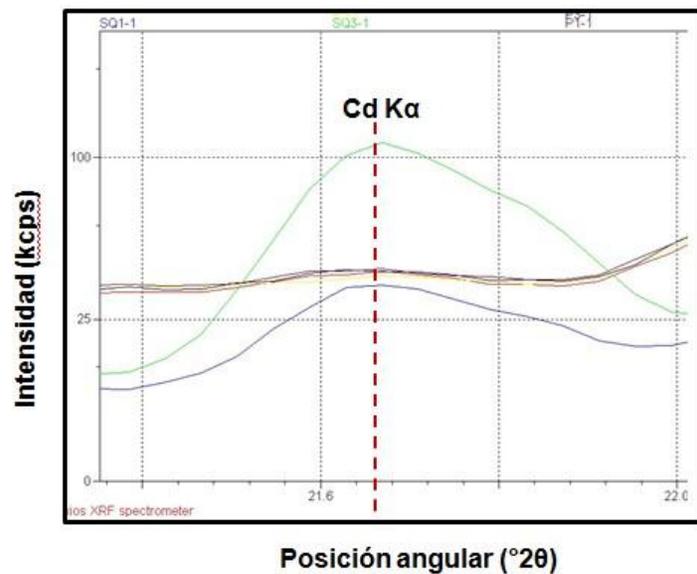


Figura 6.32 Acercamiento de la posición angular 2θ 21.6 donde aparece la señal de $\text{Cd K}\alpha_1$, al usar un cristal LiF 220 .

Por otra parte, considerando la posibilidad de aleación del cadmio con el platino del crisol, se evaluó la presencia del analito en los blancos elaborados anteriormente con diferentes tipos de limpieza. Los resultados se muestran en la Figura 6.33.

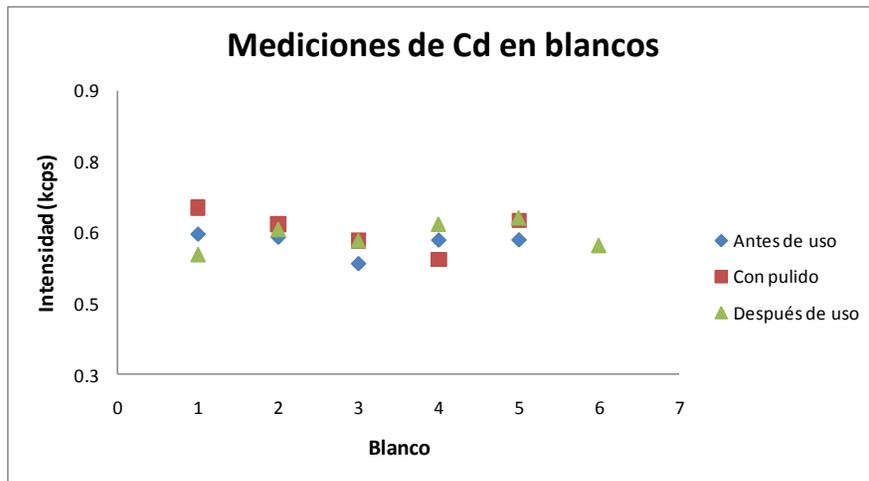


Figura 6.33 Medición de blancos analíticos con diferentes tipos de limpieza de los crisoles para determinar la presencia de cadmio.

Los resultados muestran que no hay diferencia entre todos ellos, por lo que se confirma que el cadmio no está aleándose con el platino del crisol y se puede concluir que el cadmio se está perdiendo durante el proceso de fusión.

VI.3.3 Verificación del método de cuantificación propuesto

Aunque en la muestra de polietileno anterior, EC 681k, no se obtuvieron buenos resultados para plomo y cadmio, de cualquier forma se presentan los resultados obtenidos de estos dos elementos en los dos materiales de referencia.

VI.3.3.1 Resultados para EC 680k.

Este material de referencia tiene valores de concentración para cromo, plomo y cadmio, casi diez veces más abajo que el EC 681k. Para la cuantificación se utilizaron los patrones con adición señalados en el Cuadro 6.17.

Cuadro 6.17 Concentraciones de los patrones en la muestra EC 680k.

Patrón con adición	Cr	Pb	Cd
P1	32.47	985.02	540.84
P2	67.03	751.49	754.19
P3	102.98	593.35	945.12
P4	140.81	360.80	347.71
P5	177.55	154.91	177.37

La Figura 6.34 indica una regresión representativa de la cuantificación de cromo por adición de patrón obtenida en el material de referencia EC 680k, cuyo valor certificado es 20.2 mg/kg \pm 1.1 mg/kg. El resultado de cromo fue de 23.8 mg/kg, el cual está fuera de los valores de incertidumbre. Sin embargo el resultado no podría considerarse del todo malo debido al nivel traza de la concentración de cromo del material de referencia.

Al final, el analista es el que podría decidir si es significativa una diferencia de 3.6 mg/kg en su resultado.

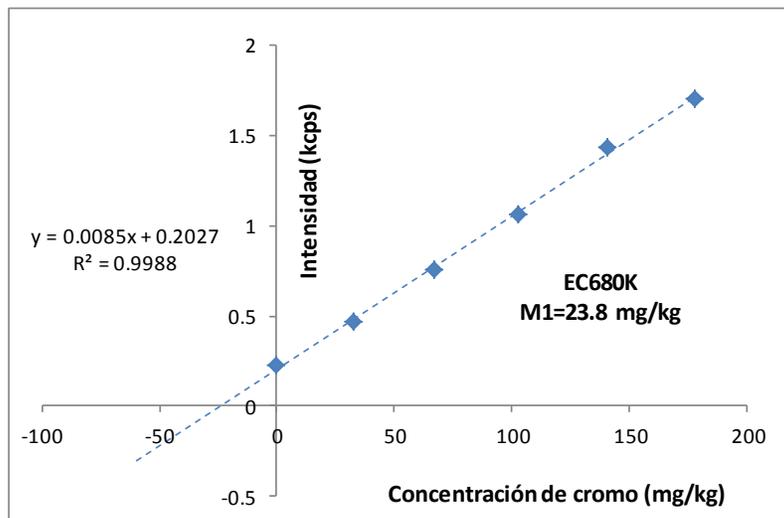


Figura 6.34 Curva característica de la determinación de Cr en el material de referencia EC 680K.

El Cuadro 6.18 señala los valores de la regresión lineal obtenidos para cada una de las tres muestras, donde se muestra un coeficiente de correlación promedio (R^2) de 0.999.

Cuadro 6.18. Valores de los parámetros de la regresión para cada una de las muestras del EC 680k en cromo.

Parámetro de la regresión lineal	M1	M2	M3
<i>Ordenada al origen (b)</i>	0.2027	0.1915	0.188
<i>Pendiente (m)</i>	0.0085	0.0086	0.0086
<i>Coefficiente de correlación (R^2)</i>	0.9988	0.9992	0.9993

El resumen de los resultados de cromo se presentan en la Figura 6.35 y se puede notar que los tres valores están fuera de los límites de incertidumbre (líneas punteadas) y que la desviación estándar relativa es de 4.6 mucho mayor que el obtenido en las mediciones del EC 681k, pero que debido al valor bajo de concentración del cromo y su incertidumbre, los resultados pueden considerarse aun aceptables.

Resumen

Muestra	Concentración (mg/kg)
M1	23.8
M2	22.3
M3	21.9
Promedio	22.7
Desviación estándar	1.0
CV	4.6

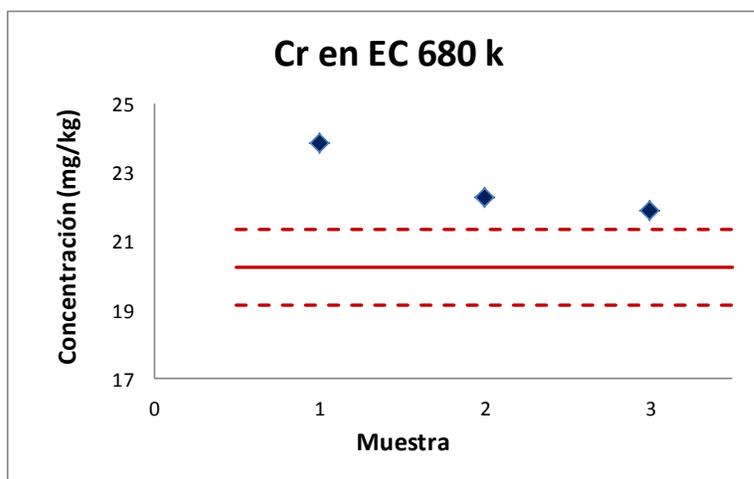


Figura 6.35 Resumen de los resultados de cromo en las tres muestras de EC 680k.

