



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Química
Maestría en Ciencias Ambientales

**“DESARROLLO DE UN MÉTODO DE SEPARACIÓN
DE Cd EN SEDIMENTO MARINO
POR CROMATOGRAFÍA IÓNICA”**

TESIS

**Que como parte de los requisitos para obtener el grado de:
Maestro en Ciencias Ambientales**

Presenta:
María del Rocío Arvizu Torres

Centro Universitario
Santiago de Querétaro, Qro.
Noviembre, 2007
México



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Química
Maestría en Ciencias Ambientales

**“Desarrollo de un método de separación de Cd
en sedimento marino por cromatografía iónica”**

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de:
Maestro en Ciencias Ambientales

Presenta:


María del Rocío Arvizu Torres

Dirigido por:

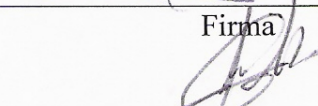
M. en C. Gustavo Pedraza Aboytes

SINODALES

M. en C. Gustavo Pedraza Aboytes
Presidente


Firma


Dr. Yoshito Mitani Nakanishi
Secretario


Firma

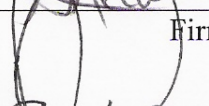
Dr. José Luis Gallegos Pérez
Vocal

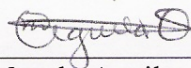

Firma

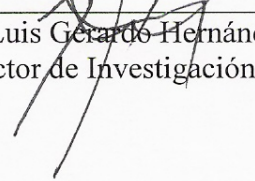
Dra. Maricela González Leal
Suplente


Firma

M. en C. Salvador Lecona Uribe
Suplente


Firma


Q. B. Magaly Aguilar Ortíz
Director de la Facultad de Química


Dr. Luis Gerardo Hernández Sandoval
Director de Investigación y Posgrado

Centro Universitario
Santiago de Querétaro, Qro.
Noviembre, 2007
México

RESUMEN

La medición de cadmio en muestras ambientales como los sedimentos, requiere de métodos analíticos de medición sensibles y exactos. Se ha encontrado que su presencia en contenidos bajos en sedimento, entra a la cadena alimenticia afectando primero a los organismos vivos y llegando finalmente al ser humano. El monitoreo ambiental en los sedimentos es importante por ser muestras, con matriz compleja y dinámicas caracterizadas por la flora y fauna locales, que influyen el ciclo del agua afectando los recursos principales de alimentación tanto del hombre como de la fauna. Las técnicas analíticas existentes para medir cadmio en sedimento incluyen técnicas espectrofotométricas simples, como la absorción atómica y complejas como la espectrometría de masas con dilución isotópica, que alcanza una excelente sensibilidad y exactitud para contenidos bajos; sin embargo para que sea efectiva en matrices complejas, es necesario emplear métodos que permitan separar previamente el cadmio de elementos interferentes. Existen diversos métodos de separación, como la cromatografía de intercambio iónico (CI) que se caracteriza por emplear un mínimo de reactivos, con la ventaja de no contaminar la muestra cuando contiene niveles bajos de cadmio. En este trabajo se desarrollaron dos metodologías de separación de CI, para contenidos diferentes de cadmio, que permite medirlo por el método de dilución isotópica con plasma inductivamente acoplado a espectrometría de masas con sector magnético (DI-ICP-SFMS). El mecanismo de separación, consiste en formar el complejo aniónico de cloruro de cadmio, que se intercambia con el cloruro del intercambiador para generar su separación. Para separar los cinco isótopos de cadmio, se optimizaron los parámetros de elución que permitieron su separación satisfactoria. Durante la preparación de la muestra se seleccionaron ácidos que no interfieren en la formación del complejo aniónico, se diluyó adecuadamente la muestra a obtener niveles adecuados del cadmio y de elementos interferentes, de acuerdo con la capacidad del intercambiador. El método desarrollado tiene un excelente desempeño cuando el cadmio es medido empleando DI-ICP-SFMS para cuatro relaciones isotópicas de cadmio, aún con la corrección por la presencia de estaño en estas relaciones isotópicas.

(Palabras clave: cromatografía de intercambio iónico, complejo aniónico, elementos interferentes, espectrometría de masas, relación isotópica, dilución isotópica)

SUMMARY

The cadmium measurement in environmental samples like sediments requires sensitive and accurate analytical methods; it has been found that cadmium at low content in sediments enters the food chain affecting first the living organisms and finally, it is accumulated in the human being. The environmental monitoring in sediments is important, because they are complex samples and dynamic matrices, characterized by the local flora and fauna, that influence the water cycle, thus affecting the main food resources for man and animals. The analytical techniques currently employed for cadmium measurement in sediment, include both: relatively simple ones, like atomic absorption and complex ones, like isotopic dilution mass spectrometry. The latter reaches high sensitivity and accuracy at low cadmium content levels; nevertheless, to achieve its full effectiveness in complex matrices, it is necessary to use methods that allow initial cadmium separation from interfering elements. Several separation methods exist, among them ion-exchange chromatography (IC), which is characterized for using a minimum of reagents, with the advantage of avoiding sample contamination for low levels of cadmium. In this work two methodologies of IC were developed for two cadmium contents, which allow measuring it by isotopic dilution with inductively coupled plasma sector field mass spectrometry (ID-ICP-SFMS). The mechanism of cadmium separation is based on the formation of the anionic complex of cadmium chloride, which is exchanged with the counter-ion chloride of the ion-exchanger to carry out its separation. The elution parameters were optimized to allow satisfactory separation of five cadmium isotopes. During the sample preparation the selected acids were those that did not interfere in the formation of the anionic complex of cadmium; also the sample dilution was made to obtain suitable levels of cadmium and interfering elements, which have a close relation with the capacity of the exchanger. Consequently, the developed method has an excellent performance when the cadmium is measured by ID-ICP-SFMS, which reach an outstanding level of accuracy using four cadmium isotopic ratios, even with the correction of a tin interference in two cadmium isotopic ratios.

(Key words: ion-exchange chromatography, anionic complex, interfering elements, mass spectrometry, isotopic ratios, isotopic dilution)

DEDICATORIAS

A mi hijo y esposo por su tiempo y apoyo incondicional para seguir con mis metas profesionales, todo mi amor.

A mi madre por su gran apoyo moral de siempre en mi formación como persona, madre y profesionalista.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo representa la culminación del esfuerzo conjunto de muchas personas que me apoyaron de Instituciones Nacionales de Metrología como el PTB de Alemania y el CENAM en México, sin las cuales no hubiera sido posible realizarse y con las que estaré infinitamente agradecida, en especial con: Dr. Detlef Schiel, Dra. Katrin Diemer, Dr. Olaf Rienitz, Carola Pape y con el Dr. Jährling, Reinhard.
Agradecimiento especial al Dr. Yoshito Mitani y al Dr. Héctor Nava J. por su apoyo.

Reconocimiento a mis maestros y a los sinodales:
M. en C. Salvador Lecona, Dra. Maricela González, Dr. José Luis Gallegos y Dr. Yoshito Mitani por contribuir a mi formación profesional.

Agradezco a mis amigos que estuvieron siempre cerca apoyándome de manera incondicional: Adrián, Griselda, Sagrario y Darío.

Agradecimiento especial a mi director de tesis M. en C. Gustavo Pedraza Aboytes, por su continuo apoyo y sus diversos tipos de contribución a mi formación profesional y en este trabajo.

Al concluir este trabajo veo que sí bien estuve llena de retos desde el principio, me sirvió aún mas para valorar la delicada tarea que implica la investigación científica y el cumplimiento con los estándares académicos.

ÍNDICE

	Página
Resumen	i
Summary	ii
Dedicatorias	iii
Agradecimientos	iv
Índice	v
Índice de cuadros	vii
Índice de figuras	ix
I. INTRODUCCIÓN	1
II. JUSTIFICACIÓN	3
2.1 Aspectos del Cadmio	3
2.2 El Cd en el medio ambiente	4
2.3 Efectos del Cd sobre la salud humana	6
2.4 El Cd en el monitoreo ambiental	9
2.5 Técnicas analíticas empleadas para la medición del Cd	10
2.6 Normatividad Mexicana relacionada con mediciones de Cd	11
2.7 Metrología y materiales de referencia en la medición de Cd	11
2.8 Medición de Cd empleando DI-ICP-SFMS	13
2.9 Métodos de separación	17
III. REVISIÓN DE LITERATURA	18
3.1 Espectrometría de masas de sector magnético con plasma acoplado inductivamente	18
3.2. Principio de medición del método de dilución isotópica empleando espectrometría de masas.	20
3.3 Metodologías para la separación de Cd	26
3.4 Conceptos básicos de cromatografía de intercambio iónico	28
3.5 Complejos de cadmio	29
3.6 Mecanismo de separación de Cd por intercambio aniónico.	32
3.7 Estimación de incertidumbre	33

IV. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	38
4.1 Hipótesis	38
4.2 Objetivo	38
4.3 Objetivos particulares	38
V. METODOLOGÍA	39
5.1 Preparación de una disolución sintética elemental de sedimento	40
5.2 Confirmación experimental de las interferencias del Cd	41
5.3 Optimización de resina y parámetros de separación del Cd	41
5.4 Aplicación del método de separación de CI para la separación de los isótopos del cadmio en sedimento marino	46
5.5 Evaluación de la exactitud del método de medición y del recobro del método de separación	48
5.6 Estimación de incertidumbre del valor medido de Cd en un sedimento marino	51
VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	55
6.1 Preparación de una disolución sintética elemental de sedimento marino	55
6.2 Identificación experimental de las interferencias espectrales de los isótopos de Cd	60
6.3 Resultados de la optimización de los parámetros de separación de Cd, empleando cromatografía de intercambio iónico.	63
6.4 Resultados del método de separación de cromatografía de intercambio iónico para Cd en sedimento marino	96
6.5 Resultados de la evaluación del recobro del método de separación de Cd en sedimento por CI y de la exactitud del método de medición de Cd empleando CI-DI-ICP-SFMS	102
6.6 Resultados de la estimación de incertidumbre asociada al valor de medición del Cd en sedimento marino por CI-DI-ICPSFMS	113
VII. CONCLUSIONES	119
VIII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	122
IX. ANEXOS	127

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro	Página	
2.1	Contenidos de Cd en los diferentes compartimentos ambientales.	4
2.2	Contenidos de Cd en diferentes Regulaciones	5
2.3	Isótopos estables del Cd	14
2.4	Resolución requerida para resolver ^{112}Cd y ^{112}Sn	16
2.5	Resolución requerida para resolver ^{114}Cd y ^{114}Sn	16
3.1	Constantes totales de estabilidad de complejos de Cd	31
5.1	Contenido del Cd en las mezclas de disoluciones sintéticas preparadas en diferentes matrices de ácidos.	41
5.2	Valores aproximados de preparación de relaciones isotópicas en las mezclas, muestra R_{bx} y en la disolución de Cd puro R_{by} .	49
6.1	Sedimentos revisados en composición química certificada, las celdas sombreadas muestran las principales interferencias de los isótopos de Cd.	56
6.2	Elementos seleccionados para el desarrollo de la metodología de separación y sus valores certificados del sedimento marino SRM 2702.	58
6.3	Contenidos de los elementos en las disoluciones sintéticas preparadas en fracción de masa (mg/kg).	59
6.4	Interferencias de los isótopos de Cd provenientes de los elementos Mo, Nb, Zr y Sn.	60
6.5	Contribución de las interferencias de Sn, Mo, Nb y Zr en la medición de los isótopos de Cd.	61
6.6	Contribución estimada de las interferencias moleculares de Zr, Nb, Mo y de la interferencia isobárica del Sn en los isótopos de Cd.	62
6.7	Condiciones experimentales empleadas, con la disolución sintética Mix 1, en la optimización del acondicionamiento de la resina.	64
6.8	Resultados de la evaluación de acondicionamiento de la resina como NO_3^- y Cl^- , empleando la disolución Mix 1.	67
6.9	Condiciones experimentales empleadas en la optimización de los parámetros de separación de interferencias de los isótopos del Cd, usando la disolución Mix 1.	69
6.10	Resultados experimentales de las relaciones isotópicas de Cd y su sesgo experimental, empleando la disolución Mix 1.	77
6.11	Parámetros óptimos de separación de los isótopos de Cd, obtenidos en el experimento Mix1d.	78
6.12	Condiciones experimentales empleadas, con la disolución sintética Mix 2, en la optimización de los parámetros de elución de interferencias y del Cd.	79
6.13	Resultados experimentales de las relaciones isotópicas del Cd con la disolución sintética Mix 2.	88
6.14	Parámetros óptimos de separación de los isótopos de Cd, optimizados para el experimento Mix2g.	89
6.15	Constantes globales de formación de complejos de Sn con Cl	90

6.16	Condiciones experimentales para las muestras identificadas como Mix3, Cd/HCl y Cd/HClO ₄ .	93
6.17	Condiciones experimentales empleadas, con Sedimento 1, Sedimento 2 y Sedimento 3	96
6.18	Resultados de la señal instrumental (cps) y el porcentaje de la relación I_{Sn}/I_{Cd} en la muestra de sedimento marino.	100
6.19	Resultados de la señal instrumental (cps) y el porcentaje de la relación de las señales (I_{Sn}/I_{Cd}) para las tres mezclas de Sedimento + ¹¹¹ Cd.	107
6.20	Resultados del recobro para los isótopos de Cd, en la fracción 8 para la muestra de sedimento marino.	108
6.21	Resultados de medición de Cd en las tres muestras de sedimento marino, empleando CI-DI-ICP-SFMS.	109
6.22	Resumen de resultados de la medición de Cd en sedimento marino empleando CI-DI-ICPSFMS y el valor de referencia certificado.	110
6.23	Estimación de incertidumbre de las magnitudes de influencia en la medición de Cd en sedimento marino empleando CI-DI-ICPSFMS.	117
6.24	Resultados de la estimación de incertidumbre de las magnitudes de influencia, en la medición de Cd para la muestra Sedimento 1	118
9.1	Interferencias espectrales en baja resolución [300] de los isótopos de Cd, de tipo isobárico y poliatómico, valores de M (g/mol).	128
9.2	Interferencias espectrales de tipo isobárico y poliatómico para los isótopos de Cd, con un poder de resolución de 4 000, valores de M (g/mol).	129
9.3	Interferencias espectrales de tipo isobárico y poliatómico para los isótopos de Cd, con un poder de resolución de 10 000, valores de M (g/mol).	130
9.4	Resumen de experimentos realizados durante la optimización de la separación de Cd, empleando cromatografía de intercambio iónico con disoluciones sintéticas y sedimento marino.	131
9.5	Resultados de la determinación de Cd en sedimento marino (SRM 2707) empleando CI-DI-ICP-SFMS, para las relaciones isotópicas ¹¹¹ Cd/ ¹¹⁰ Cd, ¹¹¹ Cd/ ¹¹² Cd, ¹¹¹ Cd/ ¹¹³ Cd y ¹¹¹ Cd/ ¹¹⁴ Cd.	132
9.6	Informe de la estimación de incertidumbre Cd en sedimento marino (SRM 2707) empleando CI-DI-ICP-SFMS, para la relación isotópica ¹¹¹ Cd/ ¹¹⁰ Cd.	133
9.7	Informe de la estimación de incertidumbre Cd en sedimento marino (SRM 2707) empleando CI-DI-ICP-SFMS para la relación isotópica ¹¹¹ Cd/ ¹¹² Cd.	134
9.8	Informe de la estimación de incertidumbre Cd en sedimento marino (SRM 2707) empleando CI-DI-ICP-SFMS para la relación isotópica ¹¹¹ Cd/ ¹¹³ Cd.	135
9.9	Informe de la estimación de incertidumbre Cd en sedimento marino (SRM 2707) empleando CI-DI-ICP-SFMS, para la relación isotópica ¹¹¹ Cd/ ¹¹⁴ Cd.	136
9.10	Ejemplo de hoja de cálculo en Excel para la estimación de incertidumbre del valor medido de Cd en sedimento marino (SRM 2707), con CI-DI-ICP-SFMA para la relación ¹¹¹ Cd/ ¹¹⁰ Cd, empleando el método numérico aproximativo de diferenciación.	137

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Página
2.1 Absorción y distribución de Cd en el organismo humano.	7
2.2. Partes principales del riñón humano y de la nefrona.	8
2.3 Isótopos de Cd de mayor abundancia natural.	14
3.1 Diagrama de un ICP-SFMS, de acuerdo a la geometría inversa de Nier-Johnson, con sistema de doble enfoque, donde se observa la posición del sector magnético a 90° y el sector electrostático.	20
3.2 Se muestra el espectro de dos isótopos A y B, en una mezcla (c) de dos disoluciones que contienen el analito natural (a) y el isótopo enriquecido (b).	21
3.3 Clasificación de los metales de acuerdo a su tendencia de acomplejamiento.	29
3.4 La derivada de una función en un punto coincide con la pendiente de la recta tangente a la gráfica de la función en dicho punto.	36
5.1 Diagrama de la metodología que se siguió en el desarrollo del método de separación de Cd.	39
5.2 Columna empleada	42
5.3 Parámetros a optimizar en el proceso de separación del Cd.	43
5.4 Diagrama del procedimiento de digestión ácida de la muestra de sedimento marino.	47
6.1 Experimento Mix1a, muestra la elución de los elementos interferentes por fracción.	65
6.2 Experimento Mix1a, muestra la elución de los interferentes por fracción Zr, Nb, Mo, Sn y ¹¹¹ Cd, ¹¹³ Cd.	65
6.3 Experimento Mix1b, muestra la elución de Na, Mg, K, Ca, Al, Fe, Cr y Pb para cada fracción.	66
6.4 Experimento Mix1b, muestra la elución para Zr, Nb, Mo, Sn, ¹¹¹ Cd y ¹¹³ Cd para cada fracción.	66
6.5 Gráfica del experimento Mix1c.	71
6.6 Gráfica del experimento Mix1d.	71
6.7 Gráfica del experimento Mix1e.	72
6.8 Gráfica del experimento Mix1f, con uso de HF en la elución de los interferentes.	74
6.9 Experimento Mix1f, en términos de la señal del instrumento (cps).	74
6.10 Resumen de los experimentos Mix1c y Mix1d, en términos de la relación de señales I_{Sn}/I_{Cd} .	75
6.11 Contenido de elementos interferentes en la fracción de elución del Cd, para los experimentos Mix1a a Mix1f.	76
6.12 Contenido de elementos interferentes de los experimentos Mix1a a Mix1f en escala amplificada.	76
6.13 Resultados gráficos del experimento Mix2a.	81
6.14 Resultados gráficos del experimento Mix2a.	81
6.15 Resultado gráfico del experimento Mix2c, empleando el HCl al 0.5 %.	82
6.16 Resultado gráfico del experimento Mix2d, empleando el HCl al 1 %.	82

6.17	Resultado gráfico del experimento Mix2e, con contraión Cl.	83
6.18	Resultado gráfico del experimento Mix2f, con el contraión NO ³⁻ .	83
6.19	Resultados gráficos del experimento Mix2g, con reducción de Sn en la fracción 9.	85
6.20	Resultados gráficos del experimento Mix2g, con corrección de Sn en Cd.	85
6.21	Resumen gráfico de la relación ISn/ICd, para la fracción donde se eluye el Cd en los experimentos Mix2a a Mix2g.	86
6.22	Contenidos de elementos interferentes en la fracción de elución del Cd, en los experimentos de optimización realizados con Mix2.	87
6.23	Mayor amplificación de escala del gráfico 6.22.	87
6.24	Diagrama de distribución de especies de Sn con Cl.	91
6.25	Resultados gráficos del experimento Cd/HCl empleando Cd en HCL al 7 %.	94
6.26	Resultados del experimento empleando Cd en matriz de HCL al 7 % + HClO ₄ al 0.5 %.	94
6.27	Resultados gráficos del experimento Mix3 con matriz de HCl al 7 % + HClO ₄ al 3 %.	95
6.28	Experimento con Sedimento 1 y usando resina usada.	98
6.29	Experimento con sedimento 2, usando resina nueva.	99
6.30	Experimento con Sedimento 2, con la corrección en los isótopos de Cd, por la presencia del Sn.	99
6.31	Experimento con sedimento 3, usando tres veces el contenido de los elementos interferentes y del Cd.	101
6.32	Diagrama esquemático de preparación de pares de mezclas.	103
6.33	Resultado del experimento del Par 3 para la mezcla R_{bx} : separación de los elementos de contenido alto en la mezcla.	105
6.34	Resultado del experimento del Par 3 para la mezcla R_{bx} : separación de los elementos de contenido bajo en la mezcla.	105
6.35	Experimento de separación de la referencia de Cd puro con la adición del isótopo de referencia ¹¹¹ Cd.	106
6.36	Resultados gráficos de la determinación de Cd en el SRM 2702 sedimento marino empleando CI-DI-ICPSFMS.	111
6.37	Resultados gráficos de la medición de Cd en SRM 2702 por los INM, donde el valor de referencia se indica por la línea continua y la línea punteada indica la incertidumbre.	112
6.38	Diagrama causa efecto que muestra la organización de las magnitudes de influencia en la medición de Cd en sedimento marino empleando el método CI-DI-ICPSFMS.	114

I. INTRODUCCIÓN

Los sedimentos son materiales procedentes de la destrucción de las rocas de la superficie terrestre por la meteorización, la erosión, o ambos y que son depositados a veces in situ o a distancia, a través de ser transportados por el viento, el agua o el hielo. La sedimentación consiste en el depósito de partículas por gravedad, por la precipitación de sustancias a partir de disoluciones o por procesos biológicos.

En los últimos años, con el desarrollo de las nuevas tecnologías en el mundo se ha incrementado el riesgo de acumulación de contaminantes en los diferentes compartimentos ambientales, las emisiones de estos contaminantes por diferentes fuentes tanto naturales como industriales, ocasiona que estos sean transportados por el aire, las lluvias, acumulándose como contaminantes en suelo, ríos, lagos, océanos y finalmente en los sedimentos en contenidos considerables; ocasionando también la contaminación de los mantos freáticos a través del proceso de filtración del subsuelo. La inadecuada disposición de los desechos industriales, producto de actividades antropogénicas, es objeto de estudio en diversos países. Dentro de los contaminantes se encuentran los metales pesados, como el cadmio (Cd), que es empleado en diversas industrias como la metalmecánica, industrias de baterías, de fertilizantes, etc. (Smolders et al., 2000).