Los resultados para el plomo en el EC 680k no mostraron el comportamiento curvo acentuado en la regresión, y tampoco el rasgo donde el valor más alto de concentración

tiene una intensidad menor, como puede verse en la Figura 6.36, la cual es representativa de las dos mediciones restantes.

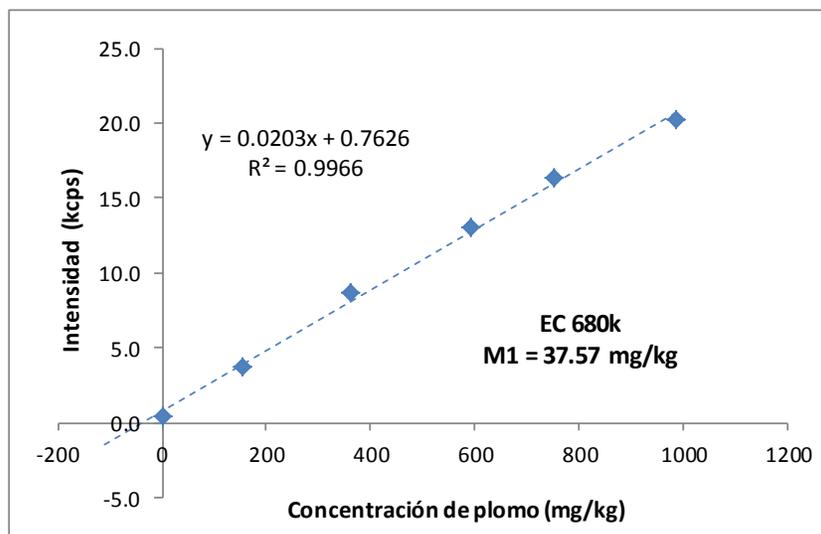


Figura 6.36 Regresión representativa de plomo en el material de referencia certificado EC 680k

Pero aunque la correlación que se logra es de 0.9966, tampoco pudo obtenerse el valor certificado (13.6 ± 0.5) y la exactitud fue mucho menor como se demuestra en la Figura 6.37, donde los valores obtenidos de la muestra son muy altos.

Resumen

Muestra	Concentración (mg/kg)
M1	37.6
M2	44.0
M3	40.6
Promedio	40.7
Desviación estándar	3.2
CV	7.9

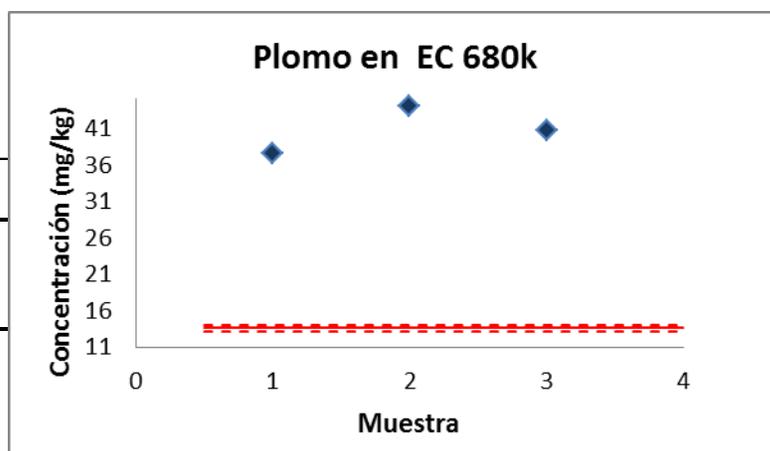


Figura 6.37 Resumen de los resultados de plomo en las tres muestras de EC 680K.

En los resultados de cadmio, nuevamente los patrones no mostraron cambios ante la cantidad de cadmio agregado y mantienen el mismo nivel de intensidad que la muestra, como puede apreciarse en la Figura 6.38.

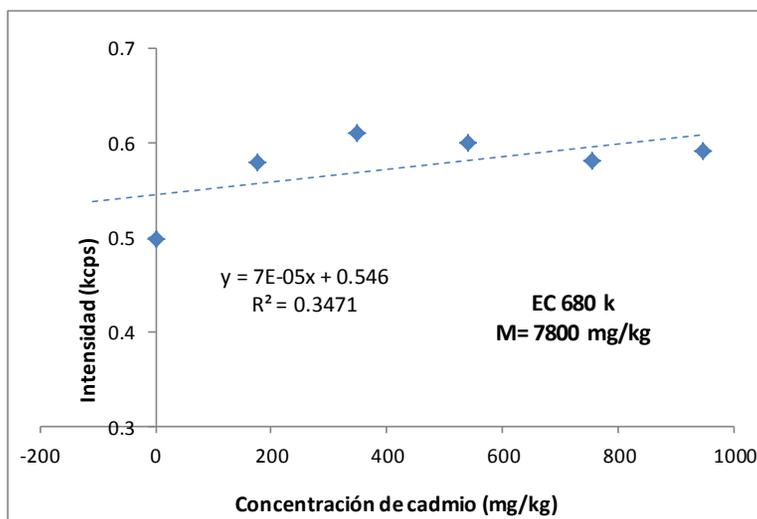


Figura 6.38 Regresión para la muestra 1 del cadmio en EC 680K.

Esto mismo hace que los valores de concentración que se obtienen para el cadmio sean completamente inverosímiles de 7800 mg/kg cuando el valor certificado de cadmio en el material de referencia certificado EC 680k es de 19.6 mg/kg \pm 1.4 mg/kg.

VI.3.3.2 Resultados para NMIJ 1813a

En el Cuadro 6.19 Se presentan los valores de concentración de los patrones para la cuantificación por adición de patrón. En este material de referencia, los valores de cromo y plomo son diez veces mayores que en el EC 681k.

Cuadro 6.19 Valores de concentración en mg/kg de los patrones para la cuantificación de Cr, Pb y Cd en EC 680k.

Patrón con adición	Cr	Pb	Cd
P1	106.04	723.97	1963.72
P2	223.27	522.09	2512.43
P3	336.72	456.51	658.87
P4	467.70	247.16	267.74
P5	591.54	108.47	141.59

Los resultados para cromo nuevamente son aceptables y de las dos únicas muestras que fueron factibles de preparar, el resultado es muy cercano al valor certificado como puede observarse en la Figura 6.39.

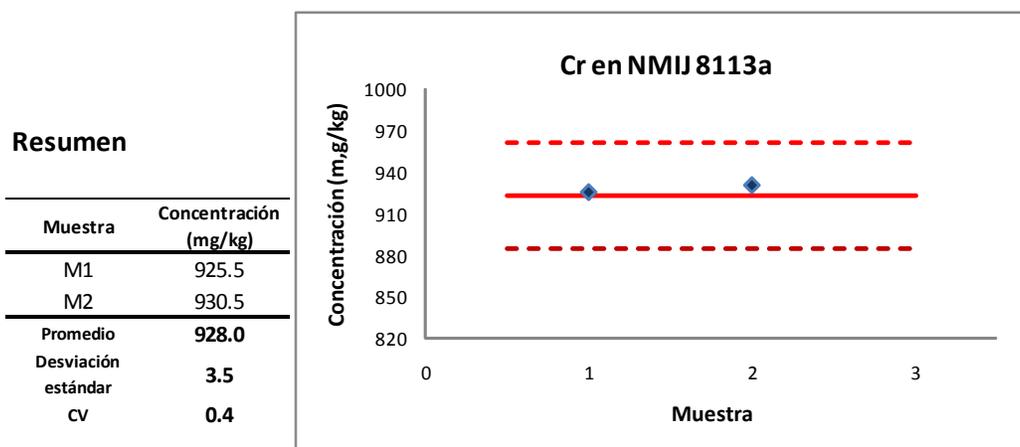


Figura 6.39 Resumen de los resultados de cromo en las dos muestras del NMIJ.