El origen del Cd en la naturaleza es en forma de mineral asociado a los minerales de cinc, por lo que se obtiene como subproducto en el refinado de sus minerales (UNCTAD, 2000). México ocupa el séptimo lugar a nivel mundial en la producción de Cd, con una producción de 1 627 t, que corresponde al 9 % de la producción mundial (SE, 2005). Sus principales usos son en el recubrimiento de metales por electrodeposición, en la producción de soldaduras, en fotografía, fabricación de fuegos artificiales, pinturas, vidrio, porcelana, caucho; como material de protección en las plantas de energía por su capacidad de absorber neutrones de baja energía; en baterías (Ni-Cd), en pigmentos, en medicina se utiliza como astringente. Otras fuentes de emisión, resultado de los procesos industriales son: en la combustión de aceites, carbón y plantas incineradoras; también existe contaminación de Cd como resultado del uso de fertilizantes con residuos de metales pesados, e incluso se ha encontrado en el humo del tabaco.

Cuando el Cd se acumula de manera importante en los diferentes sedimentos, su contenido es muy variable, la posibilidad de su remoción, así como la tendencia a la bioacumulación constituye una amenaza para el medio ambiente. Los sedimentos son materiales con composición química compleja, que depende de la zona donde se localicen, de la flora y fauna del lugar y en años recientes, también depende de las emisiones antropogénicas producto de las actividades industriales del lugar. Así, los sedimentos contienen diversos elementos y compuestos químicos de origen natural y diversos tipos de contaminantes antropogénicos, muchos de ellos causan interferencias durante su caracterización, lo que incrementa el grado de dificultad para emitir resultados analíticos confiables, por lo que en algunos casos es deseable aislar el analito de interés durante su cuantificación.

En este proyecto se desarrolla una metodología de separación del Cd en un sedimento, con la selección de un método de cromatografía de intercambio iónico, de esta forma el Cd se determina empleando el método de dilución isotópica con espectrometría de masas y plasma acoplado inductivamente, por sus siglas en inglés DI-ICP-SFMS. Esta metodología permite medir el Cd en materiales de sedimento marino con un alto nivel de exactitud y por lo tanto con un alto nivel metrológico.

II. JUSTIFICACIÓN

La cuantificación de elementos tóxicos en muestras ambientales, cada día requiere realizarse en concentraciones más bajas, debido a los requerimientos regulatorios enfocados a la protección del medio ambiente y a la salud humana, por este motivo es necesario el desarrollo de metodologías analíticas con niveles de detección que permitan su determinación con mejores niveles de exactitud. Entre estos elementos tóxicos se encuentra el cadmio (Cd), que a niveles bajos de concentración es considerado un elemento contaminante.

2.1 Aspectos del Cadmio

El cadmio es una sustancia natural que se encuentra en la corteza terrestre, en todo tipo de terrenos y rocas. Generalmente se encuentra en contenidos altos en minerales de cinc, también se encuentra en minerales de carbón, en rocas fosfatadas que se emplean como fertilizantes (abonos minerales) y que contienen niveles bajos de cadmio. Como mineral se encuentra combinado con otras sustancias tales como oxígeno (óxido de cadmio), cloro (cloruro de cadmio) o azufre (sulfato y sulfuro de cadmio).

Es un elemento metálico blanco plateado, maleable muy dúctil, fue descubierto en 1817 por el químico alemán Friedrich Stromeyer, en las incrustaciones de los hornos de cinc. Ocupa el lugar 65 en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre. Es un elemento de transición del grupo 12 del sistema periódico con número atómico 48, masa atómica de 112,40 g/mol y grado de oxidación es +2. Tiene un punto de fusión de 321°C, un punto de ebullición de 765°C y una densidad de 8,64 g/cm³. Los carbonatos, sulfuros u óxidos, son insolubles en agua, en cambio las formas de nitratos y cloruros son solubles; al calentarlo arde en el aire con una luz brillante, formando el óxido CdO (IPCS, 1992); la OMS establece un nivel de Ingesta Semanal Tolerable Provisional (ISTP) para Cd de 7 µg/kg de peso corporal, esto significa que para una persona de 60 kg, la dosis máxima de ingesta semanal no debe ser mayor 420 µg de Cd.

2.2 El Cd en el medio ambiente

La movilidad del Cd a través de los diversos compartimentos ambientales, permite su transporte a través del ciclo del agua que finalmente termina en los sedimentos, por lo que estos son considerados grandes acumuladores de Cd.

Los contenidos típicos de Cd en los diversos compartimentos ambientales se muestran en el cuadro 2.1 (Dupont et al., 2000).

Cuadro 2.1 Contenidos de Cd en los diferentes compartimentos ambientales.

Compartimentos	Contenidos de Cd	Efectos observados
Aire	(0.1 - 150) ng/m ³	Permanece de días a semanas.
Suelo	(0.02 - 0.5) mg/kg*	
- Suelo contaminado	(5 - 25) mg/kg*	Inhibición de procesos microbianos (reproducción y crecimiento).
- Suelo agrícola	(0.2 - 2) mg/kg*	Aplicación de fertilizantes (rocas fosfatadas).
Agua superficial	1 mg/L	Como ión libre, muy tóxico.
Océanos	(5 - 110) ng/L	Formas complejas de Cl y carbonatos.
Sedimentos ríos/lagos/marinos en suspensión	(0.05 - 15) mg/kg*	Incorpora a la biota marina, durante el proceso de descomposición se libera y se incrementa su contenido en los sedimentos.

* Valores en base seca.

En México se han realizado estudios de monitoreo de metales pesados en sedimentos marinos, en las costas de Yucatán se han encontrado niveles moderadamente altos, de Cd de 1.7 a 2.9 mg/kg en peso seco (Medina et al., 2004), en las costas de Sonora los niveles encontrados de Cd en sedimento fueron altos, de 2.6 a 5.6 mg/kg (García et al., 2004). La presencia de Cd en las costas de Sonora fue relacionado con las actividades mineras, el uso de plaguicidas y fertilizantes a base metales en la actividad agrícola, las descargas de aguas residuales y la presencia de una zona hidrotermal.

Regulaciones en diversos países y en México han establecido los límites máximos permisibles de los niveles de Cd en los diferentes compartimentos ambientales como se muestra en el cuadro 2.2.

Cuadro 2.2 Contenidos de Cd en diferentes Regulaciones.

Organismo	Material	Cd
EPA*** NOM-127-SSA1-1994**	Agua potable	5 µg/L
NOM-001-ECOL-1996**	• Ríos, embalses y aguas costeras	Máx. 100 a 400 µg/L
	• Suelo	100 µg/L
	• Humedales	200 µg/L
FDA*	Colorantes en alimentos	15 mg/kg
OSHA*	En aire o humos (laboral)	100 µg/m ³
	En polvos (laboral)	200 µg/m ³
FAO/OMS*	Alimentos	500 µg/persona/semana

(*ATSDR, 1999; ** DGN, 2006; ***Galvão et al., 1987)

En México no existe regulación sobre los niveles de metales en sedimentos, sin embargo se recomienda la base de la NOM-52-SEMARNAT-2005, que establece un máximo de 1 mg/kg de Cd. A nivel internacional, existen algunas guías como Code of Good Agricultural Practice for the Protection of Soil en el Reino Unido que han encontrado criterios de toxicidad de Cd en suelo de uso agrícola a niveles arriba de 3 mg/kg (MAFF, 1998).

Algunos estudios han confirmado que los sedimentos contaminados por Cd son letales a los organismos bénticos, que ocupan una posición importante en la cadena alimenticia, donde pudiera iniciarse bioacumulación y biomagnificación (ATSDR, 1999; García et al., 2004). Esto sucede cuando el Cd se deposita en los sedimentos marinos, entra en contacto con la biota acuática, los organismos bénticos, de tal forma que se introduce a la cadena alimenticia: fitoplancton, zooplancton, algas, plantas, insectos, nemátodos, almejas, mejillón, crustáceos, peces.

Los mayores acumuladores de Cd son los cangrejos, moluscos bivalvos: almejas y ostras con contenidos alrededor de 1 mg/kg de Cd (EPA, 2006). El Cd en los peces se encuentra en contenidos bajos (0.05 a 0.1 mg/kg), lo que hace pensar que no habría efectos acumulativos importantes a lo largo de la cadena alimentaria (Cuellar et al., 2000), sin embargo, una vez que el ser humano consume los diversos productos provenientes de medios acuáticos contaminados por Cd, este permanece en el organismo por largo tiempo y puede acumularse después de años de exposición, la vida media del Cd en adultos es de unos 20 años (Barrios et al., 2004).

2.3 Efectos del Cd sobre la salud humana

Se ha encontrado en diversos estudios los efectos del Cd en seres humanos, como acumulación en los riñones provocando una alteración tubular (disfunción y lesión renal), siendo los niños la población más susceptible a intoxicación; lesiones en los pulmones y fragilidad de los huesos causados por exposición de larga duración (EPA, 2006). Se ha relacionado con fallos en la reproducción y posibilidad incluso de infertilidad (Dupont et al., 2000). En Japón en el Valle del Río Jintsu, la ingestión de Cd a través de agua de tomar fue el origen de brotes de una enfermedad llamada de “itai-itai”; el origen fue la contaminación de Cd en aguas superficiales por descargas provenientes de efluentes de la industria extractiva de minerales de Pb-Zn, que fueron empleadas en los campos de arroz, por lo que en primera instancia el arroz se contaminó, una vez que fue consumido por los habitantes, que presentaban factores relacionados con bajos niveles de calcio y cinc en conjunto con factores relacionados con procesos de gestación, lactación o envejecimiento, estos presentaron efectos como alteración renal y desorden muscular (SCOPE, 2003).

El Cd se absorbe en el organismo humano principalmente por inhalación e ingestión, entre un 50 a 65 % del Cd absorbido es acumulado entre el hígado y el riñón. Por inhalación, produce efectos como ligera irritación pulmonar, leve daño renal, anemia y osteoporosis y posible cáncer de pulmón. Cuando el Cd es inhalado ingresa al organismo a través del sistema respiratorio hasta llegar a los pulmones, posteriormente se distribuye al organismo a través del sistema sanguíneo y llega al hígado. La mayoría del Cd que se

absorbe por ingestión en el organismo, proviene de los alimentos tanto terrestres como marinos, produciendo efectos tales como daño de la mucosa intestinal, baja absorción intestinal, anemia y osteoporosis. El Cd ingerido a través del sistema digestivo se transporta al hígado, de ahí se distribuye al organismo a través del sistema sanguíneo, hasta llegar al riñón (Figura 2.1).

Cuando el Cd llega al hígado, induce síntesis de proteínas ricas en azufre, llamada metalotioneína (MT), si el Cd se encuentra en altos contenidos, la metalotioneína aumenta su contenido, por lo que incrementa la semivida del Cd en el organismo. El complejo Cd-MT es menos tóxico que el Cd libre (Cd^{2+}), por lo que el complejo actúa como agente desintoxicante, sin embargo en cuando llega al riñón, en el túbulo renal hay la posibilidad de que este complejo sea separado y libere el Cd^{2+} ocasionando efectos tóxicos. El Zn, Cu, Fe y ácido ascórbico son agentes protectores que compiten con el Cd, sin embargo si hay deficiencia en el organismo su efecto protector se reduce (Silva et al., 2005).

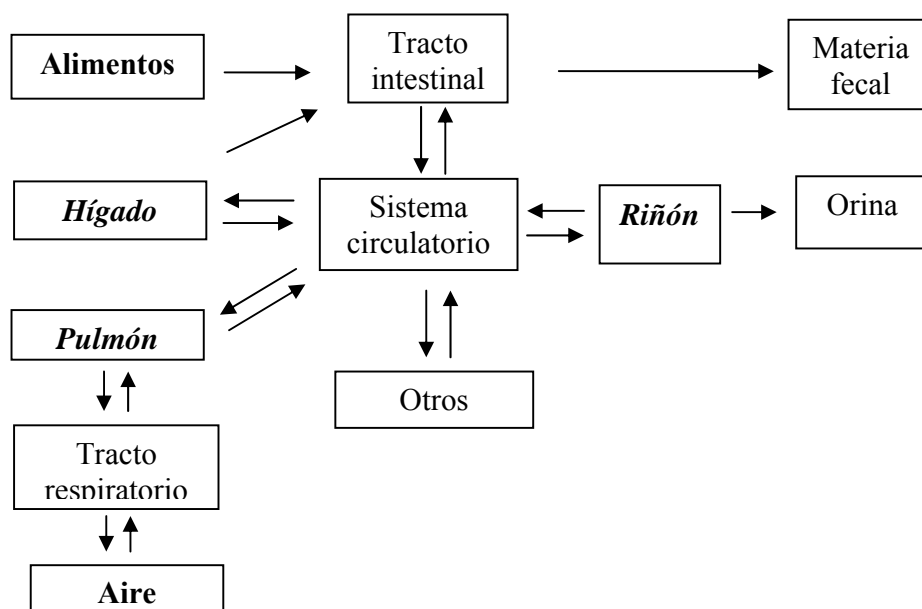


Figura 2.1 Absorción y distribución de Cd en el organismo humano (Silva et al., 2005).

El complejo Cd-MT transportado por la sangre, cuando llega al riñón es filtrado a través del glomérulo a la orina primaria, posteriormente es reabsorbido por las células del túbulo proximal, donde las lisozimas degradan el complejo y liberan el Cd^{2+} al citoplasma; las células tubulares tienen la capacidad de producir metalotioneína que contrarresta los efectos tóxicos del Cd^{2+} . Cuando el Cd se encuentra en grandes dosis es almacenado casi en forma definitiva en la corteza renal, algunos estudios han establecido que contenidos de Cd de (100 a 200) $\mu\text{g/g}$ en el tejido renal, producen daños tubulares (Figura 2.2); sin embargo existen evidencias de que contenidos de 6 $\mu\text{g/g}$ de Cd acumulado en el riñón, inician el bloqueo de la absorción de los metales esenciales Zn y Cu. En otros estudios se observó que contenidos de 50 $\mu\text{g/g}$ producen efectos tempranos de nefrotoxicidad (daño en el túbulo proximal de la nefrona) (García et al., 1999), también a contenidos mayores de 1.5 mg/kg se altera el metabolismo de los fosfatos y del oxígeno a nivel mitocondrial (Cuellar, 2000). El Cd básicamente actúa sobre organelos celulares, a partir de reacciones entre el metal y componentes intracelulares, la entrada al interior de la célula se produce por transporte a través de la proteína MT, una vez en el interior celular, llega al retículo endoplásmico, el cual contiene diferentes enzimas microsomales, el Cd actúa inhibiendo algunos procesos enzimáticos (García et al., 1999; SCOPE, 2003).

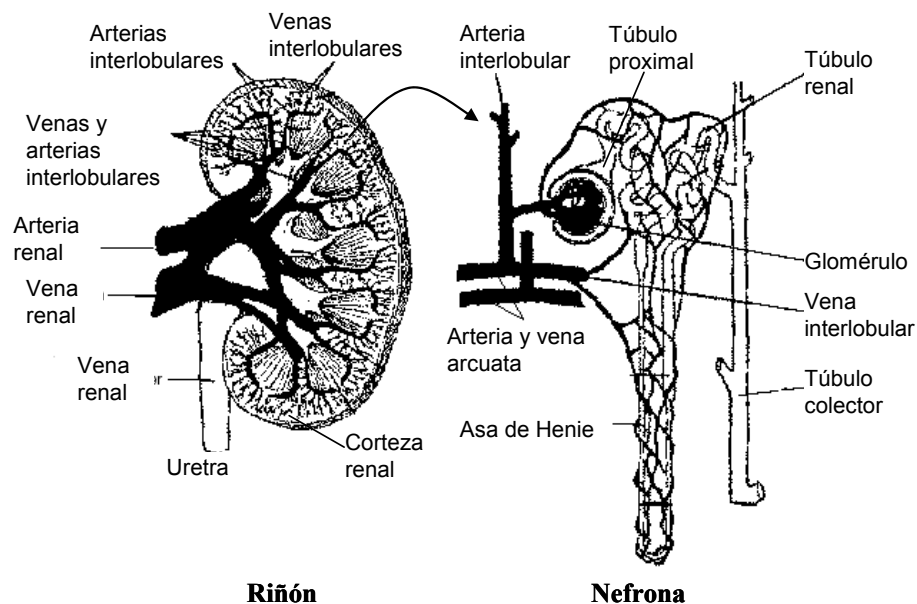


Figura 2.2. Partes principales del riñón humano y de la nefrona (RAND, 1999).

En otros estudios realizados en animales que fueron alimentados con comida y agua con Cd, se observó que actuó como alterador neuroendocrino (Lafuente et al., 2001). El Departamento de Salud y Servicios Humanos (DHHS) ha determinado que es razonable predecir que el Cd y sus compuestos son carcinogénicos (SCOPE, 2003; EPA, 2006).

2.4 El Cd en el monitoreo ambiental

Para la evaluación y control de la emisión del Cd es indispensable realizar monitoreos ambientales. Actualmente algunos indicadores de exposición a Cd, han sido emitidos por algunas instituciones de investigación de países industrializados, dedicadas a la realización de monitoreos ambientales, estos indicadores se basan en pruebas analíticas para medir los niveles de Cd en uñas, pelo, sangre y orina; los niveles en sangre se orientan hacia una exposición reciente, en orina se encuentran valores tanto de exposiciones recientes como de exposiciones crónicas. Sin embargo, para seguir la evolución de su contenido con el tiempo, los programas de vigilancia medioambientales deben incluir también pruebas analíticas de medición de Cd en flora, fauna, agua, suelo y en sedimento; este último por su carácter acumulador de metales tóxicos, es de suma importancia su monitoreo ambiental (SCOPE, 2003). En la actualidad, el monitoreo ambiental de Cd y otros contaminantes en sedimento y suelos es de gran importancia con base a los hechos siguientes:

- Los sedimentos y los suelos influyen la vegetación y el ciclo del agua, que afectan los recursos principales de alimentación tanto para el hombre como para los animales.
- El aumento en el deterioro de los suelos y sedimentos en diversas partes del mundo, especialmente las áreas que son empleadas para la agricultura y la silvicultura, y que cada año sufren los efectos perjudiciales de la contaminación.
- Los sedimentos y suelos son matrices complejas y dinámicas caracterizadas por la flora y fauna del lugar, que se deterioran bajo los efectos adversos de la emisión de contaminantes (compuestos minerales y orgánicos).
- Los sedimentos y los suelos son significativos para el paisaje y la vegetación, que son de interés científico y cultural para la humanidad (Papadakis et al., 2001).

2.5 Técnicas analíticas empleadas para la medición del Cd

Diversos métodos se han desarrollado para la medición de cadmio en muestras ambientales, sin embargo no todos obtienen valores de contenido de Cd confiables. La exactitud de estos métodos depende de su contenido, si el contenido es alto esta se mejora.

Las aproximaciones más cercanas de contenidos bajos de Cd al valor verdadero en materiales de matriz compleja, han sido obtenidas empleando el método de dilución isotópica con espectrometría de masas y plasma acoplado inductivamente (DI-ICPMS), que se debe realizar empleando instalaciones “ultralimpias”, por lo que es un método de alto costo comparado con otros métodos, por esta razón este método es utilizado principalmente para mantener el control de calidad de otros métodos y para certificar materiales de referencia (IPCS, 1992).

A nivel internacional, la realización de los monitoreos ambientales de metales tóxicos, como el Cd en contenidos bajos de $\mu\text{g}/\text{kg}$, requieren de técnicas analíticas avanzadas complejas, cuya confiabilidad dependerá de las herramientas analíticas aplicadas. Las técnicas analíticas típicamente empleadas son, la espectrometría de absorción atómica con sistema de atomización electrotérmica o con el sistema de generación de hidruros, espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente o con acoplamientos de: ionización térmica, glow discharge, ablación láser; adicionalmente se requieren de sistemas de preparación de muestra complejos que permitan poner en disolución el Cd, sin perderlo o sin contaminar la muestra, que permitan su separación y en algunos casos su preconcentración, todo ello para obtener resultados confiables (SCOPE y ICSU, 2003).

2.6 Normatividad Mexicana relacionada con mediciones de Cd

Actualmente las Normas Mexicanas incluyen metodologías no muy recientes para la medición de Cd en diversos tipos de muestras ambientales, por lo que es necesario que los laboratorios ambientales realicen una adecuada validación de las metodologías que emplean para demostrar su confiabilidad, ya que estas metodologías son dependientes de la matriz. En la validación de las metodologías, es necesario usar materiales de referencia certificados (MRC) que contengan una matriz similar a la muestra donde se analiza el Cd (Krishna et al., 1987; ISO-VIM, 2004).

El Centro Nacional de Metrología (CENAM) en una revisión a las Normas Mexicanas identificó aproximadamente 1107 Normas Oficiales Mexicanas obligatorias (NOM) y voluntarias (NMX) relacionadas con mediciones químicas, entre las cuales cerca de 52 requieren mediciones de contenido de metales tóxicos, dentro de los cuales figura el Cd (CENAM, 2001). También se identificaron en una revisión reciente, aproximadamente 96 laboratorios con pruebas acreditadas ante la Entidad Mexicana de Acreditación, A.C. (**EMA**) para la medición de Cd, de los cuales 70 pertenecen al Sector Ambiental (EMA, 2005). De esta información, se concluye que estos laboratorios requieren MRC para la validación y control de calidad de los métodos analíticos que emplean en la medición de Cd. Esto crea la necesidad en el CENAM de desarrollar metodologías a nivel primario para certificar Cd en materiales de referencia para uso en el sector ambiental.

2.7 Metrología y materiales de referencia en la medición de Cd

Para la certificación de materiales de referencia, la International Standard Organization ha emitido la Guía ISO 35 (ISO 35, 2004), donde se establecen los lineamientos específicos para la certificación de MRC, los cuales se describen brevemente a continuación:

- a) Emplear un método de medición primario en un laboratorio.
- b) Emplear al menos dos métodos de referencia con diferente principio de medición en un laboratorio.

- c) Obtener mediciones de una red de laboratorios que emplean uno o más métodos de exactitud demostrable.
- d) Empleando un método específico enfocado a dar solo valores de propiedades evaluadas para un método en particular, donde participa una red de laboratorios de exactitud demostrable.

El Área de Metrología de Materiales del CENAM, tiene entre sus principales actividades, apoyar a los diversos laboratorios analíticos del país, en el establecimiento de la trazabilidad de sus mediciones analíticas al Sistema Internacional de Unidades, con lo cual se demuestra el grado de comparabilidad a nivel internacional de las mediciones que realizan en el país. Esto es factible a través del desarrollo y mantenimiento de los Patrones Nacionales de medición, el desarrollo y certificación de Materiales de Referencia; esto último, para el caso particular de las mediciones químicas, empleando métodos primarios de medición a través de los Patrones Nacionales de Medición. Actualmente, el CENAM, cuenta con el *“Patrón Nacional Primario de Cantidad de Sustancia de Elementos Químicos empleando el Método de Dilución Isotópica”*.