Para el plomo, como se ve en la Figura 6.40, los puntos de la regresión de la muestra 1 nuevamente no presentan una tendencia lineal. El coeficiente de correlación R^2 es aceptable al ajustarlos a una línea recta, dando como resultado de esta medición un valor de plomo en el límite inferior de los valores de incertidumbre del material de referencia.

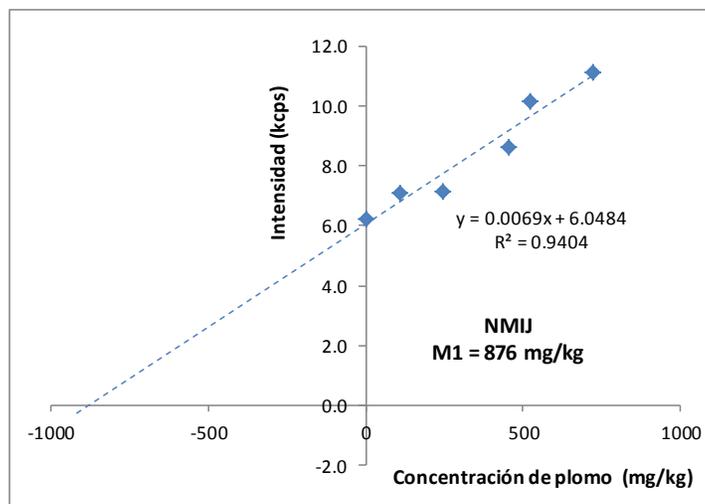


Figura 6.40 Regresión por el método de adición de patrón para Pb en la M1 del material NMIJ 8113a.

Sin embargo, la cantidad de este material permitió la preparación de sólo dos muestras y los resultados de plomo entre ellas no son repetibles como se presentan en la Figura 6.41, y queda la duda de la veracidad de éstos.

Resumen

Muestra	Concentración (mg/kg)
M1	876.6
M2	639.7
Promedio	758.2
Desviación estándar	167.5
CV	22.1

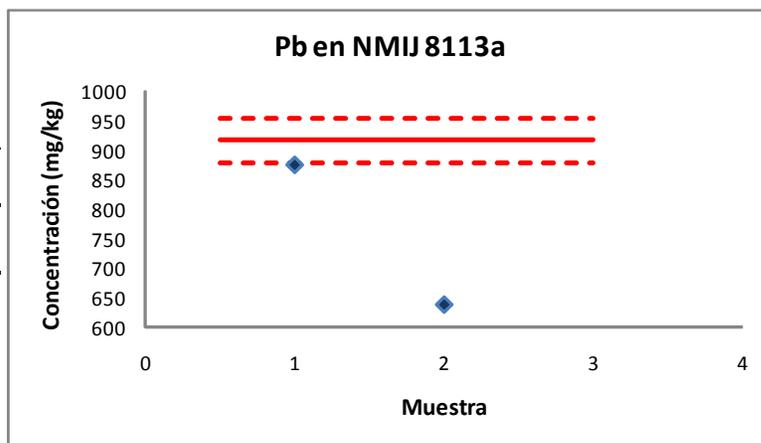


Figura 6.41 Resultados de plomo en el material de referencia certificado NMIJ 8113a.

Las intensidades de los patrones obtenidas para el cadmio en este material no presentan diferencia ante los cambios en la concentración una vez más. Por esto mismo, los parámetros de regresión no permiten hacer una cuantificación.

VI.3.4 Calibración externa

En el Cuadro 6.20 se presentan los valores de concentración de cromo de los patrones preparados para la curva de calibración que se utilizó en la cuantificación de los tres materiales de referencia certificados; EC 681k, EC 680k y NMIJ 8113a. Como muestras desconocidas, se tomaron las mismas muestras fundidas que fueron usadas en el método de adición de patrón.

Cuadro 6.20 Valores de cromo para los patrones utilizados en la cuantificación por medio de calibración externa (curva de calibración).

Patrón	Concentración de Cr (mg/kg)
P1	5.326
P2	11.205
P3	22.332
P4	50.082
P5	81.842
P6	98.054
P7	130.143
P8	182.076
P9	226.447
P10	254.457
P11	281.438
P12	321.703

Los resultados de la regresión mostraron una muy buena correlación ($R^2 = 0.999$) como se aprecia en la Figura 6.42. Los rombos marcados en color azul representan los patrones de calibración y sobre esta gráfica se muestran, sólo en forma representativa las señales de intensidad de las muestras, ya que estos valores no fueron utilizados en la regresión lineal.

Los cuadrados rojos son los valores del EC 680k y los triángulos verdes son los valores del EC 681k. Los valores para el NMIJ no se graficaron porque el eje “x”, se extendería hasta un valor de 923 mg/kg y quedan fuera de la gráfica.

En esta figura es importante señalar que a medida que aumenta la concentración de cromo en la muestra, su señal va sesgándose de la curva de calibración.

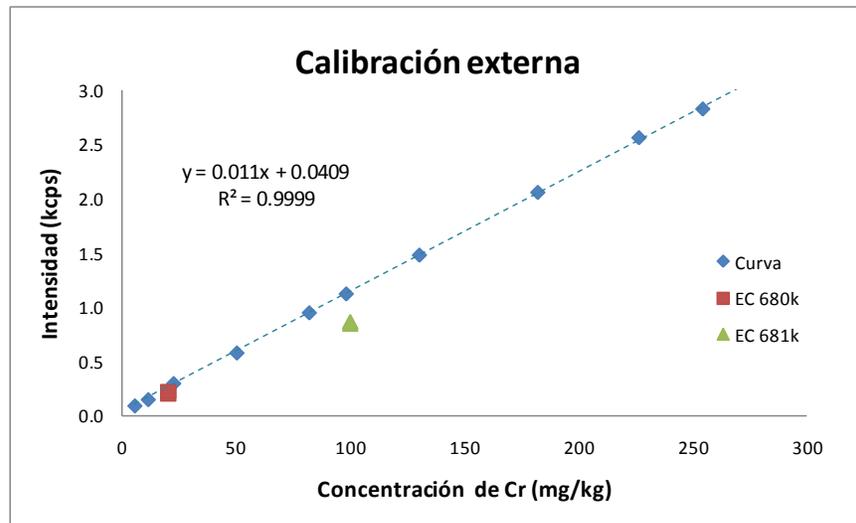


Figura 6.42 Curva de calibración de cromo usando una disolución espectrométrica SRM 3112a y mezcla de fundente MTBL.

Sin embargo al tomar los parámetros de la regresión para hacer el análisis de cuantificación, todos los valores obtenidos para los tres materiales de referencia están dentro de sus valores certificados. Estos valores se presentan en el Cuadro 6.21, donde están desglosados los datos de los resultados individuales de cada muestra, su promedio, su desviación estándar y su desviación estándar relativa. Además se presenta su valor certificado y su sesgo.

Cuadro 6.21 Desglose de resultados de cromo por la calibración externa.

Muestra	Concentración (mg/kg)	Promedio (mg/kg)	Desviación Estándar	CV	Valor certificado (mg/kg)	Sesgo
EC 680 k	18.0	19.2	1.4	7.2	20.2 ± 1.1	-1.0
	18.5					
	21.1					
EC 681 k	97.6	96.7	1.2	1.3	100 ± 5	-3.3
	95.0					
	97.6					
NMIJ	895.0	899.3	4.3	0.5	923 ± 38	-23.7
	903.7					

El sesgo obtenido de cada muestra va incrementándose a medida que el valor de concentración de cromo aumenta en la muestra. Cabe señalar que el sesgo que se presenta en estas mediciones siempre es negativo, es decir, al aumentar la concentración de cromo en la muestra, el valor cuantificado es menor al esperado.

Los materiales de referencia que se midieron, son los mismos que se usaron en la calibración por adición de patrón y debido a su preparación, presentan concentraciones de cromo de 20 mg/kg a 923 mg/kg. Este intervalo se considera para la determinación de cromo en polietileno y resina ABS por calibración externa. Esta propuesta adicionalmente presenta la ventaja que una vez teniendo la curva analítica, al llegar una muestra al laboratorio solo se tenga que preparar ésta. Se debe considerar tener al menos 5 g de muestra, por si la concentración de cromo se encuentra alrededor de 20 mg/kg.

Aunque se debe contemplar que los efectos de matriz o interelementales, entendiéndose estos como los efectos de un elemento hacia otro u otros de acuerdo a su posición dentro de su misma familia, están presentes y que aunque se hayan diluido en una misma matriz (fundente), aun así se observan claramente en la cuantificación externa. En la Figura 6.43 puede notarse que al graficar las muestras no muestran un comportamiento lineal.

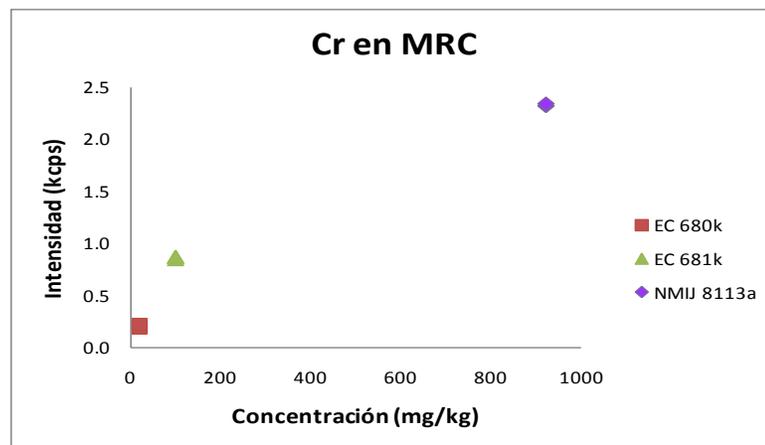


Figura 6.43 Gráfica de intensidades de materiales de referencia certificados (MRC) contra concentración de cromo.

VI.4 Comparación de los valores obtenidos contra los valores de referencia

En esta sección se presenta sólo el análisis del cromo debido a los resultados inconsistentes obtenidos para el plomo y el cadmio.

VI.4.1 Resultados para EC 681k

En el Cuadro 6.22 se resumen los resultados de cromo obtenidos de 6 muestras utilizando tres calibraciones químicas independientes. Se señalan los valores promedio de las seis muestras por calibración, la desviación estándar de estos datos, su desviación estándar relativa y su sesgo.

Cuadro 6.22 Resumen de resultados de cromo en EC 681k por medición.

Muestra	Medición 1	Medición 2	Medición 3
	Concentración (mg/kg)		
M1	97	100	103
M2	99	100	106
M3	97	99	103
M4	99	100	104
M5	97	100	104
M6	97	100	103
Promedio (mg/kg)	97.7	99.8	103.9
Desviación estándar	0.9	0.3	0.8
CV	0.9	0.3	0.8
Sesgo	2.3	0.2	-3.9

Se considera que el sesgo no es significativo siempre y cuando el promedio de las seis mediciones no rebase los valores límites especificados por la incertidumbre. En este caso el valor certificado de cromo en EC 680k es de 100 mg/kg \pm 5 mg/kg y estimando los promedios de cada medición se considera que el sesgo, obtenido en los

resultados de cromo en todos los casos, se encuentra dentro de los límites de la incertidumbre.

En este caso los valores de desviación estándar obtenidos para cada medición pueden considerarse como la repetibilidad del método de análisis.

Tomando los mismos resultados de cromo, pero ahora evaluando cada muestra se obtienen los siguientes valores de promedio, desviación estándar y coeficiente de variación mostrados en el Cuadro 6.23. Los valores de desviación estándar en este caso pueden interpretarse como valores de reproducibilidad del método de análisis.

Cuadro 6.23 Resumen de resultados de cromo en EC 681k por muestra.

Muestra	Medición 1	Medición 2	Medición 3	Promedio	Desviación estándar	CV	Sesgo
	Concentración (mg/kg)						
M1	97	100	103	100	3.1	3.1	-0.2
M2	99	100	106	102	3.5	3.5	-1.6
M3	97	99	103	100	3.2	3.2	0.0
M4	99	100	104	101	2.4	2.4	-0.8
M5	97	100	104	100	3.3	3.3	-0.2
M6	97	100	103	100	3.2	3.2	-0.1

Analizando los parámetros de variación (desviación estándar y coeficiente de variación) de los cuadros 6.22 y 6.23, se percibe que al analizar los resultados por muestra, estos valores son mayores que cuando son analizados por día de medición. Sin embargo, los resultados independientes de cada muestra se compensan entre sí y arrojan un valor promedio global más cercano al valor certificado, haciendo que el sesgo obtenido del método sea menor. Y se podría inferir que el método de adición muestra mejor reproducibilidad que repetibilidad.

Para determinar si realmente existe repetibilidad (probar la homogeneidad de los resultados) ya que el promedio de la medición 1 se encuentra tendiendo al valor inferior

del valor certificado, la medición 2 está casi sobre el valor certificado y la medición 3 está muy cercana al valor superior de incertidumbre, se realizó un análisis de varianza (ANOVA) que consideró dispersión de los resultados entre las muestras y la dispersión de los resultados entre las mediciones.

Se establece la hipótesis nula de no hay diferencia entre los resultados, considerando que F de Fisher calculada (F) es menor a la F teórica ($F_{crit.}$), con una probabilidad de 0.05.

$$H_0 = F < F_{crit.}$$

Los resultados del análisis de varianza se muestran en el Cuadro 6.24 y muestran que se cumple la hipótesis nula ya que el valor de F (0.106) $< F_{crit.}$ (3.106). Y por lo tanto se considera que los resultados pertenecen a la misma población.

Cuadro 6.24 Análisis de varianza de los resultados de cromo en las tres mediciones.

RESUMEN				
<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>
M1	3	300.6	100.2	9.9
M2	3	304.7	101.6	12.4
M3	3	300.1	100.0	10.3
M4	3	302.4	100.8	5.9
M5	3	300.6	100.2	10.9
M6	3	300.2	100.1	10.5

ANÁLISIS DE VARIANZA						
<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	5.30	5	1.060	0.106	0.989	3.106
Dentro de los grupos	119.86	12	9.988			
Total	125.157544	17				

VI.4.2 Comparaciones de sesgo en las mediciones

Empleando la ecuación 6 se calculó el sesgo relativo de las mediciones para cromo realizadas con cada material, tanto en el método de adición de patrón como el de calibración externa y los resultados se muestran en el Cuadro 6.25.

Cuadro 6.25 Valores de sesgo relativo (%).

Muestra	Concentración obtenida (mg/kg)	Valor certificado (mg/kg)	% Sesgo relativo
Adición de patrón			
EC 680k	22.7	20.2	-12.4
EC 681k	103.9	100	-3.9
NMIJ 8113a	928	923	-0.5
Calibración externa			
EC 680k	19.2	20.2	5.0
EC 681k	96.7	100	3.3
NMIJ 8113a	899.3	923	2.6

Aunque no es posible una comparación concluyente entre ellos debido a que las mediciones para cada material no fueron hechas con el mismo número de muestra, es interesante observar que en ambos métodos, el tamaño de sesgo se muestra influyente de la concentración del material. Es decir, a menor concentración mayor sesgo. Por otra parte, para el NMIJ 8113a se muestra un menor sesgo por el método de patrón que el sesgo obtenido por calibración externa.

El sesgo del método de calibración externa puede deberse a efectos de la matriz, es decir, al comparar las intensidades de las muestras con las intensidades de los patrones de calibración, las muestras pueden estar sufriendo un efecto de absorción, que no puede visualizarse en la curva ya que no contiene a los otros elementos presentes en la muestra.