De acuerdo con el Comité Consultivo de la Cantidad de Sustancia-Metrología en Química (CCQM), establecido en el año de 1993 por el Comité Internacional de Pesas y Medidas (CIPM) de la Oficina Internacional de Pesas y Medidas (BIPM) con sede en Paris, establece la siguiente definición de Método Primario.

“Un método primario de medición en el Sistema Internacional de Unidades (SI) es un método que tiene la más alta calidad metrológica, cuyo modelo (ecuación matemática) y realización se describen y se entienden completamente en términos de las unidades del SI.

- *El uso de un método primario directo da el valor desconocido de una magnitud sin referencia a un patrón de la misma magnitud.*
- *El uso de un método primario relativo da el valor de un cociente de dos valores de la misma magnitud sin referencia a un patrón de la misma magnitud.*

En ambos casos, los resultados deben ser acompañados por una declaración completa de incertidumbre” (CCQM, 1999; Milton et al., 2001).

El método primario de dilución isotópica (CCQM, 1999), emplea el uso de un método relativo y para ello, se requiere el uso de la técnica de plasma inductivamente acoplado a espectrometría de masas con sector magnético por sus siglas en inglés ICP-MS, que pertenece al mencionado Patrón Primario, con el cual actualmente se realiza la certificación de diversos elementos químicos en muestras de matriz simple (en disolución acuosa). Para la certificación de Cd en un MRC, como el sedimento de uso en el sector ambiental de matriz natural (matriz compleja), con el nivel de exactitud de un patrón primario (método primario), como lo es el método de dilución isotópica y plasma inductivamente acoplado a espectrometría de masas con sector magnético por sus siglas en inglés DI-ICP-SFMS, es necesario contar con el desarrollo de una metodología de separación analítica, para aislarlo de las interferencias que contiene típicamente un sedimento (matriz natural). Esta metodología permitirá ampliar y mejorar la capacidad de medición de dicho Patrón Nacional.

2.8 Medición de Cd empleando DI-ICP-SFMS

Para la medición de Cd en contenidos bajos, en una muestra de matriz natural (compleja) como el sedimento marino, empleando el método de DI-ICP-SFMS, es necesario seleccionar un par de isótopos de Cd libres de interferencias, que permitan la medición de la relación isotópica (ver sección 3.2).

El cadmio tiene 8 isótopos estables, los cuales se muestran en el cuadro 2.3 con sus respectivas masas molares (M , g/mol) y fracciones isotópicas naturales (x , mol/mol).

Cuadro 2.3 Isótopos estables del Cd (Laeter et al., 2003)

Isótopo	<i>M</i> g/mol	<i>x</i> [*] mol/mol	<i>x</i> %
¹⁰⁶ Cd	105.906458	0.0125	12.5
¹⁰⁸ Cd	107.904183	0.0089	0.89
¹¹⁰ Cd	109.903006	0.1249	12.49
¹¹¹ Cd	110.904182	0.128	12.8
¹¹² Cd	111.9027577	0.2413	24.13
¹¹³ Cd	112.9044014	0.1222	12.22
¹¹⁴ Cd	113.9033586	0.2873	28.73
¹¹⁶ Cd	115.904756	0.0749	7.49

* Abundancia natural

Se recomienda seleccionar los isótopos de mayor abundancia natural, como el ¹¹⁰Cd, ¹¹¹Cd, ¹¹²Cd, ¹¹³Cd y ¹¹⁴Cd (Figura 2.3).

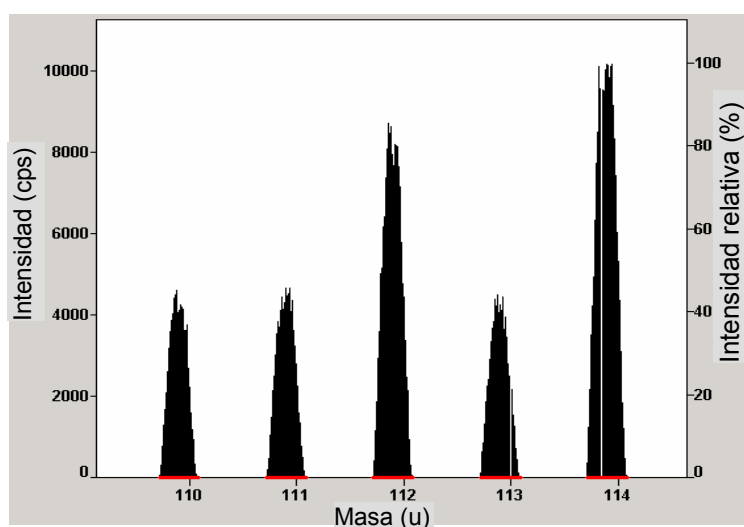


Figura 2.3 Isótopos de Cd de mayor abundancia natural.

Los sedimentos marinos contaminados, típicamente tienen contenidos altos de metales alcalinos y diversos metales de transición, así como metaloides y no metales. Los elementos interferentes para el par de isótopos de Cd seleccionados; son los que producen espectros complejos, como el Mo, Nb, Zr y Sn (ver en Anexo IX, Cuadro 9.1 a 9.3) y los

que producen interferencia durante el proceso de atomización en el plasma por su alto contenido de metales alcalinos. También en la selección del par isotópico, es necesario identificar la existencia comercial de un isótopo de Cd enriquecido y estable para que sea empleado como estándar interno o también llamado isótopo de referencia, como por ejemplo el isótopo ^{111}Cd . Otro criterio en la selección del par isotópico es seleccionar los isótopos que tengan su masa atómica más cercana a la masa atómica del isótopo seleccionado como referencia, el isótopo ^{111}Cd ; de esta manera los isótopos de masa atómica mas cercana son: ^{110}Cd , ^{112}Cd , ^{113}Cd y ^{114}Cd (mostrados en letras en negrita en el cuadro 2.3) y se descartan el resto de la selección por su baja abundancia isotópica natural. De esta forma, para medir la relación isotópica es deseable seleccionar cualquiera de los isótopos ^{110}Cd , ^{112}Cd , ^{113}Cd ó ^{114}Cd .

Una de las características de la técnica de espectrometría de masas es la resolución, que indica la capacidad de diferenciar dos señales correspondientes a dos isótopos, esta es expresada por el poder de resolución de acuerdo a la ecuación 1.

$$R = \frac{m}{\Delta m} \quad [\text{Ec. 1}]$$

donde,

m : es la masa nominal a la cual el pico (la señal) ocurre,

Δm : es la diferencia de masa entre los dos picos resueltos

El poder de resolución empleada en este tipo de instrumentos, de acuerdo a la ecuación 1, significa que la resolución para un pico de masa m es el resultado de dividir m por la anchura del pico (Δm) medida a una altura determinada del pico, esta altura dependerá de la especificación del instrumento, para el caso del instrumento Element 2, de Finnigan Mat, esta es medida al 5 % de su altura (Thomas, 2001).

En el ICP-SFMS, existe la opción de emplear la aplicación de alta resolución (R), para resolver algunas interferencias de tipo espectral, sin embargo en contenidos bajos de

Cd, se pierde sensibilidad y no es posible identificarlo. Adicionalmente, el uso de las recientes tecnologías de ICP-SFMS tienen una resolución máxima de 10 000, que no siempre permite resolver la señal del analito de interés en presencia de interferencias, debido a que este se encuentra en muestras naturales que contienen matrices complejas, que al ser introducidas al instrumento generan diversas interferencias espectrales.

Por ejemplo, en los cuadros 2.4 y 2.5 se presentan las interferencias de los isótopos de Cd que no pueden ser resueltas con alta resolución de 10 000. Así, la resolución requerida para resolver los isótopos de ^{112}Cd y ^{112}Sn es de 54 209 y para resolver el ^{114}Cd y ^{114}Sn se requiere de una resolución de 197 886.

Cuadro 2.4 Resolución requerida para resolver ^{112}Cd y ^{112}Sn

Magnitud	^{112}Cd	^{112}Sn
M (IUPAC)	111.902757	111.904822
x abundancia (mol/mol)	0.2413	0.0097
R requerida	54 209	

Cuadro 2.5 Resolución requerida para resolver ^{114}Cd y ^{114}Sn

Magnitud	^{114}Cd	^{114}Sn
M (IUPAC)	113.9033586	113.902783
x abundancia (mol/mol)	0.2873	0.0066
R requerida	197 886	

Nota: Valores de M y x emitidos por la IUPAC (Laeter et al., 2003)

Existe la opción de corregir las interferencias para el Cd de los elementos interferentes del tipo espectral, esta opción puede aplicarse cuando las interferencias cumplan las siguientes condiciones: se encuentren en contenidos bajos con respecto al contenido de Cd, no sean monoisotópicos, medir su contenido para realizar la corrección confiablemente. Sin embargo, los elementos interferentes en el sedimento marino se encuentran en contenidos mayores que el Cd, por lo es necesario aplicar un método de separación adecuado que permita medirlo con exactitud.

2.9 Métodos de separación

Se requiere que los métodos para mediciones analíticas químicas sean selectivos, sin embargo, son pocos los que hay y en general son verdaderamente específicos. En consecuencia, la separación del analito de interés de los posibles elementos interferentes previo a su determinación, es a menudo una etapa de vital importancia para que los métodos analíticos sean eficaces. Hasta mediados del siglo XX, las separaciones analíticas se realizaban empleando métodos clásicos como la precipitación, electrodeposición, destilación y extracción. Actualmente, las separaciones analíticas se realizan principalmente empleando electroforesis y cromatografía, especialmente en los casos donde las muestras son mezclas complejas. En los últimos años, el empleo de la cromatografía de líquidos en distintos campos de la ciencia ha experimentado un enorme crecimiento (Skoog et al., 2001).

Dentro de los métodos de separación de la cromatografía de líquidos se encuentra la cromatografía de intercambio iónico, donde el mecanismo de separación se basa en que en disolución, el resultado de que dos iones se enlacen, es debido a la atracción de cargas contrarias, así cuando se enlazan grupos con cargas positivas a una fase estacionaria, estos atraerán iones de carga negativa (opuesta). Estas interacciones iónicas se emplean para separar las especies que se eluyen según sus diferencias de carga. Las fases estacionarias que tienen cargas enlazadas se llaman resinas de intercambio iónico.

En la actualidad, la principal aplicación analítica de las resinas intercambiadoras de iones es la cromatografía iónica, donde en un solo experimento de separación permite cuantificar numerosos aniones o cationes hasta niveles de $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Rubinson, 2000), niveles que típicamente son medidos en las diversas muestras ambientales, que adicionalmente tienen la característica de ser muestras de matriz compleja. Por este motivo, en este proyecto se plantea el desarrollo de un método de separación de Cd en sedimento marino contaminado, empleando cromatografía de intercambio iónico.

III. REVISIÓN DE LITERATURA

Se han publicado diversos métodos de separación para el Cd en muestras ambientales, algunos de ellos se han empleado en los procesos de certificación de Cd en materiales de referencia en muestras ambientales empleando el método de medición de DI-ICPMS.

Entre los métodos de separación se encuentran: la coprecipitación, que consiste en la precipitación simultánea de dos o más sustancias, puede ocurrir por medio de varios mecanismos como formación de disoluciones sólidas o inclusión, adsorción superficial y oclusión. La extracción en fase sólida que consiste en la partición de solutos entre dos fases: líquida y sólida (Alfassi, 1992), esto permite la concentración y purificación del Cd de la disolución por adsorción en un adsorbente sólido; y la cromatografía de intercambio iónico, donde se hace uso de resinas y la separación de solutos se hace por su carga, empleando fases que contienen cargas iónicas establecidas, se basa en un equilibrio entre iones en solución y grupos funcionales de cargas opuestas presentes en la fase sólida (intercambiador) que es una resina empleada en columna (Camel, 2003).

Los métodos de separación son muy útiles, especialmente cuando el contenido de Cd es muy bajo, puesto que separan el Cd de interferentes y lo concentran, para obtener resultados con mejor nivel de exactitud cuando es medido con técnicas espectrométricas, como ICP-SFMS.

3.1 Espectrometría de masas de sector magnético con plasma acoplado inductivamente

Las nuevas tecnologías de los espectrómetros de masas de sector magnético con plasma acoplado inductivamente (ICP-SFMS), tienen la ventaja que pueden ser empleados a altas resoluciones de m/z , debido a que cuentan con una configuración de doble enfoque,

les permite tener una resolución desde 300 hasta 10 000. Con este poder de resolución es posible identificar y medir los diversos isótopos de elementos químicos presentes en muestras desde la masa atómica 7 a 240 u, que equivale a medir desde la masa atómica del Li hasta la del U, desde niveles de pg/kg hasta $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Sin embargo, debe enfatizarse que igualmente que en la espectrometría óptica, si la resolución se incrementa, la transmisión disminuye, por lo tanto la sensibilidad se disminuye, afectando los límites de detección de los analitos a medir. Esta pérdida de sensibilidad podría ser problemática cuando se desea medir contenidos muy bajos de algunos analitos como el Cd en muestras con espectros complejos, típicos de muestras ambientales como el sedimento marino, que requieren del uso de alta resolución (Thomas, 2001).

El analito de interés es analizado al atomizarlo en un nebulizador, posteriormente pasa a través del plasma, donde los iones de la muestra y los de interés son ionizados, para después ser acelerados a un sistema de masas o magneto (electroimán), a través de la aplicación de un campo magnético. Aquí el haz de iones se separa y desplaza de acuerdo a su masa y carga, enseguida los iones separados pasan a través de la aplicación de un sector electrostático, donde el haz de iones es enfocado hacia el detector, que consiste en un electrodo colector donde la corriente del haz de iones es amplificada y registrada (Skoog, 2001).

En la figura 3.1 se muestra el diagrama de un ICP-SFMS con un sistema de doble enfoque: sector magnético de 90 grados y un sector electrostático (Esteban, 1993).

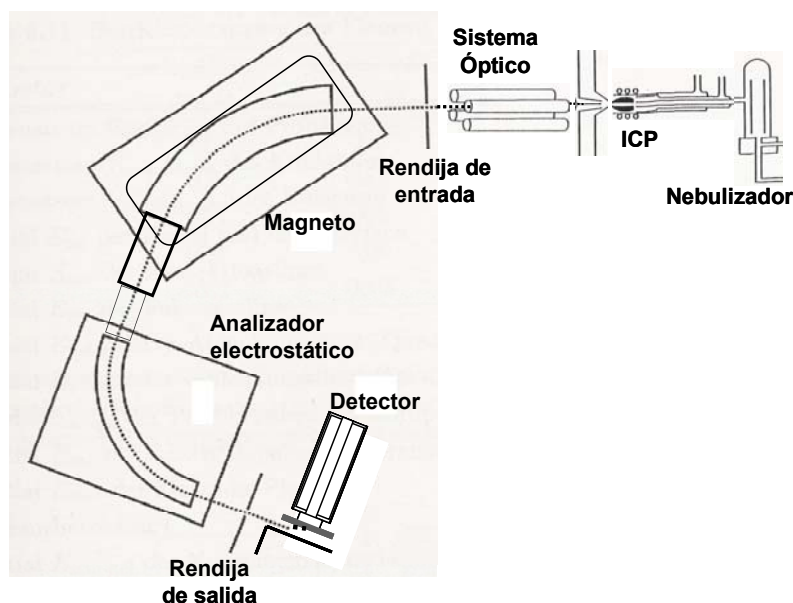


Figura 3.1 Diagrama de un ICP-SFMS, de acuerdo a la geometría inversa de Nier-Johnson, con sistema de doble enfoque, donde se observa la posición del sector magnético a 90° y el sector electrostático.

3.2. Principio de medición del método de dilución isotópica empleando espectrometría de masas.

El método de medición analítica de dilución isotópica, empleando plasma inductivamente acoplado a espectrometría de masas (DI-ICP-MS) es considerado por el Comité Consultivo de Cantidad de Sustancia - Metrología en Química (CCQM), como método potencialmente primario (CCQM, 1995; Milton, 2001). Este método tiene el propósito de medir el contenido de cantidad de sustancia $k_{(E,x)}$, de un elemento químico (E) en una muestra (x) a niveles muy bajos de contenido de cantidad de sustancia del orden de aproximadamente nmol/g (Cvitaš, 1996).

Su principio de medición está basado en la medición de la relación isotópica (R_{bx}) de dos isótopos A y B del elemento E, contenidos en una mezcla de dos disoluciones. La primera de ellas la muestra X, contiene una cantidad desconocida del elemento E a medir con abundancia isotópica natural (Ab^A_x , Ab^B_x); la segunda, llamada disolución isotópica, contiene una cantidad conocida del elemento químico E, con el isótopo enriquecido A_y . Las

abundancias del par isotópico en Y se representan por Ab^A_y y Ab^B_y . Una vez mezcladas estas dos disoluciones, se obtiene una mezcla isotópica $A_{(x+y)}$ y $B_{(x+y)}$, que alcanza el equilibrio isotópico y donde es factible medir la relación isotópica R_{bx} que representa el cociente de la cantidad de los isótopos A dividida entre la cantidad de los isótopos B, presentes en la mezcla, (Figura 3.2) (Fassett, 1995; Faure, 1998; EURACHEM-CITAC, 2000).

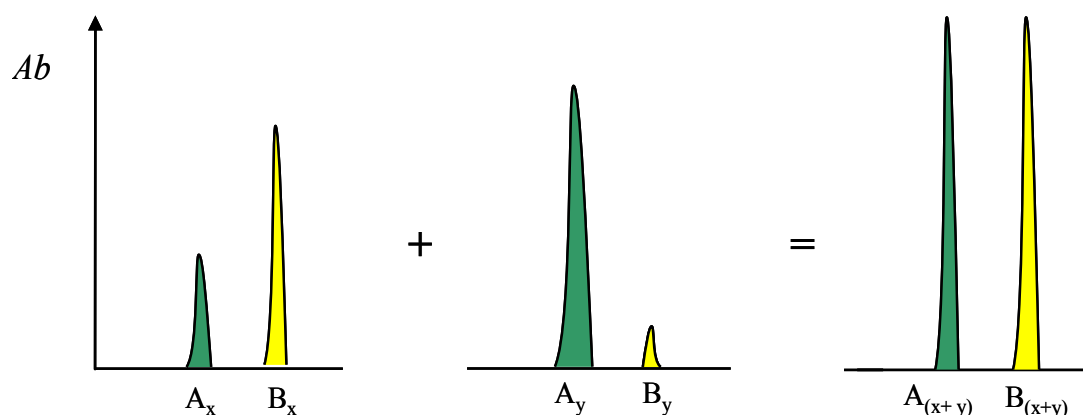


Figura a. Elemento E en la muestra (X) con abundancias isotópicas naturales conocidas Ab^A_x, Ab^B_x .

Figura b. Elemento E en la disolución isotópica (Y) con isótopo enriquecido A_y , con abundancias isotópicas Ab^A_y, Ab^B_y .

Figura c. Mezcla en equilibrio isotópico de dos disoluciones $[(X)+(Y)]$, en la cual se realiza la medición del elemento E a través de R_{bx} de la mezcla isotópica $A_{(x+y)}$ y $B_{(x+y)}$.

Figura 3.2 Espectro de dos isótopos A y B, en una mezcla (c) de dos disoluciones que contienen el analito natural (a) y el isótopo enriquecido (b).

El resultado de medición de la relación isotópica de un elemento E en la mezcla, se expresa como la relación R_{bx} de las abundancias del par de isótopos seleccionados A y B (ecuación 2), donde de acuerdo a la IUPAC, el símbolo de la abundancia isotópica (Ab) se representa por la fracción mol (x) y N es el número de átomos del elemento normal (Bièvre et al., 1994; EURACHEM-CITAC, 2000).

$$R_{bx} = \left[\frac{x_x^A N_x + x_y^A N_y}{x_x^B N_x + x_y^B N_y} \right] \quad [\text{Ec. 2}]$$

Sustituyendo en la ecuación 2, para la muestra X: $N_A = x_x^A N_x$, $N_A = x_y^A N_y$, para el isótopo y $N_B = x_x^B N_x$, $N_B = x_y^B N_y$ y para $R_{bx} = \frac{N_x}{N_y}$, se obtiene la ecuación 3, en términos del número de átomos de cada uno de los isótopos en la muestra x y en el isótopo y.

$$\frac{N_x}{N_y} = \frac{[N_A + N_B] x}{[N_A + N_B] y} \quad [\text{Ec. 3}]$$

Para obtener la ecuación 3 en términos de las relaciones isotópicas R_x y R_y se resuelve simplificando como se muestra con las siguientes ecuaciones.

$$\frac{N_x}{N_y} = \frac{[N_A + N_B] x}{[N_A + N_B] y} = \frac{R_x + 1}{R_y + 1} * \frac{(N_B) x}{(N_B) y} \quad [\text{Ec. 4}]$$

y

$$R_{bx} = \frac{(N_A) x + (N_A) y}{(N_B) x + (N_B) y} = \frac{R_x (N_B) x + R_y (N_B) y}{(N_B) x + (N_B) y} \quad [\text{Ec. 5}]$$

Por lo tanto

$$\frac{(N_B) x}{(N_B) y} = \frac{R_y + R_{bx}}{R_{bx} + R_x} \quad [\text{Ec. 6}]$$

Combinando las ecuaciones 4 y 6, se obtiene la ecuación 7, que define el modelo del método de dilución isotópica para elementos bi-isotópicos.

$$\frac{N_x}{N_y} = \frac{R_y + R_{bx}}{R_{bx} + R_x} * \frac{1 + R_x}{1 + R_y} \quad [\text{Ec. 7}]$$

Tomando el caso en términos de elementos poli-isotópicos, que es el caso más general y complejo de este método de medición, donde en la muestra y en la disolución isotópica, deben medirse las relaciones isotópicas del resto de los isótopos con respecto al de referencia (isótopo enriquecido) y expresando en términos del contenido de cantidad de sustancia k_y y k_x (mol/kg), de la ecuación 7 se obtiene la ecuación 8, que define el modelo matemático de dilución isotópica de una etapa (Bièvre et al., 1994; Milton, 2001), donde la medición fundamental es la relación isotópica entre un par de isótopos seleccionados, por lo que deben estar libres de cualquier interferencia espectral.

$$k_x = k_y * \left(\frac{m_{yx}}{m_x} \right) * \left[\frac{R_y - R_{bx}}{R_{bx} - R_x} \right] * \frac{\sum R_{x_i}}{\sum R_{y_i}} \quad [\text{Ec. 8}]$$

Donde:

k_x	Contenido de cantidad de sustancia desconocida E en muestra x, mol/kg
k_y	Contenido de cantidad de sustancia del isótopo enriquecido y, mol/kg
m_{yx}	masa de la disolución isotópica que contiene el isótopo y en la mezcla (Y+X), kg
m_x	masa del elemento E en la mezcla (Y+X), kg
R_{bx}	Relación isotópica en la mezcla (Y+X)
R_x	Relación isotópica en la muestra (x)
R_y	Relación isotópica en la disolución isotópica (y)
$\sum R_{x_i}$	Suma de las relaciones isotópicas (isótopo enriquecido/isótopos en el elemento) en la muestra
$\sum R_{y_i}$	Suma de las relaciones isotópicas (isótopo enriquecido/isótopos en el elemento) en el isótopo

Para efecto de cuantificar k_x , es evidente contar la cuantificación de k_y , empleando una referencia de un elemento de alta pureza, podemos cuantificar k_y , para lo cual se emplea la misma ecuación 3, pero en esta ocasión se emplea en lugar de la muestra x, un metal de alta pureza (primario) o una disolución espectrométrica representado por z, en donde la relación de la mezcla es R_{bz} y la relación isotópica natural de z es R_z . Por lo tanto, la ecuación 3 se convierte en la ecuación 9.

$$k_z = k_y * \left(\frac{m_{yz}}{m_z} \right) * \left[\frac{R_y - R_{bz}}{R_{bz} - R_z} \right] * \frac{\sum R_{z_i}}{\sum R_{y_i}} \quad [\text{Ec. 9}]$$

Si los procesos de medición se realizan simultáneamente, entonces resolviendo para k_x , empleando las ecuaciones 8 y 9 y simplificando términos se obtiene la ecuación 10, donde se utilizan un par de mezclas, (muestras con adición de isótopo de referencia enriquecido), una muestra que contiene el analito a medir (x) y otra muestra que contiene el metal puro en contenido conocido (z).

$$k_x = k_z * \left(\frac{m_z m_{yx}}{m_{yz} m_x} \right) * \left[\frac{R_y - R_{bx}}{R_{bx} - R_x} \right] * \left[\frac{R_{bz} - R_z}{R_y - R_{bz}} \right] * \frac{\sum R_{x_i}}{\sum R_{z_i}} \quad [\text{Ec. 10}]$$

Cuando la abundancia de los isótopos naturales de un elemento químico no varía con su naturaleza, como es el caso para el Cd, entonces los últimos términos de la ecuación 10 equivalen a la unidad, con lo que se obtiene la ecuación 11, en términos de $k_{(Cd,x)}$ (Rienitz, 2001).

$$k_{(Cd,x)} = k_{(Cd,z)} * \left(\frac{m_z m_{yx}}{m_{yz} m_x} \right) * \left[\frac{R_y - R_{bx}}{R_{bx} - R_x} \right] * \left[\frac{R_{bz} - R_z}{R_y - R_{bz}} \right] \quad [\text{Ec. 11}]$$

donde,

- m_z masa de una disolución de Cd pura, g
- m_x masa de sedimento marino x , g
- m_{yx} masa de la disolución isotópica que contiene y , el isótopo enriquecido (^{111}Cd) y que es adicionada a la muestra de sedimento x , g
- m_{yz} masa de la disolución isotópica que contiene y , el isótopo enriquecido (^{111}Cd) y que es adicionada a la disolución de Cd pura z , g
- R_{bx} Relación isotópica en la mezcla ($y + x$), isótopo enriquecido (^{111}Cd) en el sedimento marino
- R_{bz} Relación isotópica en la mezcla ($y + z$), isótopo enriquecido (^{111}Cd) en la disolución pura de Cd
- R_x Relación isotópica en la muestra (x) ($^{111}\text{Cd}/^i\text{Cd}$)
- R_y Relación isotópica en la disolución isotópica (y) ($^{111}\text{Cd}/^i\text{Cd}$)
- R_z Relación isotópica en la disolución de Cd pura (z) ($^{111}\text{Cd}/^i\text{Cd}$)
- $k_{(Cd,z)}$ Contenido de Cd conocido en la disolución pura z , mol/kg
- $k_{(Cd,x)}$ Contenido de Cd desconocido de Cd en sedimento marino x , mol/kg

En la selección del par isotópico de Cd, se analizan las posibles interferencias para cada uno de los isótopos en la muestra de sedimento marino, las cuales se muestran en el Anexo IX en los cuadros 9.1, 9.2 y 9.3.

3.3 Metodologías para la separación de Cd

Se han publicado diversas metodologías de separación del Cd para su cuantificación en diversos tipos de muestras ambientales, las cuales pueden agruparse en tres tipos:

- Coprecipitación
- Extracción en fase sólida
- Cromatografía de intercambio iónico

- Metodologías de coprecipitación.

Consisten en la precipitación simultánea de dos o más sustancias. La coprecipitación puede ocurrir por medio de varios mecanismos como formación de soluciones sólidas o inclusión, adsorción superficial y oclusión (Alfassi et al., 1992; Camel, 2003).

Se han aplicado en muestras de agua de río, potable y de mar, empleando como agente coprecipitante el dietilditiocarbamato de Bi (III) y el dietilditiocarbamato de Ni (Sato et al., 2000, 2001) y como técnica de medición espectroscopía de absorción electrotrémica. Estas metodologías hacen uso de diversas reacciones químicas donde se utilizan varios reactivos, y es necesario manipular la muestra en varios pasos, lo cual a niveles muy bajos de concentración de Cd, es factible contaminar la muestra con Cd por el uso de los diversos reactivos o incluso perderlo en procesos de filtración por una inadecuada precipitación (Reinaudi et al., 2004).

- Metodologías de extracción en fase sólida (SPE).

Consisten de manera general en la partición de solutos entre dos fases: líquida (muestra) y sólida (el adsorbente) (Alfassi et al., 1992; Camel, 2003). Estas metodologías de extracción, permiten la concentración y purificación de metales como el Cd de la disolución por adsorción en un adsorbente sólido.

Se han aplicado a muestras de fertilizantes empleando como adsorbente el precipitado de dietilditiocarbamato de manganeso, con la técnica de espectroscopía de absorción

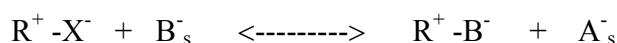
atómica con flama (Cesur et al., 2006); en sedimento de bahía y de estanque, empleando como adsorbente el pirrolidineditiocarbamato de amonio (APDC) y la cuantificación con DI-ICPMS, con la relación isotópica $^{111}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$ (Park et al., 2000); en muestras agua desionizada, potable y de mar usando como adsorbente el complejo 1-bencilpiperazinditiocarbamato sobre microcristales de naftaleno y como técnica analítica la espectroscopía de absorción con flama (Cesur et al., 2001); en muestras biológicas como suero, empleando como adsorbente la resina comercial Chelex y la cuantificación con DI-ICPMS, con las relaciones isotópicas $^{111}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$ $^{111}\text{Cd}/^{114}\text{Cd}$ (Murphy et al., 2007). Estas metodologías de extracción permiten la concentración y purificación del Cd en disolución por adsorción en un sorbente sólido; por lo que la separación efectiva dependerá principalmente, de la selección apropiada del sorbente y del eluyente, para lo cual es importante considerar la polaridad de la muestra, el adecuado tamaño de partícula del sorbente, así como el volumen de muestra a usar.

- Métodos de separación de cromatografía de intercambio iónico.

Han sido aplicados a muestras de cenizas de carbono y planta marina empleando como intercambiador la polianilina y como técnica de medición la espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) (Sahayam, 1998); en sangre de bovino empleando como intercambiador aniónico la resina comercial Bio-Rad AG 1 X-8 y midiendo con ID-ICP-MS empleando las relaciones isotópicas $^{110}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$ y $^{111}\text{Cd}/^{113}\text{Cd}$ (Diemer et al., 2001); en sedimento de canal fluvial, polvo de interiores, suelo contaminado con pintura, lodo industrial, suplemento dietético (con efedra) empleando como intercambiador aniónico la resina comercial Bio-Rad AG 1 X-8 y la cuantificación se realizó empleando DI-ICP-MS con las relaciones isotópicas $^{111}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$ y $^{111}\text{Cd}/^{114}\text{Cd}$; en estas muestras también se empleó dilución isotópica con ionización térmica acoplada a espectrometría de masas midiendo la relación isotópica $^{112}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$ (Murphy et al., 2000 , 2007). Estas metodologías hacen el uso de pocos reactivos, principalmente ácidos en concentraciones bajas, lo cual tiene ventaja en la medición de niveles bajos de Cd.

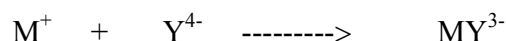
3.4 Conceptos básicos de cromatografía de intercambio iónico

La cromatografía de intercambio iónico se basa en el equilibrio de intercambio entre una fase sólida que contiene grupos sulfónicos o carboxílicos, que permiten la separación de cationes o grupos amino cuaternarios, secundarios o terciarios para la separación de aniones. Así, el principio para la cromatografía de intercambio aniónico se basa en el equilibrio de intercambio entre una fase sólida (intercambiador iónico) que puede contener grupos amino cuaternarios, secundarios o terciarios (Rubinson, 2000). Cuando el intercambiador iónico, posee en su estructura cargas positivas, será capaz de retener e intercambiar iones cargados negativamente, siendo la reacción de intercambio aniónico,

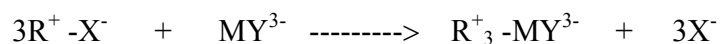


donde R^+ representa al intercambiador aniónico, X^- al contraión del intercambiador y B^-_s al anión de la disolución que pasa al intercambiador. Como resultado de esta reacción un ión de la disolución B^- sustituye al contraión X^- fijado sobre el intercambiador (Camel, 2003; Grágeda, 2006).

El equilibrio de intercambio aniónico en presencia de agentes complejantes se lleva a cabo, cuando en la disolución se encuentra un agente complejante Y^{n-} con el que el catión M , que va a ser intercambiado, puede formar un complejo. En este caso el equilibrio de intercambio iónico se va a ver afectado por la concentración de ligando, la constante de formación del complejo y la carga de dicho complejo. Por ejemplo, en presencia de un ligando que forma complejo negativo con el ión metálico Y^{4-} ,



y el complejo al tener carga negativa es retenido por la resina aniónica, la reacción de intercambio que tiene lugar es:



La separación de Cd puede ser realizada empleando cromatografía de intercambio aniónico, usando un intercambiador aniónico como la resina Dowex 1 X-8 y teniendo el Cd en forma de Cd (II) al hacerlo reaccionar con Cl⁻ para formar el complejo CdCl₄²⁻, mientras que los elementos interferentes podrían no formar complejos con el Cl⁻, por lo que es factible realizar la separación del Cd empleando este método.

3.5 Complejos de cadmio

Ahrland (1956) ha sugerido la tendencia de complejamiento de un ion metálico en presencia de varios iones haluro, a través de dividir los iones centrales del sistema periódico en dos grupos. Los elementos que muestran más tendencia a coordinar al I⁻ que al F⁻ forman una figura aproximadamente triangular en la tabla periódica, con vértice en el Cu (Figura 3.3).

Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As
Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb
W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi

Figura 3.3 Clasificación de los metales de acuerdo a su tendencia de acomplejamiento (Ringbom, 1979).

Los elementos que quedan fuera del triangulo forman complejos con haluros de estabilidad decreciente en el orden $F > Cl > Br > I$.

Los iones univalentes de los metales alcalinos, típicamente existen en disolución como iones hidratados y es poca la probabilidad de que formen complejos con los haluros; la tendencia a formar complejos en los metales alcalinotérreos es un poco mayor que los metales alcalinos, aunque esto decrece al incrementarse el tamaño del ion (Ringbom, 1979).

Para los cationes que tienen subcapas *d* de electrones completamente llenas (metales de transición), son muy deformables y los enlaces tienen en sus complejos carácter predominantemente covalente. La carga y el radio de estos iones metálicos no son factores predominantes, sin embargo la diferencia de electronegatividad entre el ion metálico y el átomo donador es decisiva, por lo que la fuerza del enlace aumenta con la facilidad con que el ion metálico acepta electrones y el átomo ligando los dona. El Cd tiene subcapas *d* de dieciocho electrones, por lo que tiende a formar complejos muy estables.

El ion cloruro se utiliza a menudo como agente complejante en estudios de intercambio iónico, los intercambiadores aniónicos retienen los iones complejos formados, este mecanismo ha sido discutido por Kraus et al. (1953). Existen algunas excepciones, donde los complejos de haluro tienen una estabilidad baja o moderada; para mejorar su estabilidad, es necesario adicionar un exceso de iones cloruro. Como la capacidad de adsorción de los complejos metálicos de haluro en intercambiadores aniónicos, es a menudo notablemente alta (Ringbom, 1979), es factible separarlos.

Los haluros de Cd tienen la característica que sus disoluciones de concentración moderada o alta, sólo se ionizan débilmente por la fuerte tendencia del Cd a formar complejos, por lo que el Cd forma autocomplejos, esto es, sales en las que aparece el metal en el catión y el anión a la vez, por ejemplo, $Cd[CdX_4]$ o $Cd[CdX_3]_2$. Los haluros de Cd son más solubles, no sólo en el agua, también en alcoholes, cetonas y disolventes donadores similares.

Las disoluciones acuosas de cloruros de cadmio contienen, en equilibrio las siguientes especies, $[\text{CdCl}]^+$, CdCl_2 , $[\text{CdCl}_3]^-$, $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ (Cotton et al., 1994). El complejo $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ se mantiene bastante estable en disoluciones concentradas de ácido clorhídrico.

Las constantes totales de formación ó constantes totales de estabilidad β_i , determinan la estabilidad de los complejos; en el cuadro 3.1 se muestran las constantes para los complejos de Cd, que muestran valores relativamente bajos e indican la formación de complejos moderadamente inestables de Cd, por lo que para su formación requieren mantenerse en disolución con contenidos altos de ácido clorhídrico (Ringbom, 1979).

Cuadro 3.1 Constantes globales de formación de complejos de Cd con Cl (Ringbom, 1979).

Complejo	Log β_i	β_i	
$[\text{CdCl}]^+$	1.6	39.81	$\text{Cd}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{CdCl}]^+$
CdCl_2	2.1	125.89	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CdCl}_2$
$[\text{CdCl}_3]^-$	1.5	31.62	$\text{Cd}^{2+} + 3\text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{CdCl}_3]^-$
$[\text{CdCl}_4]^{2-}$	0.9	7.94	$\text{Cd}^{2+} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{CdCl}_4]^{2-}$

En la siguiente figura se presenta el diagrama de distribución de las especies de Cd con Cl, donde se observa que debido las constante globales de formación de los diferentes complejos de Cd con Cl, el contenido de cada uno de los complejos, es dependiente del contenido de Cl presente en disolución, así por ejemplo para un contenido de 7 % de Cl [$\text{pCl} = -0.79$], la fracción formada del complejo $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ es 0.48, lo que indica que es factible la formación del complejo aniónico de Cd, que es posible separar empleando cromatografía de intercambio iónico.

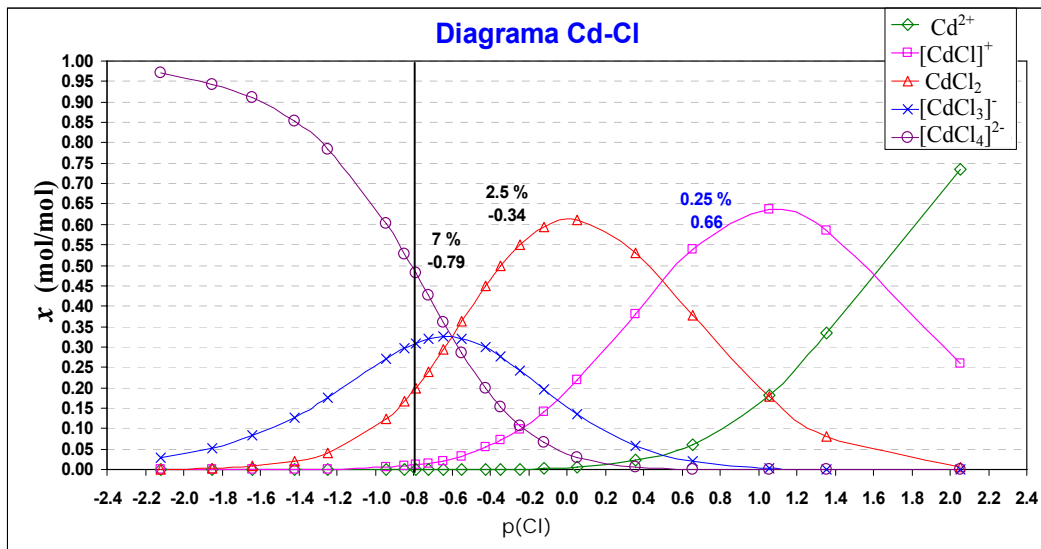
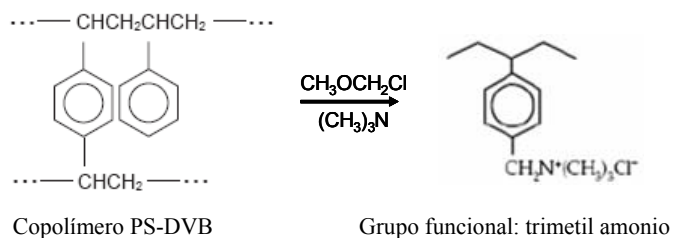


Figura 3.4 Diagrama de distribución de especies de Cd con Cl.

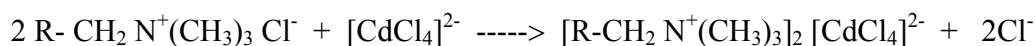
3.6 Mecanismo de separación de Cd por intercambio aniónico.

El Cd (II) será retenido en una resina intercambiadora aniónica comercial Dowex 1 X-8 del tipo orgánico polimérico, el copolímero de estireno-divinilbenceno (PS-DVB), que consiste en una resina base fuerte Tipo 1 aniónica con alto carácter hidrofóbico, contiene el grupo funcional trimetilamonio (intercambiador iónico) y la forma aniónica de contraión es el anión cloruro. El contraión puede ser intercambiado por otro anión, esto dependerá de la selectividad del contraión a cambiar (Camel, 2003; Dowex, 2004).



El Cd forma compuestos químicos complejos con el cloro como $[\text{CdCl}_4]^{2-}$, que son estables cuando están en disoluciones concentradas de ácido clorhídrico (HCl) y los

elementos interferentes podrían no formar complejos estables (Camel, 2003). La reacción de intercambio aniónico que se lleva a cabo, para el mecanismo de separación es,



3.7 Estimación de incertidumbre

La incertidumbre indica el intervalo estimado en el cual se encuentra el valor verdadero a un nivel de confianza dado, el valor del intervalo refleja la falta de conocer el valor verdadero (ISO, 1995). El resultado de una medición después de la corrección por efectos sistemáticos reconocidos, es solo una estimación del valor del mensurando, debido a la incertidumbre que surge de los efectos aleatorios y de las correcciones imperfectas de los efectos sistemáticos. Su estimación se basa en la aproximación de primer orden de la serie de Taylor, de acuerdo a la ecuación de la Ley de propagación de errores y que da como resultado la incertidumbre combinada $u_c(y)$, resultado de la combinación de las incertidumbres estándar de cada una de las magnitudes de influencia involucradas en el proceso de una medición, de acuerdo a la siguiente ecuación,

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} u(x_i, x_j) \quad [\text{Ec. 12}]$$

$u_c(y)$	Incertidumbre combinada de la función $f(y)$
$u(x_i)$	Incertidumbre estándar de la magnitud de influencia x_i
$u(x_i, x_j)$	Incertidumbre de la correlación entre x_i, x_j
$\frac{\partial f}{\partial x_i}$	Derivada parcial de la función y con respecto a la magnitud x_i
$\frac{\partial f}{\partial x_j}$	Derivada parcial de la función y con respecto a la magnitud x_j

Donde f es la función dada para la ecuación del modelo matemático, correspondiente al método de medición. La diferenciación numérica es el proceso de

encontrar el valor numérico de la derivada de una función dada en un punto dado (Weisstein, 2007). La derivada de una función representa un cambio infinitesimal en la función con respecto a cualesquiera parámetros puede tener. La derivada “simple” de una función con respecto a una variable cualquiera se denota por $f'(x)$ ó $\frac{\partial f}{\partial x}$.

El derivado de una función $f(x)$ con respecto a la variable x se define como,

$$f'(x) \equiv \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+h) - f(x)}{h} \quad [\text{Ec. 13}]$$

pero puede también ser calculado más simétricamente (mejor aproximación) como,

$$f'(x) \equiv \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+h) - f(x-h)}{2h} \quad [\text{Ec. 14}]$$

En la derivación, suponiendo que para calcular la derivada en un punto dado se conocen los valores de la función en cualesquiera puntos arbitrariamente próximos a este, limitándose a acotar el error cometido.

La Guía de Cuantificación de Incertidumbre en Mediciones Analíticas publicada por EURACHEM-CITAC (2000), describe el proceso de estimación de la incertidumbre combinada, empleando un método numérico aproximativo de diferenciación descrito por Kragten (1994), que requiere solamente el conocimiento de los cálculos usados para encontrar el resultado final (incluyendo cualquier factor de corrección o de influencia necesarios), de los valores numéricos de los parámetros y sus incertidumbres asociadas.

Este procedimiento tiene las ventajas de un método numérico aproximado de diferenciación, y requiere el conocimiento solamente de los cálculos usados para encontrar

el resultado final (incluyendo cualquier factor de corrección o de influencia necesarios), de los valores numéricos de los parámetros y sus incertidumbres. Esta descripción sigue la de Kragten (1994).

En la ecuación 15, se muestra la expresión para estimar la incertidumbre de la función $y = u(y(x_1, x_2...x_n))$, que incluye la incertidumbre debida a la correlación correspondiente entre las magnitudes de influencia x_i y x_j .

$$\sqrt{\sum_{i=1,n} \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} * u(x_i) \right)^2 + \sum_{i,k=1,n} \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} * \frac{\partial y}{\partial x_k} * u(x_i, x_k) \right)} \quad [\text{Ec. 15}]$$

Si se cumple que, $y(x_1, x_2, \dots, x_n)$ sea lineal en x_i o $u(x_i)$ sea pequeña comparada con x_i , las diferenciales parciales ($\delta y / \delta x_i$) se aproximan a la ecuación 16:

$$\frac{\partial y}{\partial x_i} \approx \frac{y[x_i + u(x_i)] - y[x_i - u(x_i)]}{2} \quad [\text{Ec. 16}]$$

Las diferenciales ($\delta y / \delta x_i$), son a menudo llamadas coeficientes de sensibilidad y estiman la sensibilidad de y al cambio de x_i , también puede ser escrita como c_i (ISO, 1995).