Por otra parte, observando los sesgos relativos del método de adición de patrón es evidente que cuando se incrementa la concentración del analito el sesgo disminuye. En cambio para el método de calibración externa, el aumento de concentración, no parece influir en el sesgo.

Adicionalmente, también se puede notar que los sesgos que presenta el EC 681k, con una concentración de 100 mg/kg, son casi iguales en ambos métodos.

VII. CONCLUSIONES

Para todos los analitos se han establecido las mejores condiciones de medición libre de interferencias, resaltando que para la determinación del plomo se aconseja utilizar la línea $L\beta$ para evitar interferencias cuando la muestra contenga arsénico.

Aunque existe una gran cantidad de plásticos y además considerando que controlar la composición de cada lote que se produce es difícil, podría pensarse que la metodología de cuantificación aquí propuesta es extensiva a casi todos los tipos de materiales plásticos.

El método de adición de patrón resultó exitoso para la determinación de cromo pero no para plomo y cadmio. Al parecer el mismo método es el que propicia la pérdida de los analitos.

Si se desea utilizar esta metodología para una muestra plástica desconocida, se sugiere considerar 5 g de polietileno como la cantidad mínima de muestra para lograr una señal significativa para el cromo y plomo.

Una de las mayores ventajas de la metodología desarrollada en este trabajo es que si existiera la necesidad de cambiar condiciones de medición o de analizar otro analito presente en la muestra, se podrían utilizar las muestras ya preparadas ahorrando así, el tiempo y reactivos de la preparación.

El método aquí propuesto compite con el método de análisis ASTM F2617, ya que permite medir muestras en el mismo intervalo de concentración con la ventaja de que las muestras fundidas no presentan deterioro al ser medidas en repetidas ocasiones.

De acuerdo al diseño de experimento que se llevó a cabo, aparentemente no existe diferencia en la preparación de muestras al cambiar de tipo de fundente o por la adición de un oxidante para Cr, Pb y Cd. Sin embargo para trabajos posteriores existe la

posibilidad de que modificando el método de preparación pudiera encontrarse diferencia más significativa entre los factores y sus interacciones (cantidad de muestra, tipo de fundente, adición de oxidante).

Cromo

La cantidad de muestra que se considera aceptable para obtener una señal libre de ruido de fondo en muestras de concentración aproximada de 100 mg/kg es de 1.5 g. Para concentraciones menores, aproximadas a 20 mg/kg, se obtuvieron buenos resultados con 5 g de muestra.

Derivado del diseño de experimento no se observa que las modificaciones de fundente o el uso de un oxidante y sus interacciones afecten la respuesta del cromo. El parámetro que presentó variación es debido a la cantidad de muestra.

El método propuesto en este trabajo permite la cuantificación del analito en un intervalo de 20 a 1000 mg/kg, en matrices de polietileno de baja densidad y resina ABS.

Plomo

Se observó que se requiere un mínimo de 5 g de muestra para obtener una señal libre de interferencias de ruido de fondo en una concentración aproximada de 100 mg/kg.

Se infiere que la respuesta del plomo en la curva de calibración obedece más a los efectos de matriz (interelementales) de la técnica, que a la preparación de muestra, o a deficiencias en el manejo instrumental.

La densidad electrónica del Pb podría estar afectando la respuesta de los rayos X por un sinnúmero de procesos de transición electrónica por lo que el fenómeno de

fluorescencia se hace mucho más complejo. En el momento que se tiene mayor concentración puede ocasionar un efecto de absorción a su misma señal.

Aunque, observando la señal de los blancos obtenidos en crisoles después del pulido, existe una fuerte posibilidad que independientemente de los efectos de matriz, también la contaminación de crisoles sea la causante del comportamiento no lineal de los patrones.

Adicionalmente, de acuerdo a la ASTM F2617 los efectos inter elementales de los plásticos formulados son principalmente por absorción, reduciendo la aparente sensibilidad de la mayoría de los elementos, por lo que valdría la pena probar el método de reconstitución para experimentar si se equilibran estos efectos o al menos para poder utilizar métodos de corrección de matriz.

En un nuevo proceso de preparación de muestra considerar elevar la temperatura de calcinación a un mínimo de 950°C.

Cadmio

Aunque en el microanálisis de barrido de electrones se detectó señal de cadmio, es casi seguro que en el proceso de fusión final, este elemento sufre algún efecto de evaporación. Ya que ni con el aumento de muestra, ni grandes adiciones de este elemento en los patrones, la señal pudo mostrar diferencia en la sensibilidad por el aumento de concentración.

En caso de lograr que el cadmio se quede en la muestra se recomienda el uso de un filtro para eliminar las líneas de interferencia del ánodo del tubo de rayos X.

Se considera que el método de medición propuesto en este trabajo no es el adecuado para cuantificar cadmio.

VIII. PERSPECTIVAS

Después del cromo, el analito que tiene mayor oportunidad de ser cuantificado sería el plomo, aunque modificando ciertas condiciones en la preparación; lavado exhaustivo de crisoles antes de su uso, temperatura de calcinación y utilizar el método de reconstitución, para tener la posibilidad de realizar correcciones por efectos de matriz.

Para evitar la posible contaminación del plomo, se podría considerar el uso de crisoles de grafito, que en el mercado se pueden encontrar de alta pureza, para trabajos analíticos a nivel traza. Son químicamente inertes y muy resistentes al calor y que al ser desechables evitan la contaminación cruzada de muestras (Obenauf y col., 1991).

Adicionalmente podría probarse también la cuantificación de bromo, que aunque en este trabajo no se mencionó, se pudo comprobar su presencia en muestras aun después de la fusión y es también un analito que se considera dentro de las sustancias peligrosas restringidas (RoHS).

VIII. LITERATURA CITADA

Anderson, R. L. Practical Statistics for Analytical Chemists.1987. First Edition. Van Nostrand Reinhold. New York.

ASTM E 136. "Standard guide for Correction of Interelement Effects in X-Ray Spectrometric Analysis". 2007. American Section of the International Association for Testing Materials.

ASTM E 826. "Standard Test Practice for Testing Homogeneity of a metal lot or Batch solid form by spark Atomic Emission Spectrometry". 2007. American Section of the International Association for Testing Materials.

ASTM E 1361 "Standard Guide for Correction of Interelement Effects in X-Ray Spectrometric Analysis". 2007. American Section of the International Association for Testing Materials.

ASTM F 2617, "Standard Test Method for Identification and Qualification of Chromium, Bromine, Cadmium, Mercury, and Lead in Polymeric material using Energy Dispersive X-Ray Spectrometry" 2008.American Section of the International Association for Testing Materials.

BAM "Federal Institute for Materials Research and Testing". Alemania, Reference Procedure. Chapter 1: Inorganic Analysis. Junio 2010.

http://www.bam.de/en/fachthemen/referenzverfahren/referenzverfahren_medien/104en.pdf

Bedson, P., Sargent M. The Development and Application of Guidance on Equipment Qualification of Analytical Instruments. Journal Accreditation and Quality Assurance. 1996. 1:265-274.

Bertin, E. Principles and practice of X-Ray spectrometric analysis.1978. Second edition. Plenum Press.