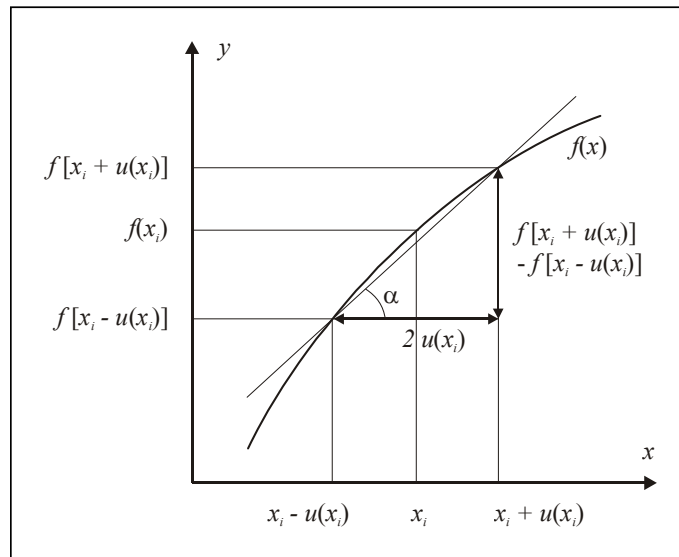


Figura 3.5 La derivada de una función en un punto coincide con la pendiente de la recta tangente a la gráfica de la función en dicho punto (Rienitz, 2001).

Donde a partir la ecuación 10, la estimación de la incertidumbre $u(y, x_i)$ en y , debido a la incertidumbre en x_i se obtiene de la ecuación 17, considerando que no hay correlación entre las magnitudes (Rienitz, 2001).

$$u(y) \approx \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{f[x_i + u(x_i)] - f[x_i - u(x_i)]}{2} \right)^2} \quad [\text{Ec. 17}]$$

La suposición de linealidad o de valores pequeños de $u(x_i)/x_i$ no será certera en todos los casos. Aún así, el método proporciona una exactitud aceptable para fines prácticos cuando es considerado contra las suposiciones necesarias hechas en la estimación de los valores de $u(x_i)$, Weisstein (2007), discute el punto con detalle y sugiere métodos para verificar la validez de dichas suposiciones.

La ecuación 17, se convierte en la ecuación 18, cuando se incluye la contribución de incertidumbre entre magnitudes correlacionadas.

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{f(x_i + u(x_i)) - f(x_i)}{2} \right)^2 + 2 \cdot \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left(\frac{f[x_i + u(x_i)] - f[x_i - u(x_i)]}{2} \right) \cdot \left(\frac{f[x_j + u(x_j)] - f[x_j - u(x_j)]}{2} \right) \cdot r(x_i, y_i) \quad [\text{Ec. 18}]$$

Donde $r(x_i, y_i)$, se estima a partir de

$$r(R_x, R_z) = \frac{u(R_x, R_z)}{u(R_x) \cdot u(R_z)} \quad [\text{Ec. 19}]$$

La contribución de incertidumbre entre magnitudes correlacionadas, se estima de acuerdo a lo descrito en la ISO (1995) y de acuerdo a lo propuesto por Ellison (2005).

La incertidumbre expandida provee un intervalo dentro del cual se encuentra el valor verdadero del mensurado, con un nivel particular de confianza. La elección del factor de cobertura $k = 2$, se basa en el nivel de confianza aproximado del 95 %.

La incertidumbre expandida se obtiene multiplicando la incertidumbre estándar combinada u_c , por el factor de cobertura k .

$$U = u_c * k \quad [\text{Ec. 20}]$$

La estimación de incertidumbre expandida U , permite conocer el intervalo donde se encuentra en valor verdadero, con un nivel de confianza aproximado del 95 %, por lo que al estimar la incertidumbre asociada al valor medido de Cd en una muestra de sedimento marino, se evalúa el desempeño de la metodología de medición de Cd en sedimento marino, a través de emplear el método de separación de cromatografía de intercambio iónico con DI-ICP-SFMS.

IV. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

El presente trabajo se centra en el desarrollo de un método de separación de cadmio en muestras de sedimento marino para su medición por dilución isotópica con espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente, que permitirá certificar el Cd en materiales de referencia como sedimentos, suelos, agua, tejido vegetal, de aplicación en el área ambiental.

4.1 Hipótesis

La separación de Cd mediante cromatografía de intercambio iónico, es la metodología que permitirá su determinación por dilución isotópica en muestras de sedimento marino.

4.2 Objetivo

Desarrollar una metodología de separación de Cd en sedimento marino empleando cromatografía iónica, que forme parte del “*Patrón Nacional Primario de Cantidad de Sustancia de Elementos Químicos empleando el Método de Dilución Isotópica*”.

4.3 Objetivos particulares

- Preparar una disolución sintética elemental con composición química similar a un sedimento marino en disolución.
- Identificar las interferencias isotópicas en el análisis de los isótopos de Cd, en una disolución sintética elemental y en un sedimento marino.
- Optimizar la resina intercambiadora y los parámetros del método de separación de los isótopos ^{111}Cd , ^{110}Cd , ^{112}Cd , ^{113}Cd y ^{114}Cd empleando la disolución sintética elemental.
- Aplicar el método de separación de cromatografía aniónica desarrollado, para la separación de los isótopos del Cd en una muestra de sedimento marino.
- Evaluar el recobro de método de separación y la exactitud del método de medición de Cd empleando cromatografía de intercambio iónico con DI-ICP-SFMS, con las relaciones isotópicas: $^{111}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$, $^{111}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$, $^{111}\text{Cd}/^{113}\text{Cd}$, $^{111}\text{Cd}/^{114}\text{Cd}$.
- Estimar la incertidumbre del valor medido de Cd en un sedimento marino.

V. METODOLOGÍA

La metodología que se empleó se muestra en el diagrama de la figura 5.1, donde se describe primero una revisión de materiales para la selección de un sedimento marino, y en base a la composición química del sedimento seleccionado, se realizó la preparación de mezclas de disolución sintética de sedimento marino. En una de las mezclas y en el sedimento se realizó la confirmación experimental de las interferencias de los isótopos de Cd empleando el ICP-SFMS. Posteriormente se realizó el acondicionamiento de la resina y la optimización de los parámetros de separación del método de cromatografía de intercambio aniónico empleando tres mezclas de disoluciones sintéticas de sedimento marino. Durante el proceso del desarrollo del método de separación, se emplearon reactivos de alta pureza.

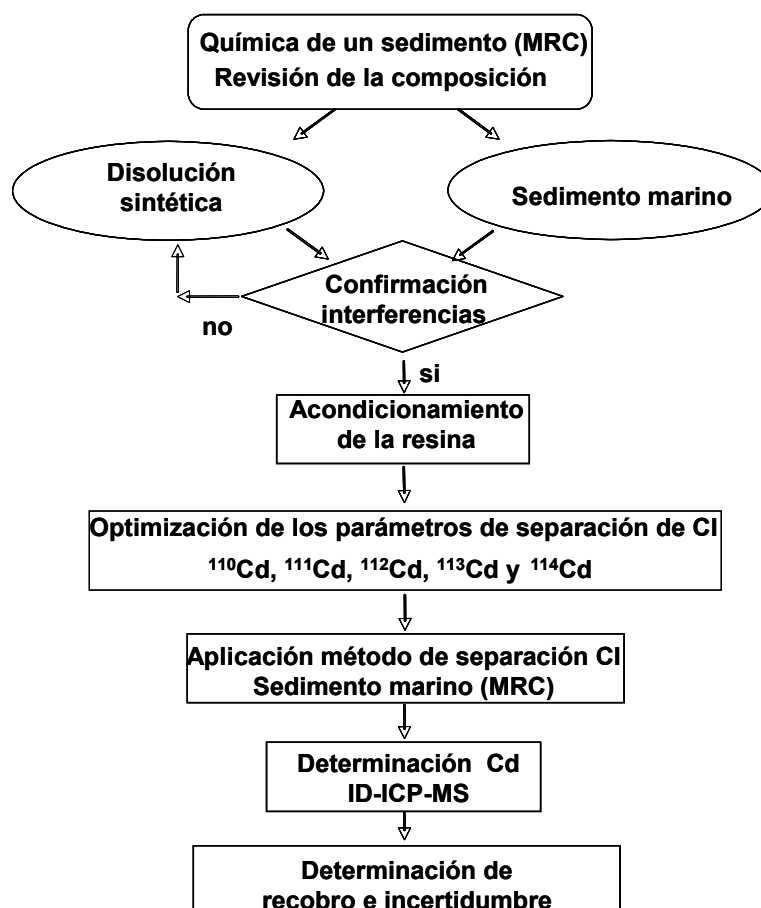


Figura 5.1 Diagrama de la metodología que se siguió en el desarrollo del método de separación de Cd.

El método de separación optimizado se aplicó a las muestras de sedimento marino, para evaluar su desempeño en una muestra real. Se realizó la evaluación del método de separación, efectuando la medición de Cd en el material de referencia certificado SRM 2702, Inorganics in Marine Sediment, empleando el método DI-ICP-SFMS y estimando la incertidumbre asociada al valor medido de Cd. Durante todo el proceso de optimización se realizaron evaluaciones de recobro para cada uno de los elementos, en cada una de las fracciones recolectadas.

5.1 Preparación de una disolución sintética elemental de sedimento

Se revisó la composición química de muestras típicas de sedimento, para la selección de uno de ellos que contenga los contaminantes típicos para el Cd a niveles de contenido típicos de contaminación. Este material debe contener diversos elementos que sean interferentes típicos de los isótopos del Cd durante su medición empleando ICP-SFMS. En base a la composición química del material seleccionado, se realizó la preparación de mezclas de disoluciones acuosas sintéticas de sedimento marino con los elementos químicos identificados como elementos interferentes de los isótopos Cd: Mo, Nb, Zr, Sn y aquellos elementos, que por su alto contenido tengan algún efecto interferente durante su ionización en el plasma: Al, Fe, K, Mg, Na, Ca, Cr y Pb. Se debe preparar la disolución sintética de sedimento marino en una matriz acuosa con dos diferentes contenidos de Cd y en diferentes tipos de ácidos como se muestra en el cuadro 5.1, es importante que también se encuentren en 7 % de HCL para asegurar la formación del complejo $[\text{CdCl}_4]^{2-}$. Las mezclas se identificaron como Mix1, Mix2, Mix3, Cd/HCl y Cd/HClO₄ las concentraciones del Cd en las mezclas de disoluciones sintéticas se muestran en el siguiente cuadro.

Cuadro 5.1 Contenido del Cd en las mezclas de disoluciones sintéticas preparadas en diferentes matrices de ácidos.

	Mix 1 7 % HCl	Mix 2 7 % HCl	Mix 3 7 % HCl + 3 % HClO ₄	Cd/HCl 7 % HCl	Cd/HClO ₄ 7 % HCl + 0.5 % HClO ₄
Cd	0.10	0.01	0.01	0.014	0.014

5.2 Confirmación experimental de las interferencias del Cd

En base a la identificación teórica de los elementos interferentes de los isótopos de Cd: ¹¹¹Cd, ¹¹⁰Cd, ¹¹²Cd, ¹¹³Cd y ¹¹⁴Cd (ver en Anexo IX, Cuadro 9.1 a 9.3), se realizó la identificación experimental de los elementos interferentes, tanto en la disolución elemental sintética identificada como Mix1, como en una muestra del sedimento marino en disolución al 7 % de HCl, empleando la técnica de ICP-SFMS. Con este experimento, se confirmó la existencia de las interferencias presentes para los isótopos de Cd, también se confirmó la selección teórica de los pares isotópicos de Cd que pueden ser separados, para su determinación empleando el método de DI-ICP-SFMS.

5.3 Optimización de resina y parámetros de separación del Cd

Características de la columna empleada

Se utilizó una resina comercial aniónica Dowex 1-X8 (Merck), con un tamaño de partícula de (0.09 a 0.25) mm, esta resina es equivalente a la resina comercial Bio-Rad AG 1 X-8, excepto por su tamaño de partícula (0.069 a 0.15) mm. El grupo principal funcional de la resina tiene el contraión Cl⁻ (forma aniónica), sin embargo es posible acondicionar la resina con dos diferentes contraiones o dos formas iónicas: en forma de Cl⁻ y en forma de NO₃⁻.

Se usó una columna de polietileno de baja densidad con las siguientes dimensiones: 0.8 cm de diámetro y 4 cm de longitud, con una capacidad total de volumen de 10 mL (Figura 5.2).

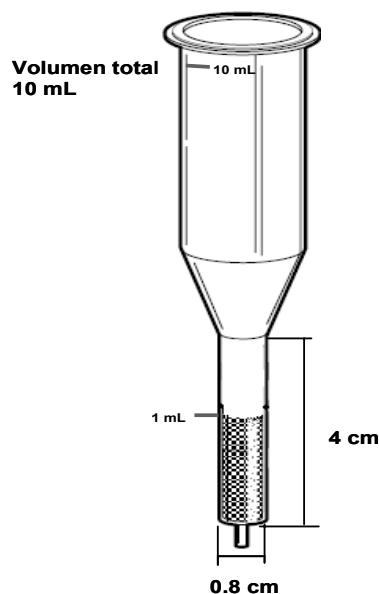


Figura 5.2 Columna empleada

Parámetros de separación de Cd por cromatografía de intercambio iónico

En la optimización de los parámetros del método de separación de los siguientes isótopos: ^{111}Cd , ^{110}Cd , ^{112}Cd , ^{113}Cd y ^{114}Cd , se tomó como base los parámetros experimentales de la metodología aplicada en la separación de Cd en una muestra de sangre descrita por Diemer et al. (2001), que emplea el método de cromatografía aniónica. Se emplearon las disoluciones sintéticas elementales, preparadas en la concentración de Cd que se muestran en el cuadro 5.1, ácidos nítrico y clorhídrico de alta pureza. Los parámetros evaluados durante el proceso de optimización del método de separación desarrollado son (Figura 5.3):

- Acondicionamiento de la resina
- Carga de la muestra
- Elución de elementos interferentes, principalmente alcalinos y metales de transición, que puede ser en varias etapas
- Elución del Cd
- Limpieza de la resina

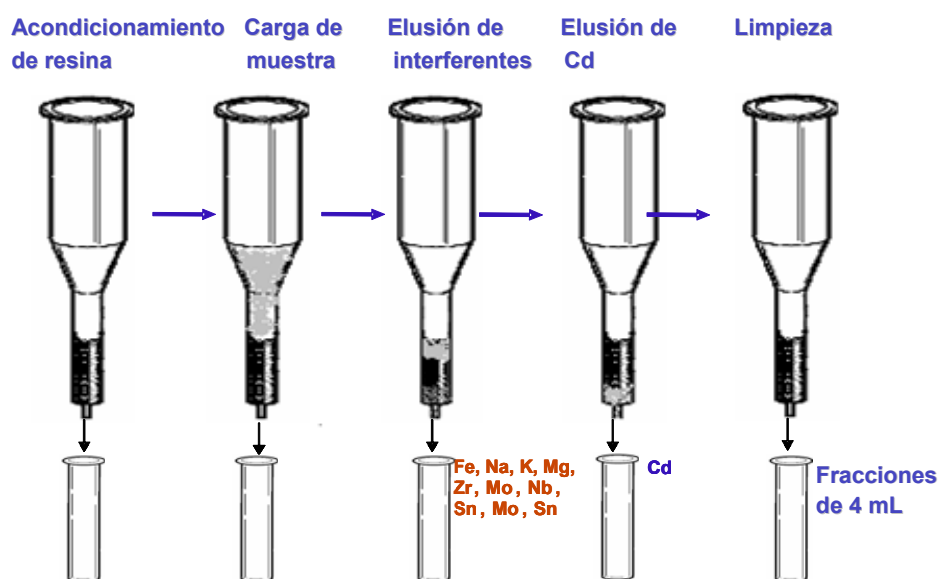


Figura 5.3 Parámetros a optimizar en el proceso de separación del Cd.

Diseño de experimento empleado en la optimización de los parámetros del método de separación de Cd:

- Acondicionamiento de la resina

Los experimentos se realizaron empleando 1 mL de resina, preparada en agua desionizada.

Se evaluaron experimentalmente las formas aniónicas de la resina Cl^- y NO_3^- .

Para la forma aniónica de Cl^- , se empleó un volumen de 10 mL de una disolución ácida de HCl al 7 %.

Para la forma aniónica de NO_3^- , se usó un volumen de 25 mL de una disolución ácida de HNO_3 al 2.5 %.

- Carga de muestra

Durante la optimización de carga de muestra, elución de interferencias y de Cd, se recolectaron fracciones en volúmenes de 4 mL.

En la optimización de la carga de muestra se mantuvo constante el volumen de 3 mL y se diseñaron las siguientes pruebas:

1. Concentraciones diferentes de Cd: 0.1 mg/kg empleando la disolución Mix1, 0.01 mg/kg empleando la disolución Mix2 y 0.014 mg/kg empleando las disoluciones Cd/HCl y Cd/HClO₄.
2. Condiciones de matriz de la muestra:
 - a) Se evaluaron 4 tipos de mezclas de ácidos presentes en la disolución sintética de sedimento:
 - 7 % de HCl, empleando la disolución Mix1 y Mix2.
 - Mezcla de 7 % de HCl y 3 % de HClO₄, empleando la disolución Mix3.
 - Mezcla de 7 % de HCl y 0.5 % de HClO₄, empleando la disolución Cd/HClO₄.
 - b) Se evaluaron tres niveles de concentración de los elementos interferentes en la matriz de la muestra:
 - El primer nivel es en ausencia de los elementos interferentes presentes en el sedimento seleccionado, empleando la disolución Cd/HCl en 7 % de HCl.
 - El segundo nivel de concentración es en base a los niveles de concentración de los elementos interferentes presentes en el sedimento, considerando una dilución de 0.15 g a 10 mL.
 - El tercer nivel de concentración es del orden de tres veces la concentración de los elementos interferentes presentes en el sedimento seleccionado, usando la muestra de sedimento con la dilución 0.15 g a 3 mL.

- Parámetros de elución de interferencias

Para la elución de interferencias se evaluó el tipo y concentración de eluyente y el volumen:

- Naturaleza del eluyente: se experimentó con dos tipos diferentes de disoluciones ácidas y en diferentes concentraciones,
 - a) 0.1 a 1 % de HCl
 - b) 0.5 a 2.5 % de HNO₃
- Volumen del eluyente: se experimentó con diferentes volúmenes de las disoluciones ácidas mostradas en el punto anterior:
 - a) 10 a 20 mL de las disoluciones de HCl
 - b) 10 a 20 mL de las disoluciones de HNO₃

- Parámetros de elución del Cd

En la elución del Cd se evaluó el eluyente y el volumen:

- Naturaleza del eluyente: se experimentó con dos tipos diferentes de concentraciones de la disolución ácida de HNO₃,
 - a) 1 % de HNO₃
 - b) 2.5 % de HNO₃
- Volumen del eluyente: se experimentó con diferentes volúmenes de las disoluciones ácidas mostradas en el punto anterior:
 - a) 10 a 15 mL

- Limpieza de la resina

La limpieza de la resina se realizó empleando 25 mL de una disolución de 2.5 % de HNO₃, para asegurar la ausencia de residuos en la resina de los elementos químicos presentes en la muestra.

- Medición de fracciones, estimación de recobro y selección de parámetros óptimos

- El Cd fue medido, así como también los elementos interferentes en cada una de las fracciones recolectadas para cada experimento de optimización, empleando ICP-

SFMS. Los elementos que son interferencias espectrales de los isótopos de Cd, durante su medición empleando ICP-SFMS, que fueron analizados durante el desarrollo del método de separación son: el Mo, Nb y Zr debido a que forman interferencias poliatómicas durante el proceso de ionización de la muestra en el plasma, el Sn por ser interferencia isobárica, así como los metales alcalinos (K, Na, Ca y Mg) y los elementos que producen interferencia durante el proceso de atomización en el plasma por su alto contenido en el sedimento: Pb, Cr, Al y Fe.

- Se estimó el recobro para el Cd y para cada elemento presente en las mezclas de disoluciones sintéticas en cada una de las fracciones de acuerdo a lo descrito en la recomendación de la IUPAC (Burns, 2002), para cada uno de los experimentos de separación. Se realizaron gráficos de fracciones contra recobro para cada elemento.
- Se realizó la selección de los parámetros óptimos, a partir de la estimación del recobro de los isótopos de Cd, de la separación óptima de los elementos interferentes de los isótopos del Cd.

5.4 Aplicación del método de separación de CI para la separación de los isótopos del cadmio en sedimento marino

Se aplicaron los parámetros de optimización seleccionados en la separación de los isótopos de Cd en la disolución sintética, a la muestra de sedimento y al material de referencia SRM 2702 Inorganics in Marine Sediment, que se digirió previamente en microondas y se aforo en solución al 7 % de HCl.

Para este experimento, se realizó la digestión de la muestra del sedimento marino, empleando la metodología de digestión ácida con evaporación de la muestra en sistema cerrado, empleando un sistema de digestión con microondas. El proceso a seguir se indica en el diagrama de la figura 5.4 y se describe a continuación.