- Buhrke, V.E., Jenkins, R., Smith, D.K. A practical Guide for the Preparation of Specimens for X-Ray Fluorescence and X-Ray Diffraction Analysis. 1998. First edition. Wiley-VCH.
- Burke, S. Regression and Calibration.
<https://www.webdepot.umontreal.ca/Usagers/sauves/MonDepotPublic/CHM%203103/LC GC%20Eur%20Burke%202001%20-%202%20de%204.pdf>, consultada marzo, 2010.
- Castaño, E., Domínguez J., Experimentos: Estrategias y Análisis en Ciencia y Tecnología. CIMAT, Centro de Investigación en Matemáticas A.C. México 2003. p. 95-96.
- Corporation Scientifique Claisse Inc. Analytical Latin-America 2002 Conference. Sao Paulo, Brazil. Sample preparation for the Determination of Inorganic Additives in Polymers. 2002.
- Claisse, F., 1994. Claisse Fluxer-Bis! Instruction manual. Corporation Scientifique Claisse Inc.
- Danzer K., Currie L.A. 1998. Guidelines for calibration in analytical Chemistry. Part 1. Fundamentals and Single Component Calibration. Pure & Appl. Chem., Vol. 70, N° 4, p.993 – 1014.
- Ellison, S.L.R. Thompson M. 2008. Standard additions: Myth and reality. The analyst 133, Journal of The Royal Society of Chemistry. p. 992 – 997.
- EPA. X-Ray Fluorescence (XRF) Instruments Frequently Asked Questions (FAQ). Mayo 2005. <http://www.epa.gov/superfund/lead/products/xrffaqs.pdf>
- EPA Method 6200. "Field portable X-Ray Fluorescence Spectrometry for the determination of elemental concentrations in soil and sediment". February 2007. <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/6200.pdf>
- Ernest ,T., Popp, R., Van Eldik R., 2000. Quantification of heavy metals for the recycling of waste plastics from electro technical applications. Talanta 53. p. 347-357.
- Franke, J.P., Zeeuw R.A. 1978. Evaluation and Optimization of the standard addition method for Absortion Spectrometry and Anodic Stripping Voltammety. Analytical Chemistry, Vol50, N° 9. p. 1374 – 1380.

- Hicks, C., Dietmar, R., Eugster, M., 2005. The recycling and disposal of electrical and electronic waste in China –legislative and market responses. *Environmental Impact Assessment Review* 25, p. 459 -470.
- Hioki, A., Kurahashi, M., Turk, G., Matschat, R., Recknagel, S. 2006. CCQM-K33 Final Report: Determination of minor elements in steel. *Metrologia*, volume 43.p.08007.
- IECACEA ad hoc Working Group. Procedures for the determination of levels of regulated substances in electrochemical products. 2004.
- ISO 11095. "Linear calibration using reference materials", 1996. International Organization for Standardization.
- ISO/IEC Guide 99. "International vocabulary of metrology -- Basic and general concepts and associated terms (VIM)". 2007. International Organization for Standardization. p 52 - 53.
- JGPSSI. Japan Green Procurement Survey Standardization Initiative. 2006. Guidelines for the management of Chemical Substances in Products.
- Kang, H., Ogunseintan, O., Shapiro, A. A., Schoenung, J.M., 2006. A comparative hierarchical decision framework on toxics use reduction effectiveness for electronic and electrical industries. *Environmental Science & Technology*. Vol. 41, N°2. p. 373 - 379.
- Kelly, R., Mac Donald, B. S., Guthrie W.F., 2008. Gravimetric Approach to the Standard Addition Method in Instrumental Analysis. *Analytical Chemistry*, vol.80, N°16. P.6154-6158.
- Lachance, G.R., Claisse F. *Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis*. 1995. First edition. John Wiley & Sons Ltd.
- Larsen, I.L., Hartmann, N.A., Wagner J.J. 1973. Estimating Precision for the method of standard additions. *Analytical Chemistry*, Vol 45, N° 8. p. 1511 – 1513.
- Lincoln, J. D., Ogunseintan, O., Shapiro, A. A., Saphores, J. M., 2007. Leaching Assessments of Hazardous Materials in Cellular telephones. *Environmental Science & Technology*. Vol. 41, N° 7. p. 2572 - 2578.

- Loubser, M. 2009. Chemical and Physical aspects of Lithium Borate Fusion. Faculty of Natural & Agricultural Sciences University of Pretoria. <http://upetd.up.ac.za/thesis/available/etd-10292010-192652/unrestricted/dissertation.pdf>.
- Ma, L., Feng, L ., 2010. 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. Accreditation Quality Assurance. Volume 15, number 1. p. 39 – 44.
- Mans, C., Hanning S., Simons, C., Wegner A., Janßen A., Kreyenschmidt M. 2007. Development of suitable plastic standards for X-ray fluorescence analysis. Spectrochimica Acta Part B 62.p 116-122.
- Méndez, C. R., Vergaray, G., Béjar V. R., Cárdenas, K.J. 2007. Aislamiento y caracterización de micro micetos biodegradadores de polietileno. *Rev.peru.biol.* Número especial 13(3). Avances en las ciencias biológicas en el Perú. Facultad de Ciencias Biológicas UNMSM. P. 203 - 205.
- Miller, J.N., Miller, J.C. Estadística y Quimiometría para química analítica. 1999. Cuarta edición. Prentice Hall.
- Morgenstern, P., Brüggemann L., Wennrich R. 2005. Effect of the sample matrix on measurement uncertainty in X-Ray fluorescence analysis. Spectrochimica Acta Part B60 p. 1373 – 1379.
- Nakayama, K., Nakamura T. Calibrating standards using chemical reagents for glass bead x-ray fluorescence analysis of geochemical samples. X-Ray Spectrometry.2008, Vol. 37. P. 204 – 209.
- Nham, T. Monitoring heavy metals by ICP-OES for compliance with RoHS and WEE directives. ICP-OES. 2010. Varian Application Note 40.
- Nimura Y., Carr M.R. 1990. Reduction of the relative error in the standard additions method. Analyst. Vol. 115. p. 1589 –1595.

- Noack, S., Matschat, R. 2008. Key Comparison: Final report on key comparison CCQM-K42: Determination of chromium, copper, iron, manganese and zinc in aluminum alloy. 2008. Metrologia, Volume 45, Issue 1A. p. 08012.
- Obenauf, R.H., Bostwick, R., Burger, D.J., McCormack J.D., Selem, D. Spex Handbook of Sample Preparation and Handling. 1991. Tercer edición. Spex Industries, Inc.
- Peris Martinez, V., Bosch Reig, F., Gimeno Adelantado, J. V., Doménech Carbó, M. T. 1992. Multi-elemental determination of heavy elements in plastics using X-ray fluorescence after destruction of the polymer by molten sodium hydroxide. Fresenius Journal Analytical Chemistry 342. P. 586 – 590.
- Plastivida, Entidad Técnica Profesional Especializada en Plásticos y Medio Ambiente. Boletín N° 21. Degradación de los materiales plásticos. Septiembre 2007.
- Rasberry, S.D., Heinrich K.F.J. 1974. Calibration for interelement Effects in X-Ray Fluorescence Analysis. Analytical Chemistry. Vol. 46, N° 1, p. 81 – 89.
- Realf, M.J., Raymond, M., Ammons, J.C., 2004. E-waste: an opportunity. Materials today. p. 40 - 45.
- Román Moguel, G. Diagnóstico sobre la generación de basura electrónica en México. 2007. Centro Interdisciplinario de Investigaciones y Estudios sobre Medio Ambiente y Desarrollo, Instituto Politécnico Nacional.
- Rousseau, R. M. 2001. Concept of the influence coefficient. The Rigaku Journal Vol 18, N° 1. <http://www.rigaku.com/downloads/journal/vol18.12001/rousseau>.
- Staats G., Noak S., Qualitätssicherung in der Analytik Die Rekonstitution–Eine Methode zur Optimierung der Richtigkeit von Analyse. 1996. First edition.
- Sieber, J. R. Matrix-Independent XRF Methods for Certification of Standard Reference Materials. 2002. JCPDS-International Centre for Diffraction Data. Advances in X-Ray Analysis, volume 45.

- Torres, R.D. Ecosistemas. Año XII, N° 2 /2003. Mayo-Agosto. URL:
<http://www.aeet.org/ecosistemas/032/informe1.htm>. Universidad Central de Venezuela,
Venezuela.
- Vos, J.G., Becher, G., Van der Berg, M., De Boer, J., Leonards, P. E.G. Topic 3.5 Brominated
retardants and endocrine disruption. 2003. Pure Appl. Chem. IUPAC., Vol 75, Nos 11-12 .
p. 2039 – 2046.
- Widmer, R., Oswald-Krapf, H., Sinha-Khetriwal, D., Schnellmamm, M., Boni, H. 2005.Global
Perspectives on e-waste. Environmental Impact Assessment Review, 25.p. 436-458.
- Widmer R. 2005. Electronic waste-an emerging risk?. Environmental Impact Assessment
Review 25.p. 431-435.
- Wolska, J., 2003. Elemental Analysis in the plastic industry. Plastics Additives & Compounding.
Mayo/Junio 2003.
- Wolska, J., 2005. Safeguarding the environmental –XRF analysis of heavy metals in
polyethylene. Plastics Additives & Compounding. January/February 2005. p. 36-39.