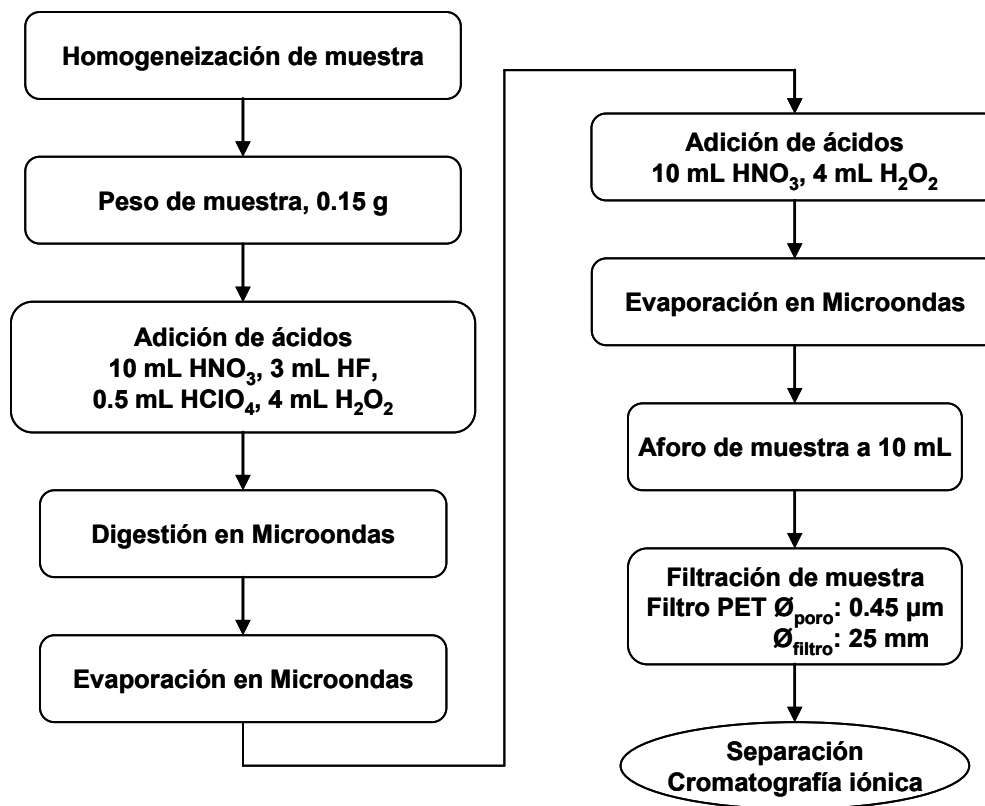


Figura 5.4 Diagrama del procedimiento de digestión ácida de la muestra de sedimento marino.

5.4.1 Digestión ácida en microondas

Antes de realizar la toma de muestra, el sedimento se homogenizó en la botella, agitándola y girándola, con movimientos suaves. Se pesaron 0.15 g de muestra y se realizó una digestión ácida en sistema cerrado empleando un horno de digestión por microondas en dos etapas. Se emplearon reactivos de alta pureza: 10 mL HNO₃, 3 mL HF, 0.5 mL HClO₄ y 4 mL de H₂O₂.

Una vez digerida la muestra, empleando el mismo sistema de microondas se aplicó una etapa de evaporación a eliminar los ácidos a un volumen aproximado de 0.5 mL, posteriormente se llevó la muestra a una segunda etapa de digestión, adicionando 10 mL HNO₃ y 4 mL de H₂O₂, finalmente se aplicó una etapa de evaporación de ácidos a

sequedad. La muestra se aforó a un volumen de 10 mL de 7 % de HCl. Posteriormente la muestra fue filtrada, empleando un filtro PET (polietileno-tereftalato) de 25 mm de diámetro con un poro de 0.45 μm , para evitar la presencia de partículas no disueltas, provenientes de óxidos de metales refractarios insolubles.

5.4.2 Separación de Cd en la muestra de sedimento marino

La muestra filtrada se trabajó con el método de separación que fue optimizado con la disolución sintética, recolectándose fracciones de 4 mL. Posteriormente se realizó la medición de cada uno de los elementos en todas las fracciones recolectadas, empleando ICP-SFMS. Se estimó el recobro de cada uno de los elementos para cada fracción recolectada. Los resultados se analizaron y se compararon con los resultados obtenidos de la separación de Cd aplicada a la disolución sintética.

5.5 Evaluación de la exactitud del método de medición y del recobro del método de separación

5.5.1 Evaluación de la exactitud del método de medición

Para la evaluación de la exactitud del método de medición de Cd con dilución isotópica (DI) e ICP-SFMS, se realizó la cuantificación de Cd en la muestra de sedimento marino, empleando el método optimizado de separación de cromatografía de intercambio iónico con dilución isotópica e ICP-SFMS.

Se prepararon tres pares de mezclas: tres muestras de 0.15 g de sedimento marino y tres muestras de una disolución de referencia de Cd pura, posteriormente se les adicionó una cantidad conocida del isótopo de referencia, enriquecido en ^{111}Cd , a obtener aproximadamente las relaciones isotópicas (en términos de señal instrumental) mostradas en el cuadro 5.2.

Cuadro 5.2 Valores aproximados de preparación de relaciones isotópicas en las mezclas, muestra R_{bx} y en la disolución de Cd puro R_{by} .

Relación isotópica	$^{111}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$	$^{111}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$	$^{111}\text{Cd}/^{113}\text{Cd}$	$^{111}\text{Cd}/^{114}\text{Cd}$
R_{bx} y R_{bz}	2	1	2	1

Las muestras y disoluciones de referencia de Cd puro se prepararon aplicando el método de digestión descrito en 5.4.1, posteriormente se les aplicó el método de separación de cromatografía de intercambio iónico optimizado; de las fracciones obtenidas se seleccionó la fracción que contiene el Cd y se realizó la medición de las relaciones isotópicas mostradas en el cuadro 5.2 empleando el ICP-SFMS.

La determinación de Cd en $\mu\text{mol/kg}$ se realizó empleando la ecuación 11 (ver sección 3.2).

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

El valor la disolución espectrométrica representada por $k_{(Cd,z)}$, se encontraba en términos de la magnitud fracción de masa $w_{(Cd,z)}$, por lo que la determinación de Cd se obtuvo sustituyendo la siguiente expresión en la ecuación 11 $k_{(Cd,z)} = \frac{w_{(Cd,z)}}{M_{(Cd)}}$ y se obtuvo la siguiente ecuación, que incluye la masa molar del Cd ($M_{(Cd)}$) como a continuación se presenta.

$$k_{(Cd,x)} = \frac{w_{(Cd,z)}}{M_{(Cd)}} * \left(\frac{m_z m_{yx}}{m_{yz} m_x} \right) * \left[\frac{R_y - R_{bx}}{R_{bx} - R_x} \right] * \left[\frac{R_{bz} - R_z}{R_y - R_{bz}} \right] \quad [\text{Ec. 21}]$$

La ecuación 21, expresada en fracción de masa queda en términos de la ecuación 22

$$w_{(Cd,x)} = w_{(Cd,z)} * \left(\frac{m_z m_{yx}}{m_{yz} m_x} \right) * \left[\frac{R_y - R_{bx}}{R_{bx} - R_x} \right] * \left[\frac{R_{bz} - R_z}{R_y - R_{bz}} \right] \quad [\text{Ec. 22}]$$

Todos los valores de las masas fueron medidos en una balanza analítica, por lo que se obtuvieron en valor de masa convencional, para convertirlos en valores de masa real se corrigieron por empuje del aire, empleando el factor de corrección de empuje del aire de la ecuación 23, como lo describe el documento emitido por OIML D 28 (2004).

$$b_i = \frac{m_i}{m_c} = \frac{\left(1 - \frac{\rho_o}{\rho_c}\right)}{\left(1 - \frac{\rho_o}{\rho_i}\right)} \quad [\text{Ec. 23}]$$

Donde,

- b_i factor de corrección por empuje del aire, 1
- m_i masa real de la muestra, g
- m_c masa convencional de la muestra, g
- ρ_o densidad del aire 1.2 kg/m³, a 20 °C, kg/L
- ρ_i densidad de la muestra, kg/L
- ρ_c densidad de la pesa patrón, kg/L

5.5.2 Estimación de recobro del método de separación de Cd en un sedimento marino

El análisis de recobro de Cd y de los elementos interferentes para el método de separación de CI, se realizó para cada una de las fracciones obtenidas durante el desarrollo del método a través de:

- a) La estimación del recobro de los analitos R_A , que se realizó de acuerdo a lo descrito en la recomendación de la IUPAC (Burns, 2002), empleando la siguiente ecuación.

$$R_A = \frac{Q_{A(yield)}}{Q_{A(orig)}} \quad [\text{Ec. 24}]$$

donde,

$Q_{A(orig)}$: valor de la magnitud original del elemento Ei en la muestra (Tabla 5.1)
 $Q_{A(yield)}$: valor de la magnitud recobrada del elemento Ei (en la fracción n)

- b) La realización de gráficos de recobro, en el eje de las ordenadas el valor de recobro para cada elemento medido en cada una de las fracciones y en el eje de las abscisas, las fracciones obtenidas recolectadas.

5.6 Estimación de incertidumbre del valor medido de Cd en un sedimento marino

La estimación de la incertidumbre asociada al valor de medición de Cd en sedimento marino, empleando el método de separación de cromatografía de intercambio iónico con dilución isotópica y plasma inductivamente acoplado a espectrometría de masas con sector magnético (CI-DI-ICPSFMS), se realizó de acuerdo a la Guía de Expresión de Incertidumbre en Mediciones, publicada por la ISO (ISO, 1995) y a lo descrito en la Guía de Cuantificación de Incertidumbre en Mediciones Analíticas publicada por EURACHEM-CITAC (2000), como a continuación se describe:

- a) Se estableció el modelo matemático para la determinación del Cd en sedimento marino, empleando IC-DI-ICP-SFMS en base a la ecuación 21.
- b) Se definieron y organizaron las magnitudes de influencia, auxiliándose de la elaboración del diagrama Causa-Efecto (Diagrama de Ishikawa).

- c) Se estimó la incertidumbre estándar de cada una de las magnitudes de influencia identificadas mediante el diagrama Causa-Efecto.
- d) Se estimó la mejor estimación del mensurando, en fracción de masa de Cd en sedimento marino en fracción de masa mg/kg o $\mu\text{g/g}$.
- e) Se combinaron las contribuciones a la incertidumbre del mensurando $w_{(Cd,x)}$, empleando el método numérico aproximado de diferenciación, incluyendo la incertidumbre debida a la correlación entre las magnitudes: R_x y R_z , de acuerdo a lo descrito por Ellison (2005), en base a la Ley de propagación de errores (Ec. 12).

La contribución de incertidumbre debida a la correlación se estima cuando existen parámetros que se correlacionan y cada uno de ellos con su efecto sistemático y su incertidumbre, se afectan recíprocamente.

Ellison propone para una función y con incertidumbre $u(y)$, que involucra dos magnitudes que se correlacionan, p y q , caracterizados a través de combinar incertidumbres estándar $u_c(p)$, $u_c(q)$, que se calculan de una incertidumbre estándar $u(c)$, que representa la contribución que introduce el efecto común c , independiente de la incertidumbre u_p y u_q .



La separación de la contribución de incertidumbre, es equivalente a factorizar p y q en términos independientes p' y c , q' y c respectivamente.

Así, se tiene la función y

$$y = y(p, q) \quad u(y)$$

donde,

$u_c(p) \quad u_c(q)$ Efecto común $\Rightarrow u(c)$
 e incertidumbres independientes u_p y u_q

$u(p) \Rightarrow u(p'), u(c)$ 
Correlación
 $u(q) \Rightarrow u(q'), u(c)$ 

Así, para $r(p, q) = \frac{u(p, q)}{u_c(p) \cdot u_c(q)}$ donde el parámetro c es combinado de manera multiplicativa,

$$p = p' \cdot c, \quad q = q' \cdot c$$

$$r(p, q) = \frac{\left(\frac{u(c)}{c}\right)^2}{\frac{u_c(p)}{p} \cdot \frac{u_c(q)}{q}} \quad [\text{Ec. 25}]$$

Sustituyendo las magnitudes correlacionadas: R_x y R_z

$$r(R_x, R_z) = \frac{u(R_x, R_z)}{u(R_x) \cdot u(R_z)} \longrightarrow r(R_x, R_z) = \frac{\left(\frac{u(R_x)}{R_x}\right)^2}{\left(\frac{u_c(R_x)}{R_x}\right) \cdot \left(\frac{u_c(R_z)}{R_z}\right)} \quad [\text{Ec. 26}]$$

Empleando la ecuación 26, en el último término de la ecuación 18 $[r(x_i, y_i)]$, se estimó la contribución de incertidumbre debida al efecto de corrección entre las magnitudes R_x y R_z .

- f) Se determinó la incertidumbre expandida con un intervalo que abarca el valor del mensurando con el 95 % de nivel de confianza, empleando un factor de cobertura de $k = 2$, empleando la ecuación 20 (sección 3.7), $U = u_c * k$.
- g) Se determinó el resultado de medición de Cd con su incertidumbre asociada.
- h) Se realizó el informe de incertidumbre de la medición de $w_{(Cd,x)}$ en sedimento marino, indicando el tipo y distribución de incertidumbre.

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Preparación de una disolución sintética elemental de sedimento marino

Se revisaron datos de composición química de cuatro materiales de referencia certificados (MRC) de sedimento:

- sedimento marino
- sedimento de canal
- y dos sedimentos de estuario

En el cuadro 6.1 se muestra la información de la composición química de los elementos certificados, también para algunos elementos se muestra la composición química de referencia y para otros elementos composición química de información, de acuerdo a las definiciones emitidas por la publicación especial del NIST 260-136 (2000).

Cuadro 6.1 Sedimentos revisados en composición química certificada, las celdas sombreadas muestran las principales interferencias de los isótopos de Cd.

Elemento	SRM 2702 Marino	MRC Canal	MRC Estuario	SRM 1646a Estuario
%				
Al	8.4			2.297
Ca	0.343*			0.519
Fe	9.7	25.4		2.008
K	2.1			0.864
Na	0.681			0.741
P	0.155			0.027
Ti	0.884			0.456
mg/kg				
As	45.3	20.9		6.23
Ba	397			210**
Cd	0.817	2.6	0.608	0.148
Ce	123			34**
Co	27.8			5**
Cr	352	57.3		40.9
Cu	117.7*	47.2		10.01
Hg	0.447	0.698		
La	73.5			17**
Mn	1757			234.5
Mo	10.8*			1.8**
Nb	63*			
Ni	75.4	26.1		23**
Pb	133	87.3	35.2	11.7
Rb	128			38**
Sb	5.6			0.3**
Se	0.193			4.95*
Sc	25.9			5**
Sr	120			68**
Sn	31.6*			1.0*
Th	20.5			5.8**
Tl	0.827			<0.5**
U	10.4**	1.6		2**
V	358			44.84
Zn	485	0.324		48.9
Zr	342***			

* Valor de Referencia
 ** Valor de Información
 *** Valor Medido

De esta revisión se seleccionó el sedimento marino, correspondiente a un Material de Referencia Certificado (MRC), SRM 2702 Inorganics in Marine Sediment, por contener los elementos que interfieren a los isótopos de Cd en contenidos químicos significativos, como el Cr, Mo, Nb, Pb, Sn y Zr, de acuerdo a lo mostrado en el cuadro 9.1 del Anexo IX.

A partir de este material, se seleccionaron los elementos químicos que fueron identificados como interferencias espectrales para los isótopos de Cd. En los sedimentos existen elementos que por su alto contenido interfieren durante el proceso de atomización en el plasma, por lo que estos elementos fueron considerados en la preparación de la disolución sintética: alcalinotérreos K, Mg, Na, Ca, así como también elementos de transición como Al y Fe.

Los elementos como el Zn, Se y As por encontrarse en muy bajas concentraciones no son interferencias importantes y para el caso de Ru, In y Ge son elementos que no se encuentran presentes en el sedimento, por lo que estos elementos no se consideraron en la preparación de la disolución sintética. La disolución sintética fue preparada empleando disoluciones monoelementales materiales de referencia certificados y fue aforada empleando 7 % de HCl. En el cuadro 6.2 se muestran los elementos con su composición química, que fueron seleccionados para la preparación de muestras sintéticas de sedimento marino. Adicionalmente la humedad (w_{dry}) medida del sedimento marino fue de (0.03074 ± 0.00017) g/g.

Cuadro 6.2 Elementos seleccionados para el desarrollo de la metodología de separación y sus valores certificados del sedimento marino SRM 2702.

Elemento	valor	unidades
Al	8.41	%
Ca	0.343	%
Fe	9.71	%
K	2.054	%
Mg	0.99	%
Na	0.681	%
Cd	0.817	mg/kg
Cr	352	mg/kg
Mo	10.8	mg/kg
Nb	63	mg/kg
Pb	133	mg/kg
Sn	31.6	mg/kg
Zr	342	mg/kg

En el cuadro 6.3 se muestran las disoluciones sintéticas con su composición química, que fueron preparadas asumiendo que la muestra de sedimento es preparada pesando 0.15 g y que posteriormente es aforada a 10 g.

Cuadro 6.3 Contenidos de los elementos en las disoluciones sintéticas preparadas en fracción de masa (mg/kg).

	Mix 1 7% HCl	Mix 2 7% HCl	Mix 3 7% HCl + 3% HClO ₄	Cd/HCl 7% HCl	Cd/HClO₄ 7% HCl + 0.5% HClO ₄
Al	1186	1211	1158	-	-
Fe	1507	1502	1437	-	-
K	296	300	287	-	-
Mg	146	151	144	-	-
Na	99	102	98	-	-
Ca	50	50	48	-	-
Cr	4.93	5.28	5.05	-	-
Zr	5.28	5.32	5.09	-	-
Pb	1.81	2.04	1.95	-	-
Nb	1.06	1.04	1.00	-	-
Sn	0.506	0.511	0.489	-	-
Mo	0.185	0.200	0.191	-	-
Cd	0.101	0.010	0.010	0.014	0.014

6.2 Identificación experimental de las interferencias espectrales de los isótopos de Cd

Empleando como calibrante la disolución sintética identificada como Mix 1 con valores conocidos de cada uno de los elementos, se midió el Cd en la muestra de sedimento marino SRM 2702 en disolución (0.15 g de muestra en 10 g de HCl al 7 %), la finalidad fue identificar las interferencias espectrales de los isótopos de Cd usando la técnica de ICP-SFMS (ver cuadro 6.4 y para mayor detalle ver el cuadro 9.1 en Anexo IX) y evaluar su contribución al sesgo obtenido en los isótopos de Cd (ver cuadro 6.5).

Cuadro 6.4 Interferencias de los isótopos de Cd provenientes de los elementos Mo, Nb, Zr y Sn.

^{110}Cd	^{111}Cd	^{112}Cd	^{113}Cd	^{114}Cd
$^{94}\text{Mo}^{16}\text{O}$	$^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}$	$^{96}\text{Mo}^{16}\text{O}$	$^{97}\text{Mo}^{16}\text{O}$	$^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}$
$^{94}\text{Zr}^{16}\text{O}$	$^{93}\text{Nb}^{18}\text{O}$	$^{96}\text{Zr}^{16}\text{O}$	$^{95}\text{Mo}^{18}\text{O}$	^{114}Sn
$^{92}\text{Zr}^{16}\text{O}$		$^{94}\text{Mo}^{18}\text{O}$		$^{96}\text{Mo}^{18}\text{O}$
$^{93}\text{Nb}^{17}\text{O}$		^{112}Sn		
$^{92}\text{Mo}^{18}\text{O}$		$^{94}\text{Zr}^{18}\text{O}$		
		$^{97}\text{Mo}^{15}\text{N}$		
		$^{98}\text{Mo}^{14}\text{N}$		
		$^{97}\text{Mo}^{14}\text{N}^1\text{H}$		
		$^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}^1\text{H}$		
		$^{93}\text{Nb}^{18}\text{O}^1\text{H}$		

En el cuadro 6.5, donde se muestra que durante la medición de los isótopos de Cd en el sedimento marino SRM 2702 en disolución, empleando ICP-SFMS, que la presencia de los elementos Sn, Mo, Nb y Zr contribuyen como interferencias a los isótopos de Cd con un sesgo positivo desde un 21 % hasta un 76 %.

Cuadro 6.5 Contribución de las interferencias de Sn, Mo, Nb y Zr en la medición de los isótopos de Cd.

Isótopo	Valor $w_{(cd, x)^*}$ (mg/kg)	Valor medido, $w_{(cd, x)^*}$ (mg/kg)	Sesgo (%)
^{110}Cd	0.0015	0.0027	+ 76 %
^{111}Cd	0.0016	0.0025	+ 60 %
^{112}Cd	0.0030	0.0043	+ 46 %
^{113}Cd	0.0015	0.0023	+ 52 %
^{114}Cd	0.0035	0.0044	+ 21 %

* (Cvitaš, 1996)

En el cuadro 6.6, se muestra el recobro y la contribución estimada en mg/kg (y en porcentaje) de los elementos interferentes Zr, Nb, Mo y de la interferencia isobárica del Sn, al sesgo de los isótopos de Cd en la muestra de sedimento marino SRM 2702 en disolución empleando ICP-SFMS. La contribución fue estimada a partir de la diferencia del contenido total del elemento en la disolución Mix 1, a la suma total de los recobros del elemento de cada fracción recolectada.

Cuadro 6.6 Contribución estimada de las interferencias moleculares de Zr, Nb, Mo y de la interferencia isobárica del Sn en los isótopos de Cd.

Isótopo	% Recobro (R_A)	Contribución de interferencias	
		%	mg/kg
^{90}Zr	73	27	1.4094
^{93}Nb	74	26	0.2734
^{98}Mo	95	5	0.0087
^{120}Sn	69	31	0.1584

6.3 Resultados de la optimización de los parámetros de separación de Cd, empleando cromatografía de intercambio iónico.

Las condiciones experimentales en la optimización de los parámetros de separación de Cd se presentan en el Anexo IX, cuadro 9.4. Los experimentos son identificados con las claves de las muestras Mix 1, Mix 2 y Mix 3, seguidos de las letras del abecedario, que representan la cantidad de experimentos realizados con cada muestra.

La evaluación de los resultados experimentales, durante el proceso de optimización se realizó a través de mediciones analíticas, empleando la técnica de ICP-SFMS. Cada uno de los resultados se presenta en gráficos, que muestran los recobros (eje de las ordenadas) de cada uno de los elementos en cada una de las fracciones colectadas (eje de las abscisas).

Los resultados analíticos fueron obtenidos con mediciones semicuantitativas, por lo que la estimación realizada de las recuperaciones tiene una variación del 20 % aproximadamente (con base al desempeño observado del instrumento ICP-SFMS); adicionalmente las mediciones realizadas en las primeras fracciones recolectadas no cuentan con la corrección de interferencias, debido a que esta no puede ser realizada de manera exacta por las diversas interferencias presentes que contribuyen en una proporción diferente y no conocida. Sin embargo debido a que todos los resultados se realizan en las mismas condiciones, se han obtenido resultados confiables que permitieron realizar una buena comparación entre todos los experimentos.

6.3.1 Resultados de acondicionamiento de la resina.

En el cuadro 6.7 se presentan las condiciones empleadas para la optimización del acondicionamiento de la resina en las dos formas químicas del contraión: NO_3^- y Cl^- , empleando la disolución sintética Mix 1.

Cuadro 6.7 Condiciones experimentales empleadas, con la disolución sintética Mix 1, en la optimización del acondicionamiento de la resina.

Experimento	Cd (mg/kg)	Matriz	Resina		Elución alcalinos	Elución Pb, Mo, Sn	Elución Cd	Fracción donde se eluye el Cd
			n/u	Forma				
Mix1a	0.1	7 % HCl	nueva	NO_3^-	2.5 % HCl	0.25 % HCl	2.5 % HNO_3	7
Mix1b	0.1	7 % HCl	usada	Cl^-	2.5 % HCl	0.25 % HCl	2.5 % HNO_3	8

Los resultados del acondicionamiento de la resina en la forma química del contraión de NO_3^- , empleando HNO_3 al 2.5 % y la disolución sintética Mix 1, se muestran en las siguientes figuras 6.1 y 6.2. En la figura 6.1 se muestra el recobro para Na, Mg, K, Ca, Al, Fe, Cr y Pb para cada fracción colectada; en la figura 6.2 se muestra el recobro para Zr, Nb, Mo, Sn, ^{111}Cd y ^{113}Cd para cada fracción colectada.

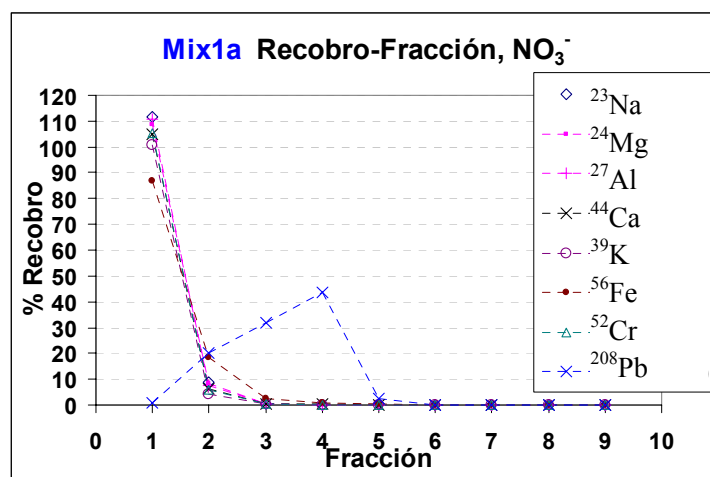


Figura 6.1 Experimento Mix1a, muestra la elución de los elementos interferentes por fracción.

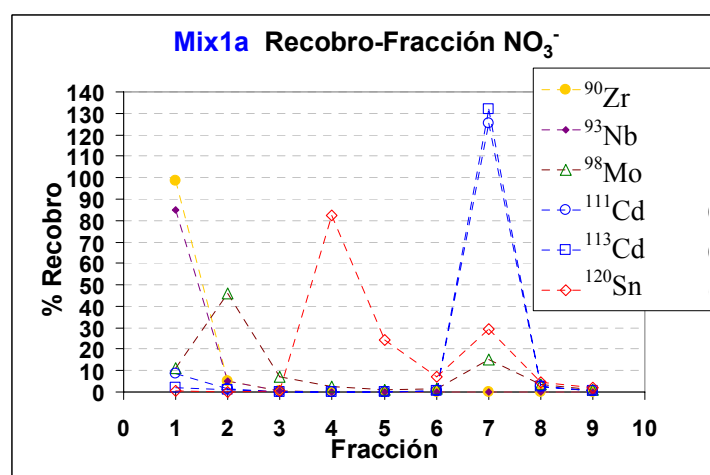


Figura 6.2 Experimento Mix1a, muestra la elución de los interferentes por fracción Zr, Nb, Mo, Sn y ^{111}Cd , ^{113}Cd .

Los resultados del acondicionamiento de la resina en la forma química del contraión de Cl^- , empleando HCl al 7 % y la disolución sintética Mix 1, se muestran en las figuras 6.3 y 6.4. En la figura 6.3 se muestra el recobro para Na, Mg, K, Ca, Al, Fe, Cr y Pb para cada fracción colectada; en la figura 6.4 se muestra el recobro para Zr, Nb, Mo, Sn, ^{111}Cd y ^{113}Cd para cada fracción colectada.

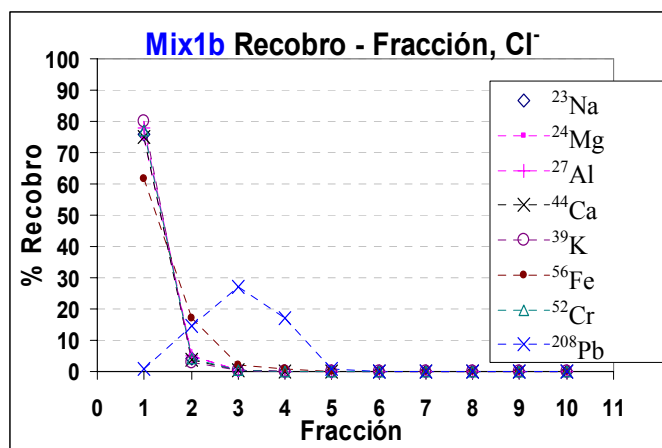


Figura 6.3 Experimento Mix1b, muestra la elución de Na, Mg, K, Ca, Al, Fe, Cr y Pb para cada fracción.

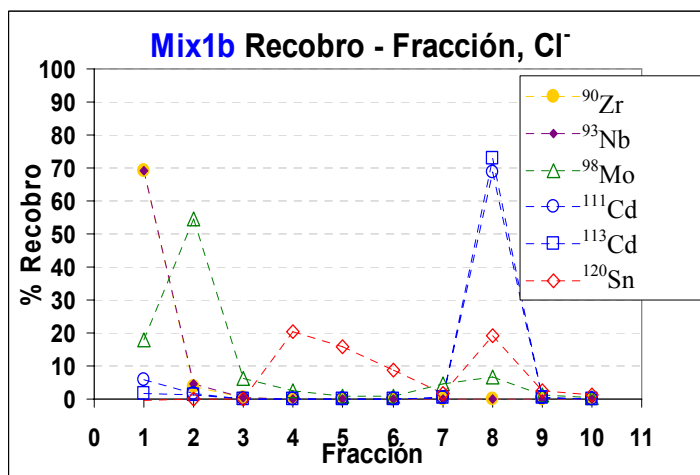


Figura 6.4 Experimento Mix1b, muestra la elución para Zr, Nb, Mo, Sn, ^{111}Cd y ^{113}Cd para cada fracción.

El cuadro 6.8 muestra el resultado de la evaluación del acondicionamiento de la resina empleando dos formas químicas: como NO_3^- y como Cl^- ; en términos de las señales instrumentales obtenidas al medir la disolución Mix 1 en el ICP-SFMS, donde se obtuvo una estimación de la señal instrumental (I en cps) para los isóbaros 112 y 114 de Cd y Sn, así como el porcentaje de la relación de las intensidades $I_{(\text{Sn})}/I_{(\text{Cd})}$, para los isóbaros 112 y 114 correspondientes al Cd y al Sn.

Cuadro 6.8 Resultados de la evaluación de acondicionamiento de la resina como NO_3^- y Cl^- , empleando la disolución Mix 1.

	Mix1a, NO_3^-		Mix1b, Cl^-		
Isótopo	112	114	Isótopo	112	114
$I_{(\text{Cd})}$ (cps)	12729	14821	$I_{(\text{Cd})}$ (cps)	11237	13326
$I_{(\text{Sn})}$ (cps)	890	606	$I_{(\text{Sn})}$ (cps)	942	641
$I_{(\text{Sn})}/I_{(\text{Cd})}$ (%)	7	4	$I_{(\text{Sn})}/I_{(\text{Cd})}$ (%)	8	5

Discusión de los resultados del acondicionamiento de la resina:

- Las figuras 6.1 y 6.3, muestran que los elementos alcalinos y Al, Fe, Cr y Pb son separados satisfactoriamente en ambas condiciones de la resina. Debido a la satisfactoria separación de estos elementos en las primeras fracciones; se fijaron las condiciones iniciales de elución y ya no se continuó con la evaluación analítica en separación de los mismos.
- En las figuras 6.2 y 6.4 se muestra que el Mo, Sn son eluidos parcialmente en las fracciones 2 y 4 respectivamente, y vuelven a ser eluidos en la fracción donde el Cd se eluye en contenidos bajos, pero significativos en conjunto con trazas de Nb y Zr que son significativas para los isótopos de Cd:
 - Para la resina acondicionada con el contraión NO_3^- en la fracción 7.
 - Para la resina acondicionada con el contraión Cl^- en la fracción 8.

La diferencia entre los resultados experimentales del uso de la forma aniónica de la resina no es significativa, con respecto al porcentaje de la relación de señal instrumental $I_{\text{Sn}}/I_{\text{Cd}}$, como se muestra en el cuadro 6.8 y también con respecto a la señal I del Nb y Zr presente durante la elución del Cd (Figuras 6.2 y 6.4). Debido a que es importante tener el Cd en forma de complejo cloruro (disolución de HCl), los siguientes experimentos se continuaron empleando el acondicionamiento de la columna en forma de Cl^- y se continuó la evaluación de la separación de los isótopos de Cd de los elementos interferentes Mo, Nb, Zr y Sn.

6.3.2 Resultados de optimización de parámetros de separación de Cd

- Resultados empleando la disolución sintética Mix 1 con 0.1 mg/L de Cd.

En el cuadro 6.9 se presentan las condiciones empleadas durante la optimización de los parámetros de separación del Cd, empleando la disolución sintética Mix 1 con un contenido de 0.1 mg/kg de Cd.

En este cuadro se muestran los contenidos variables de los ácidos empleados para la elución de los elementos interferentes de Cd, con la finalidad de optimizar la separación del mismo. Para el experimento Mix1f, se empleó una mezcla diferente de ácidos, con la finalidad de evaluar la mejora de la separación del Cd del Sn, de acuerdo a la metodología empleada por K. Murphy et. al 2000.

Cuadro 6.9 Condiciones experimentales empleadas en la optimización de los parámetros de separación de interferencias de los isótopos del Cd, usando la disolución Mix 1.

ID	Cd mg/kg	Matriz	Resina		Elución alcalinos, Al, Fe, Cr	Elución Pb, Mo, Sn		Elución Cd	Fracción donde se eluye el Cd
			n/u	Forma					
Mix1c	0.1	7 % HCl	usada	Cl ⁻	2.5 % HCl	0.1 % HCl		2.5 % HNO ₃	7
Mix1d	0.1	7 % HCl	usada	Cl ⁻	2.5 % HCl	0.25 % HCl	0.25 % HCl	2.5 % HNO ₃	10
Mix1e	0.1	7 % HCl	usada	Cl ⁻	2.5 % HCl	0.1 % HCl	0.1 % HCl	2.5 % HNO ₃	10
Mix1f	0.1	7 % HCl	usada	Cl ⁻	12.4 % HCl + 13.3 % HF	0.1 % HCl		2.5 % HNO ₃	7

Los resultados de los experimentos de optimización Mix1c al Mix1f para la separación de los isótopos de Cd (cuadro 6.9), se presentan en las figuras 6.5 a 6.9, donde se observan los recobros de los elementos correspondientes a los elementos considerados como interferencias espectrales y de los isótopos del Cd, para cada una de las fracciones obtenidas durante el proceso de separación.

En la figura 6.5 el experimento Mix1c presenta, con respecto a los anteriores experimentos (Mix1a y Mix1b), una reducción de la interferencia del Mo de 20 a 1.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$, sin embargo el Sn está presente en un contenido similar.

La figura 6.6 muestra el siguiente experimento Mix1d, donde se obtuvo una disminución de la interferencia del Zr de 3 a 2.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$, el Mo y el Sn presentan un contenido similar al experimento Mix1c.

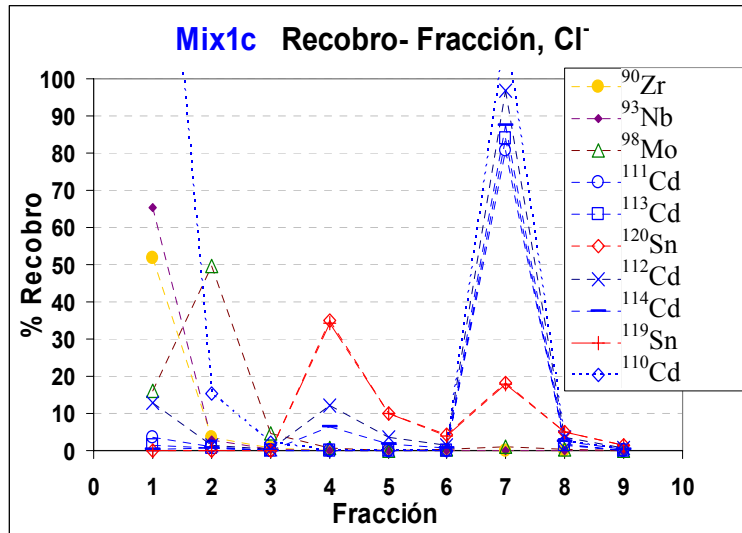


Figura 6.5 Gráfica del experimento Mix1c.

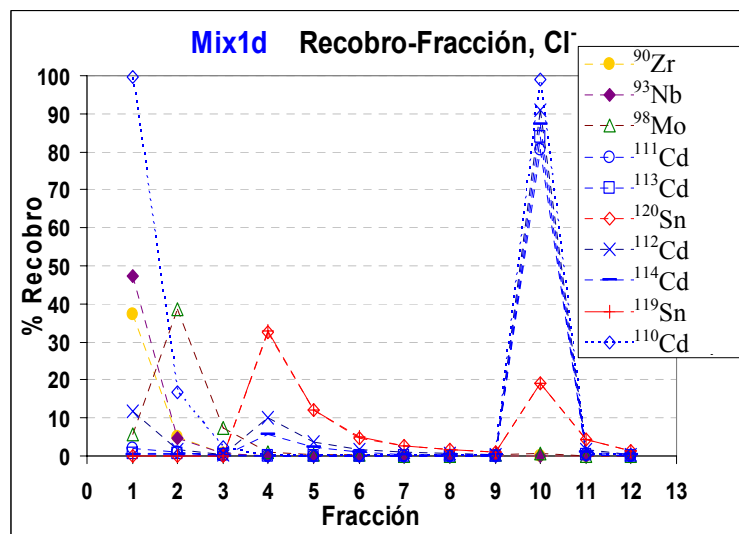


Figura 6.6 Gráfica del experimento Mix1d.

En la figura 6.7 se muestra el resultado del experimento Mix1e con una ligera disminución de la presencia del Sn de 0.1 a 0.08 mg/kg, durante la elución del Cd en la fracción 10.

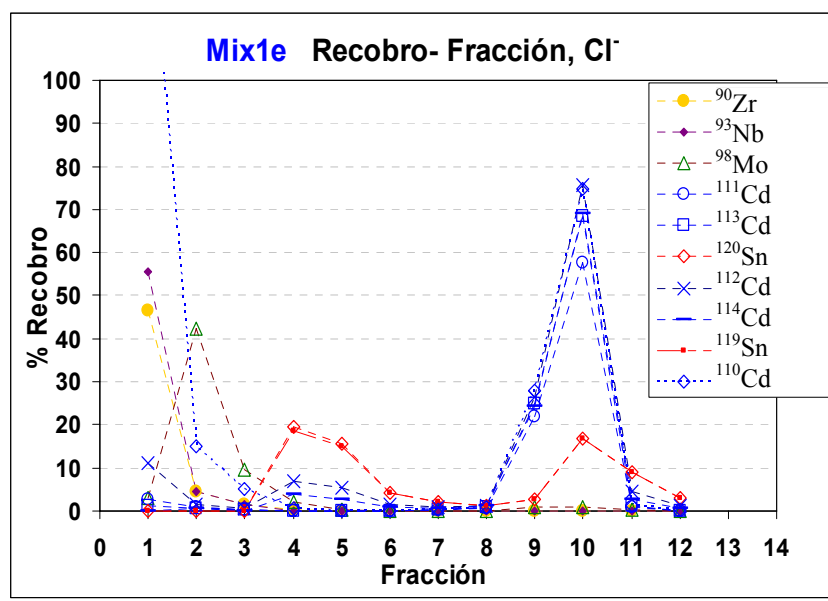


Figura 6.7 Gráfica del experimento Mix1e.

Los experimentos de Mix1c a Mix1e permitieron minimizar las interferencias del Mo, Zr y el Sn, con el uso de 20 mL de una disolución de 0.25 % de HCl durante la etapa de elución de interferencias de Mo, Sn y Zr.

En el experimento Mix 1f, se aplicó una mezcla de 12.4 % de HCl + 13.3 % de HF durante la etapa de elución de los elementos alcalinos, Al, Fe y Cr (en fracciones 1 a 4), con la finalidad de evaluar la posible elución en estas fracciones del Sn y minimizar su presencia durante la etapa de elución del Cd, sin embargo en las figuras 6.8 y 6.9 se observa que hay deficiencia de separación del Cd del Nb, Zr, Sn y Mo, por las recuperaciones mostradas en la gráfica 6.8 y las señales en cps del instrumento del Sn, Nb, Zr y Mo, las cuales se incrementaron notablemente en la fracción 7 donde se eluye el Cd, que ocasiona la interferencia de todos los isótopos de Cd.

Adicionalmente la presencia de HF utilizado no permitió medir las fracciones 1 a 4 de muestra en el ICP-MS, debido a que el nebulizador de sistema de introducción de muestra puede degradarse.

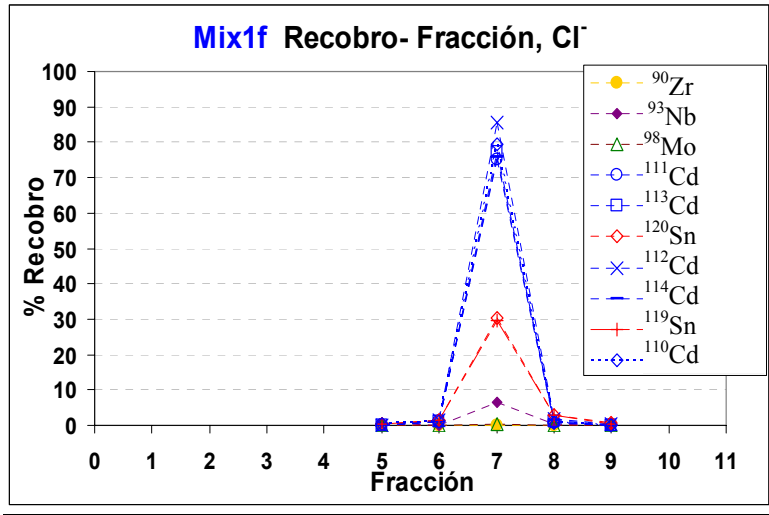


Figura 6.8 Gráfica del experimento Mix1f, con uso de HF en la elución de los interferentes.

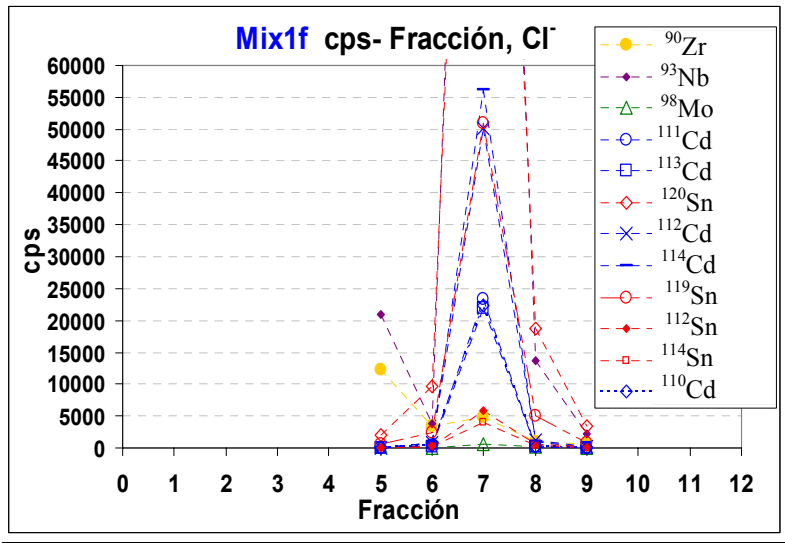


Figura 6.9 Experimento Mix1f, en términos de la señal del instrumento (cps).

En la figura 6.10 se muestra un resumen de los experimentos Mix1a hasta Mix1f, con la relación de las señales de I_{Sn}/I_{Cd} para cada uno de los experimentos, donde se observa que para los experimentos Mix1c y Mix1d se obtuvo la relación más baja.

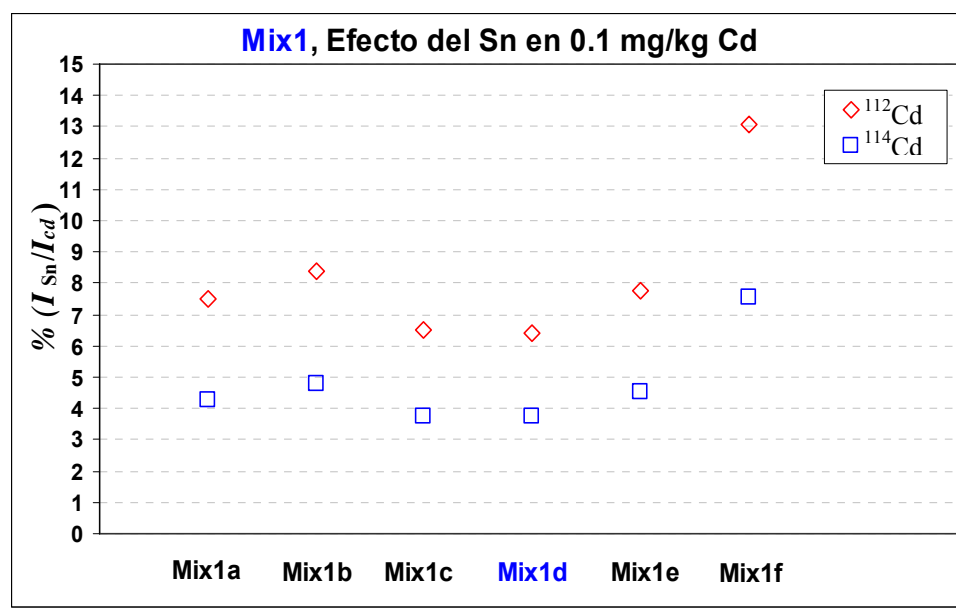


Figura 6.10 Resumen de los experimentos Mix1c y Mix1d, en términos de la relación de señales I_{Sn}/I_{Cd} .