X. ANEXOS

Certificados de materiales de referencia usados como muestras desconocidas.



CERTIFICATE OF ANALYSIS

ERM®- EC681k

LOW DENSITY POLYETHYLENE			
	Mass Fraction		
	Certified value ¹⁾	Uncertainty ²⁾	Unit
As	29.1	1.8	mg/kg
Br	0.77	0.04	g/kg
Cd	137	4	mg/kg
Cl	0.80	0.05	g/kg
Cr	100	5	mg/kg
Hg	23.7	0.8	mg/kg
Pb	98	6	mg/kg
S	0.63	0.04	g/kg
Sb	99	6	mg/kg

1) Unweighted mean value of the means of 5-14 accepted sets of data, each set being obtained in a different laboratory and/or with a different method of determination. The value is traceable to the International System of Units (SI).

2) The certified uncertainty is the expanded uncertainty estimated in accordance with the Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM) with a coverage factor $k = 2.78$ for Cr and $k = 2$ for all other elements, corresponding to a level of confidence of about 95 %.

This certificate is valid for one year after purchase.

Sales date:

The minimum amount of sample to be used is 150 mg.

NOTE

European Reference Material ERM®-EC681k was produced and certified under the responsibility of the IRMM according to the principles laid down in the technical guidelines of the European Reference Materials® co-operation agreement between BAM-IRMM-LGC. Information on these guidelines is available on the internet (<http://www.erm-crm.org>).

Accepted as an ERM®, Geel, May 2007

Signed: _____

Prof. Dr. Hendrik Emons
Unit for Reference Materials
EC-DG JRC-IRMM
Reifeseweg 111
2440 Geel, Belgium

All following pages are an integral part of the certificate.

Page 1 of 3

Indicative Values		
	Mass Fraction	
	Indicative value ¹⁾ [mg/kg]	Uncertainty ²⁾ [mg/kg]
Sn	15.3	2.8
Zn	137	20

1) Unweighted mean value of the means of 3-5 accepted sets of data, each set being obtained in a different laboratory and/or with a different method of determination. The value is traceable to the International System of Units (SI).
2) The uncertainty is the expanded uncertainty estimated in accordance with the Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM) with a coverage factor $k = 2$, corresponding to a level of confidence of about 95 %.

Additional Material Information	
	Mass Fraction ¹⁾ [mg/kg]
	Acid digestible Cr

1) Range of results obtained by conventional acid digestion of the material in 9 laboratories. The value of the amount of acid digestible Cr depends on the sample intake as well as on digestion conditions (acid mix, temperature, pressure).

DESCRIPTION OF THE SAMPLE

The sample consists of approximately 100 g granulate of low-density polyethylene (LDPE) spiked with various pigments to obtain the desired element contents.

Note: A significant fraction of Cr is in the form of Cr_2O_3 . Not all digestion methods will therefore result in full digestion.

ANALYTICAL METHOD USED FOR CERTIFICATION

The values are based on and/or confirmed by measurements using the following methods:

Atomic fluorescence spectrometry (AFS)
Direct mercury analyser (combustion-AAS)
Electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS)
Cold vapour atomic absorption spectrometry (CVAAS)
Inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry (ICP-AES)
Inductively coupled plasma – mass spectrometry (ICP-MS)
Neutron activation analysis using the k_0 -method for quantification (k_0 NAA)
Instrumental neutron activation analysis (INAA)
Instrumental photon activation analysis (IPAA)
Ion chromatography with conductivity detection (IC)
Thermal ionization mass spectrometry using isotope dilution (ID-TIMS)
Infrared spectrometry after combustion (Combustion-IR)
Titration after combustion
Wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry (WDXRF)

PARTICIPANTS

Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM), Berlin (tests in the scope of ISO 17025 accreditation DAP-PL-2614.14)	(DE)
DSM Resolve, Geleen	(NL)
EC-JRC, Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM), Geel	(BE)
GSF, Neuherberg	(DE)
Institut Jozef Stefan, Ljubljana	(SI)
Solvias, Basle	(CH)
Studiecentrum voor Kernenergie (SCK), Mol	(BE)
Umweltbundesamt, Vienna (tests in the scope of ISO 17025 accreditation BMWA-92.714/0191-I/12/2005, PSID 200)	(AT)
Vlaamse Instelling voor Technologisch Onderzoek (VITO), Mol	(BE)

SAFETY INFORMATION

The usual laboratory safety precautions apply.

INSTRUCTIONS FOR USE

The main purpose of the materials is to assess method performance, i.e. for checking accuracy of analytical results. As any reference material, it can also be used for control charts or validation studies.

Comparing an analytical result with the certified value (see also ERM Application Note 1; www.erm-crm.org)

A result is unbiased if the combined uncertainty of measurement and certified value covers the difference between the certified value and the measurement result.

Use in quality control charts

The materials can be used for quality control charts. Different CRM-units will give the same result as potential heterogeneity is included in the uncertainty of the certified values.

Use as a calibrant

It is not recommended to use this matrix material as calibrant. If used nevertheless, the uncertainty of the certified value shall be taken into account in the final estimation of measurement uncertainty.

STORAGE

The material should be stored at temperatures not higher than +18 °C in the dark.

However, the European Commission cannot be held responsible for changes that happen during storage of the material at the customer's premises, especially of opened samples.

LEGAL NOTICE

Neither IRMM, its contractors nor any person acting on their behalf:

(a) make any warranty or representation, express or implied, that the use of any information, material, apparatus, method or process disclosed in this document does not infringe any privately owned intellectual property rights; or

(b) assume any liability with respect to, or for damages resulting from, the use of any information, material, apparatus, method or process disclosed in this document save for loss or damage arising solely and directly from the negligence of IRMM.

NOTE

A detailed technical report is available on www.erm-crm.org. A paper copy can be obtained from IRMM on request.

European Commission – Joint Research Centre
Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM)
Retieseweg 111, 2440 Geel (Belgium)
Telephone: +32-(0)14-571.722 - Telefax: +32-(0)14-590.406

CERTIFICATE OF ANALYSIS

ERM[®] - EC680k

LOW DENSITY POLYETHYLENE		
	Mass Fraction	
	Certified value ¹⁾ [mg/kg]	Uncertainty ²⁾ [mg/kg]
As	4.1	0.5
Br	96	4
Cd	19.6	1.4
Cl	102.2	3.0
Cr	20.2	1.1
Hg	4.64	0.20
Pb	13.6	0.5
S	76	4
Sb	10.1	1.6

1) Unweighted mean value of the means of 5-14 accepted sets of data, each set being obtained in a different laboratory and/or with a different method of determination. The value is traceable to the International System of Units (SI).

2) The certified uncertainty is the expanded uncertainty estimated in accordance with the Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM) with a coverage factor $k = 2.78$ for Cr and $k = 2$ for all other elements, corresponding to a level of confidence of about 95 %.

This certificate is valid for one year after purchase.

Sales date:

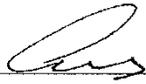
The minimum amount of sample to be used is 150 mg.

NOTE

European Reference Material ERM[®]-EC680k was produced and certified under the responsibility of the IRMM according to the principles laid down in the technical guidelines of the European Reference Materials[®] co-operation agreement between BAM-IRMM-LGC. Information on these guidelines is available on the internet (<http://www.erm-crm.org>).

Accepted as an ERM[®], Geel, May 2007

Signed: _____


 Prof. Dr. Hendrik Emons
 Unit for Reference Materials
 EC-DG JRC-IRMM
 Retieseweg 111
 2440 Geel, Belgium

All following pages are an integral part of the certificate.

Page 1 of 3

Indicative Values		
	Mass Fraction	
	Indicative value ¹⁾ [mg/kg]	Uncertainty ²⁾ [mg/kg]
Sn	15.3	2.8
Zn	137	20

1) Unweighted mean value of the means of 3-5 accepted sets of data, each set being obtained in a different laboratory and/or with a different method of determination. The value is traceable to the International System of Units (SI).
2) The uncertainty is the expanded uncertainty estimated in accordance with the Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM) with a coverage factor $k = 2$, corresponding to a level of confidence of about 95 %.

Additional Material Information	
	Mass Fraction ¹⁾
	[mg/kg]
Acid digestible Cr	2.9 – 16.2

1) Range of results obtained by conventional acid digestion of the material in 9 laboratories. The value of the amount of acid digestible Cr depends on the sample intake as well as on digestion conditions (acid mix, temperature, pressure).

DESCRIPTION OF THE SAMPLE

The sample consists of approximately 100 g granulate of low-density polyethylene (LDPE) spiked with various pigments to obtain the desired element contents.

Note: A significant fraction of Cr is in the form of Cr_2O_3 . Not all digestion methods will therefore result in full digestion.

ANALYTICAL METHOD USED FOR CERTIFICATION

The values are based on and/or confirmed by measurements using the following methods:

Atomic fluorescence spectrometry (AFS)
Direct mercury analyser (combustion-AAS)
Electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS)
Cold vapour atomic absorption spectrometry (CVAAS)
Inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry (ICP-AES)
Inductively coupled plasma – mass spectrometry (ICP-MS)
Neutron activation analysis using the k_0 -method for quantification (k_0 NAA)
Instrumental neutron activation analysis (INAA)
Instrumental photon activation analysis (IPAA)
Ion chromatography with conductivity detection (IC)
Thermal ionization mass spectrometry using isotope dilution (ID-TIMS)
Infrared spectrometry after combustion (Combustion-IR)
Titration after combustion
Wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry (WDXRF)

PARTICIPANTS

Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM), Berlin (tests in the scope of ISO 17025 accreditation DAP-PL-2614.14)	(DE)
DSM Resolve, Geleen	(NL)
EC-JRC, Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM), Geel	(BE)
GSF, Neuherberg	(DE)
Institut Jozef Stefan, Ljubljana	(SI)
Solvias, Basle	(CH)
Studiecentrum voor Kernenergie (SCK), Mol	(BE)
Umweltbundesamt, Vienna (tests in the scope of ISO 17025 accreditation BMWA-92.714/0191-I/12/2005, PSID 200)	(AT)
Vlaamse Instelling voor Technologisch Onderzoek (VITO), Mol	(BE)

SAFETY INFORMATION

The usual laboratory safety precautions apply.

INSTRUCTIONS FOR USE

The main purpose of the materials is to assess method performance, i.e. for checking accuracy of analytical results. As any reference material, it can also be used for control charts or validation studies.

Comparing an analytical result with the certified value (see also ERM Application Note 1; www.erm-crm.org)

A result is unbiased if the combined uncertainty of measurement and certified value covers the difference between the certified value and the measurement result.

Use in quality control charts

The materials can be used for quality control charts. Different CRM-units will give the same result as potential heterogeneity is included in the uncertainty of the certified values.

Use as a calibrant

It is not recommended to use this matrix material as calibrant. If used nevertheless, the uncertainty of the certified value shall be taken into account in the final estimation of measurement uncertainty.

STORAGE

The material should be stored at temperatures not higher than +18 °C in the dark.

However, the European Commission cannot be held responsible for changes that happen during storage of the material at the customer's premises, especially of opened samples.

LEGAL NOTICE

Neither IRMM, its contractors nor any person acting on their behalf:

(a) make any warranty or representation, express or implied, that the use of any information, material, apparatus, method or process disclosed in this document does not infringe any privately owned intellectual property rights; or

(b) assume any liability with respect to, or for damages resulting from, the use of any information, material, apparatus, method or process disclosed in this document save for loss or damage arising solely and directly from the negligence of IRMM.

NOTE

A detailed technical report is available on www.erm-crm.org. A paper copy can be obtained from IRMM on request.

European Commission – Joint Research Centre
Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM)
Retieseweg 111, 2440 Geel (Belgium)
Telephone: +32-(0)14-571.722 - Telefax: +32-(0)14-590.406

[This document is just explanation translated from the original Japanese certificate and some information is omitted from it.]

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology



National Metrology Institute of Japan

Reference Material Certificate

NMIJ CRM 8113-a

No. +++)



Heavy metals (Cd, Cr, Hg, Pb) in ABS resin - high concentration pellet

This certified reference material (CRM) was produced on the basis of NMIJ's quality system under JIS Q 0034 (ISO GUIDE 34), and can be used to control the precision of analysis or to confirm the validity of analytical methods or instruments during the quantitative analysis of Cd, Cr, Hg and Pb in ABS resin or similar polymers.

Certified Values

The certified values of Cd, Cr, Hg and Pb in this CRM are given in the following Table. The drying instruction is described in this certificate. Each expanded uncertainty was determined with the coverage factor $k = 2$; it defines an interval estimated to have a level of confidence of approximately 95%.

	Certified value, mass fraction (mg/kg)	Expanded uncertainty, mass fraction (mg/kg)
Cd	90.9	4.5
Cr	923	38
Hg	920	45
Pb	917	37

Determination of Certified Values

Each certified value was determined by the following analytical methods and is traceable to the International System of Units (SI):

- (1) Microwave digestion using sulfuric acid and nitric acid – isotope dilution mass spectrometry (Cd, Cr, Hg and Pb),
- (2) Dry-ashing digestion followed by open-system dissolution using nitric acid and hydrogen dioxide – inductively coupled plasma mass spectrometry (Cd, Cr and Pb),
- (3) Microwave digestion using nitric acid – inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (Cd, Cr, Hg and Pb).

Expiration of Certification

The certification of this CRM is valid until March 31, 2011, provided that the CRM is unopened and stored in accordance with the instructions given in this certificate.

Sample Form

This CRM consists of small pellets. The net mass is 25 g, kept in a brown glass bottle.

Homogeneity

The homogeneity of this CRM was determined by analysing 14 bottles selected at approximately same intervals in the order of bottling. The elements (Cd, Cr, Hg and Pb) were determined by microwave digestion using sulfuric acid and nitric acid – inductively coupled plasma mass spectrometry. The homogeneity of each element is reflected to the uncertainty of the certified value.

Notice for Storage

1/2

[This document is just explanation translated from the original Japanese certificate and some information is omitted from it.]

This CRM should be kept at room temperature (15 degree C - 35 degree C) and should not be shined directly upon.

Notice for Use

Prior to use, the sample should be mixed by slow rolling. It should be dried for one hour at 80 degree C and then stood at room temperature for one hour in silica-gel desiccator. The recommended minimum sample mass is 0.10 g or more for one analysis. Please note that this sample contains metallic and non-metallic elements other than certified elements (Cd, Cr, Hg and Pb).

Preparation Method

Commercial ABS resin and powders of CdO, PbCrO₄, Cr(III)-acetylacetonate and HgS were mixed and then pellets were produced from the mixture. The pellet-producing process was repeated two more times.

NMIJ Analysts

The technical and production manager was A. Hioki and the analyst was M. Ohata.

Technical Information

If important changes on this CRM including any change of certified values happen, it will be informed to the customers. Technical information on this CRM will be obtained from the home page and the other contact routes (*vide infra*).

Reproduction of Certificate

In case of producing a duplicate of this certificate, the fact of reproduction should be clearly indicated on it.

April 25, 2006

Hiroyuki Yoshikawa
President

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

If you have any questions about this CRM, please contact
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,
National Metrology Institute of Japan,
Metrology Management Center, Reference Materials Office,
1-1-1, Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8563, Japan
Phone: +81-29-861-4059, Fax: +81-29-861-4009, URL: <http://www.nmij.jp/>

Note: This certificate is a translation of the original Japanese certificate and is not an official document.