En la figura 6.11 se presenta un resumen gráfico de los experimentos Mix1a a Mix1f, que muestra los contenidos de los elementos interferentes en la fracción donde se eluye el Cd con un recobro máximo, los mínimos niveles de Sn se obtuvieron en los experimentos Mix1b a Mix1e y en la figura 6.12 se puede observar para la misma gráfica de la figura 6.11, con una escala amplificadas, que los niveles más bajos de Mo, Nb y Zr se obtuvieron para los experimentos Mix1d y Mix1e.

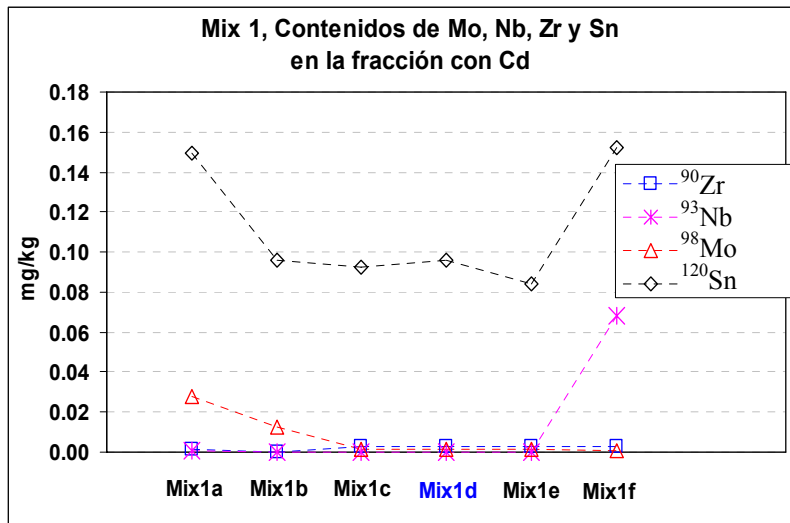


Figura 6.11 Contenido de elementos interferentes en la fracción de elución del Cd, para los experimentos Mix 1a a Mix 1f.

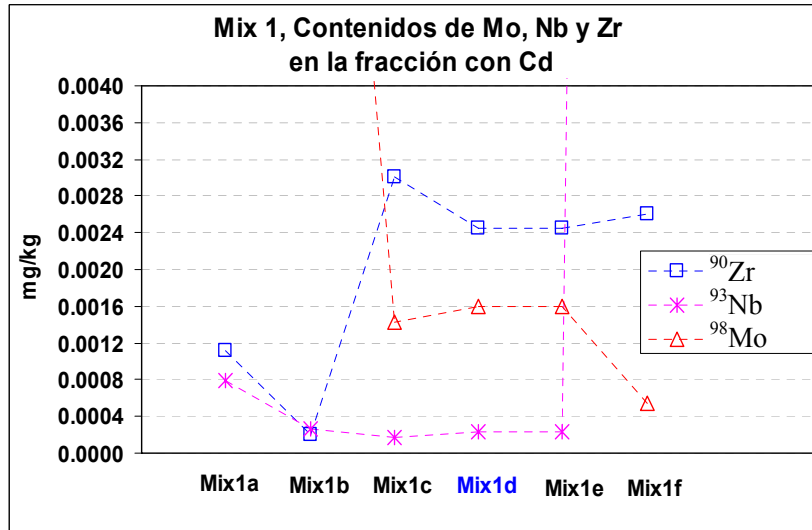


Figura 6.12 Contenido de elementos interferentes de los experimentos Mix 1a a Mix 1f en escala amplificada.

En el cuadro 6.10 se muestran las diferentes relaciones isotópicas naturales de los isótopos de Cd medidas empleando ICP-SFMS, para la fracción donde se eluye el Cd para cada experimento (Mix1a a Mix1f); estas relaciones se comparan con las relaciones isotópicas naturales emitidas por la IUPAC, estimándose de esta forma, para cada relación isotópica medida el porcentaje de sesgo obtenido; se observa que se obtuvieron en general, los menores sesgos (Cuadro 6.10 en letras negritas) para las relaciones isotópicas del Cd en el experimento Mix1d, donde las condiciones experimentales utilizadas se muestran en el cuadro 6.11.

Cuadro 6.10 Resultados experimentales de las relaciones isotópicas de Cd y su sesgo experimental, empleando la disolución Mix 1.

R_{xi}	$^{111}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$	$^{111}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$	$^{111}\text{Cd}/^{113}\text{Cd}$	$^{111}\text{Cd}/^{114}\text{Cd}$
IUPAC	1.025	0.530	1.047	0.446
Mix1c	1.029	0.497	1.055	0.432
Sesgo	0.4%	-6.4%	0.7%	-3.0%
Mix1d	1.029	0.499	1.077	0.442
Sesgo	0.4%	-6.0%	2.8%	-0.8%
Mix1e	1.019	0.488	1.027	0.431
Sesgo	-0.6%	-8.0%	-2.0%	-3.3%
Mix1f	1.042	0.466	1.061	0.416
Sesgo	1.7%	-12%	1.3%	-6.6%

Cuadro 6.11 Parámetros óptimos de separación de los isótopos de Cd, obtenidos en el experimento Mix1d.

Etapas		Parámetros Mix1d 0.1 mg/kg de Cd
Etapa 1	Acondicionamiento forma iónica resina	Contraión: Cl ⁻ 25 mL de 7 % HCl
Etapa 2	Carga de muestra	3 mL en 7 % HCl
Etapa 3	Elución de interferencias: Alcalinos y metales de transición	10 mL 2.5 % HCl 20 mL 0.25 % HCl
Etapa 4	Elución de Cd en fracción 10 y elución final de Sn	10 mL 2.5 % HNO ₃
Etapa 5	Limpieza de la resina	25 mL 2.5 % HNO ₃

- Resultados empleando la disolución sintética Mix 2 con 0.01 mg/L de Cd.

Se continuaron los experimentos empleando la disolución sintética Mix 2, aplicando las condiciones experimentales en base a las mejores condiciones obtenidas para la disolución sintética Mix 1, donde prácticamente la principal interferencia era el Sn. Debido a que el Cd se encontraba en un contenido más bajo, la interferencia del Sn se encuentra en un contenido considerablemente importante; por lo que el objetivo principal de la siguiente serie de experimentos fue encontrar los parámetros óptimos para separar el Cd del Sn. En el cuadro 6.12 se presentan las condiciones empleadas para la optimización de los parámetros de separación del Cd, empleando la disolución sintética Mix 2.

Cuadro 6.12 Condiciones experimentales empleadas, con la disolución sintética Mix 2, en la optimización de los parámetros de elución de interferencias y del Cd.

ID	Cd mg/kg	Matriz	Resina		Elución alcalinos, Al, Fe, Cr	Elución Pb, Mo, Sn			Elución Cd	Fracción donde se eluye el Cd
			n/u	Forma						
Mix2a	0.01	7 % HCl	nueva	Cl ⁻	2.5 % HCl	0.25 % HCl			2.5 % HNO ₃	7
Mix2b	0.01	7 % HCl	usada	Cl ⁻	2.5 % HCl	0.25 % HCl			2.5 % HNO ₃	7
Mix2c	0.01	7 % HCl	nueva	Cl ⁻	2.5 % HCl	0.5 % HCl			2.5 % HNO ₃	8
Mix2d	0.01	7 % HCl	nueva	Cl ⁻	2.5 % HCl	1 % HCl			2.5 % HNO ₃	8
Mix2e	0.01	7 % HCl	usada	Cl ⁻	2.5 % HCl	0.5 % HCl	0.5 % HNO ₃	1 % HNO ₃	2.5 % HNO ₃	9
Mix2f	0.01	7 % HCl	usada	NO ₃ ⁻	2.5 % HCl	0.5 % HCl	0.5 % HNO ₃	1 % HNO ₃	2.5 % HNO ₃	9
Mix2g	0.01	7 % HCl	usada	NO ₃ ⁻	2.5 % HCl	0.25 % HCl		1 % HNO ₃	2.5 % HNO ₃	9

Los resultados de los experimentos Mix2a al Mix2g, se presentan en las figuras 6.13 a 6.20, donde se observan los recobros de los elementos correspondientes a los elementos considerados como interferencias espectrales del Cd, para todas las fracciones obtenidas durante el proceso de separación.

En la figura 6.13 se observa que para el experimento Mix2a utilizando resina nueva, se obtuvieron resultados no satisfactorios para bajos contenidos de Cd, por afectar principalmente a los isótopos ^{112}Cd y ^{114}Cd , debido a la presencia de la interferencia isobárica de ^{112}Sn y ^{114}Sn .

En la figura 6.14, el experimento Mix2b, se realizó bajo las mismas condiciones que el experimento Mix2a pero empleando resina usada, se observa la afectación de los isótopos ^{112}Cd y ^{114}Cd , debido a un ligero incremento en la presencia de los correspondientes isóbaros del Sn. Estos experimentos tienen una afectación para los isótopos de ^{112}Cd y ^{114}Cd (Figuras 6.13 y 6.14), en términos de señal del instrumento del +25 % para el ^{114}Cd y aproximadamente del +40 % para el ^{112}Cd , no se observó diferencia significativa entre el uso de resina nueva y usada. Se continuó la mejora de las condiciones para la separación de Cd del Sn para contenidos bajos de Cd.

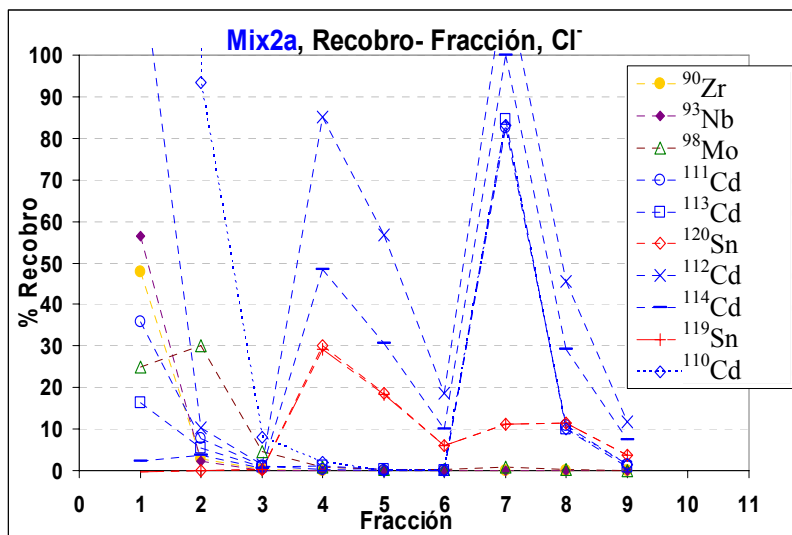


Figura 6.13 Resultados gráficos del experimento Mix2a.

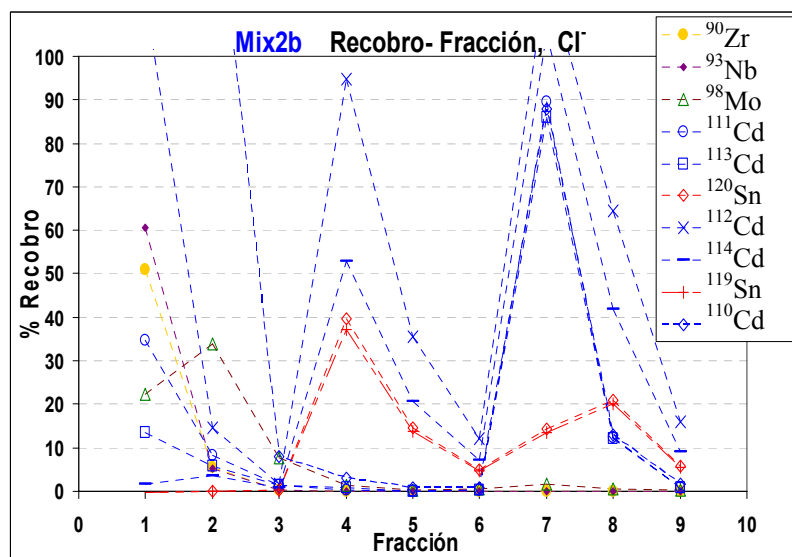


Figura 6.14 Resultados gráficos del experimento Mix2a.

En las figuras 6.15 y 6.16, se observó que el uso de HCl al 0.5 % y 1 % ocasionó que el Sn se eluyera con el Cd, por lo que cuando se incrementa el contenido del HCl el Sn se vuelve inestable y es eluido con el Cd, no permitiendo su separación.

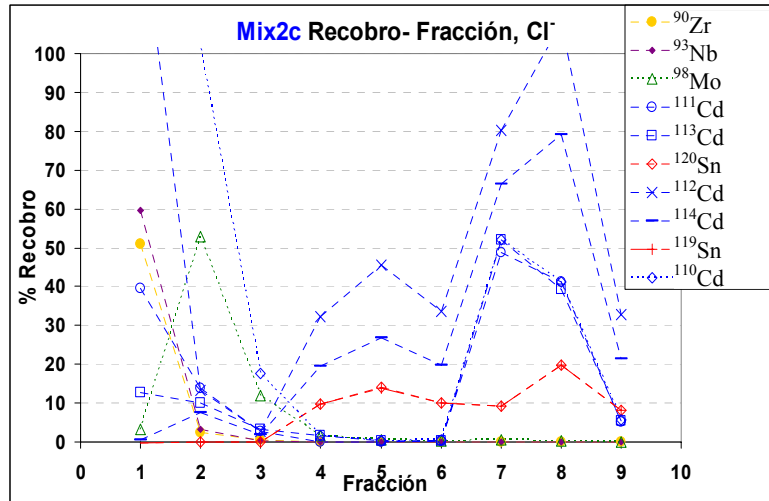


Figura 6.15 Resultado gráfico del experimento Mix2c, empleando el HCl al 0.5 %.

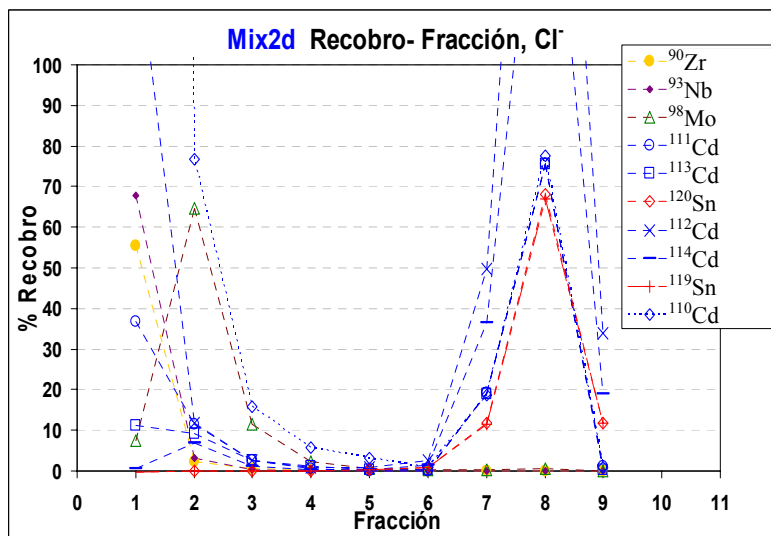


Figura 6.16 Resultado gráfico del experimento Mix2d, empleando el HCl al 1 %.

En los experimentos Mix2e y Mix2f, se empleó resina usada y se utilizó HNO₃ al 0.5 % y 1 %, para minimizar la presencia del Sn; la diferencia en ambos experimentos fue la forma química del contraión del intercambiador, para el experimento Mix2e la forma usada fue Cl⁻ y para el experimento Mix2f, la forma fue NO₃⁻. En las figuras 6.17 y 6.18 se observó que la resina usada no afecta significativamente, sin embargo con la forma química del contraión NO₃⁻ se obtiene un ligero incremento en la recuperación del Cd.

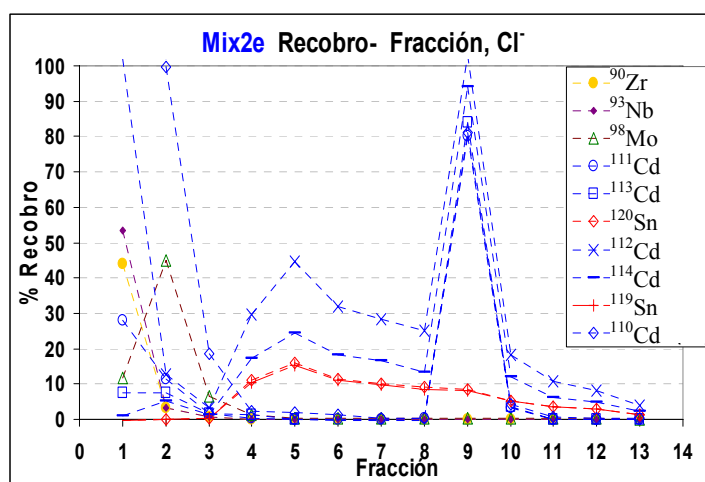


Figura 6.17 Resultado gráfico del experimento Mix2e, con contraión Cl⁻.

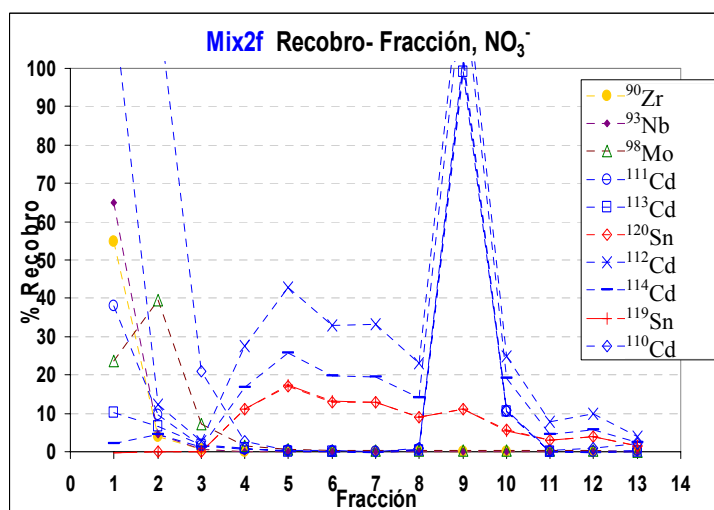


Figura 6.18 Resultado gráfico del experimento Mix2f, con el contraión NO₃⁻.

En la figura 6.19, se muestran los resultados del experimento Mix2g, donde la separación de los isótopos de Cd se lleva a cabo en la fracción 9, con una reducción en la presencia de los isóbaros ^{112}Sn y ^{114}Sn (interferencia de los isótopos ^{112}Cd y ^{114}Cd), esta reducción tomo lugar al incrementar la elución del Sn en la fracción 4, empleando HCl al 0.25 % y HNO_3 al 1 %.

La figura 6.20, muestra el resultado gráfico del experimento Mix2g, pero con la corrección de la interferencia del Sn en el Cd. Es factible corregir estas interferencias, midiendo un isótopo de Sn que se encuentre libre de interferencias como el ^{119}Sn y empleando las abundancias isotópicas de los isótopos ^{119}Sn , ^{112}Sn y ^{114}Sn emitidas por la IUPAC (Laeter et. al., 2003), se corrige su aportación a los isótopos ^{112}Cd y ^{114}Cd , como lo propone Hart et al. (1989).

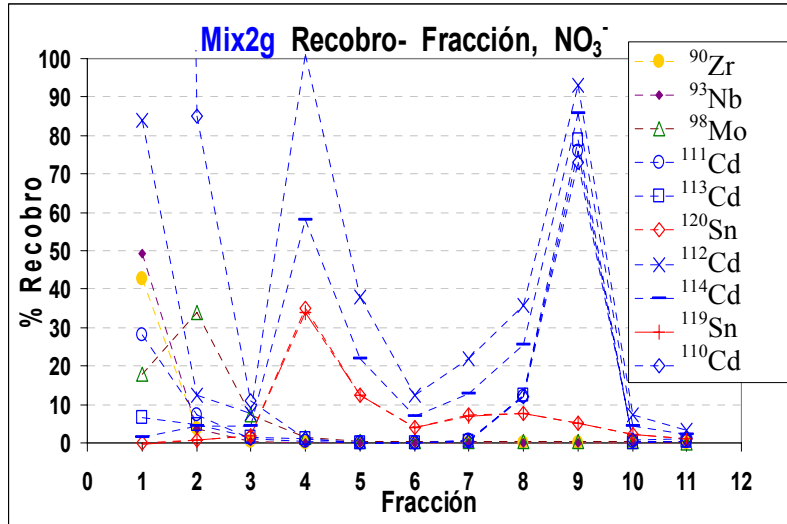


Figura 6.19 Resultados gráficos del experimento Mix2g, con reducción de Sn en la fracción 9.

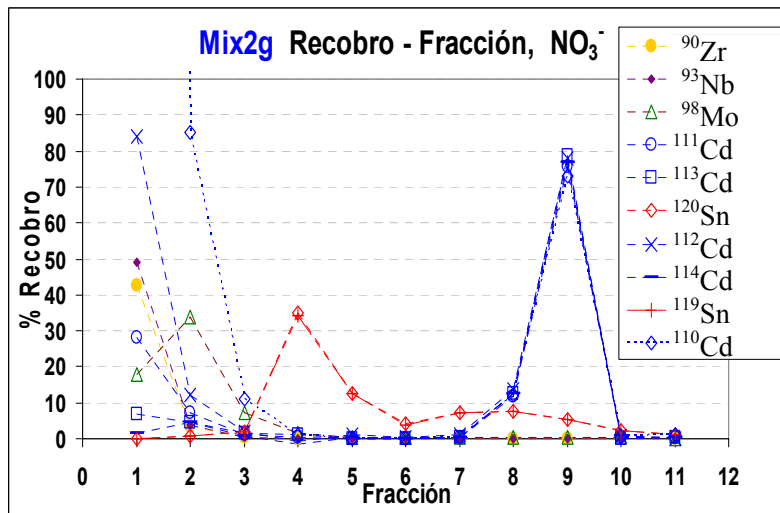


Figura 6.20 Resultados gráficos del experimento Mix2g, con corrección de Sn en Cd.

Los experimentos Mix2a a Mix2g fueron realizados para optimizar las condiciones de separación de Cd, tratando principalmente de reducir el Sn durante la fracción donde el Cd se separa para evitar su interferencia isobárica a los isótopos de ^{112}Cd y ^{114}Cd . De estos experimentos, se obtuvieron mejores resultados en cuanto a la reducción de Sn en el experimento Mix2g (Figuras 6.19 y 6.20).

En la figura 6.21 se observa el resumen gráfico de la fracción donde se eluye el Cd, mostrando que la mínima relación $I_{\text{Sn}}/I_{\text{Cd}}$ (en porcentaje), se obtuvo en el experimento Mix2g.

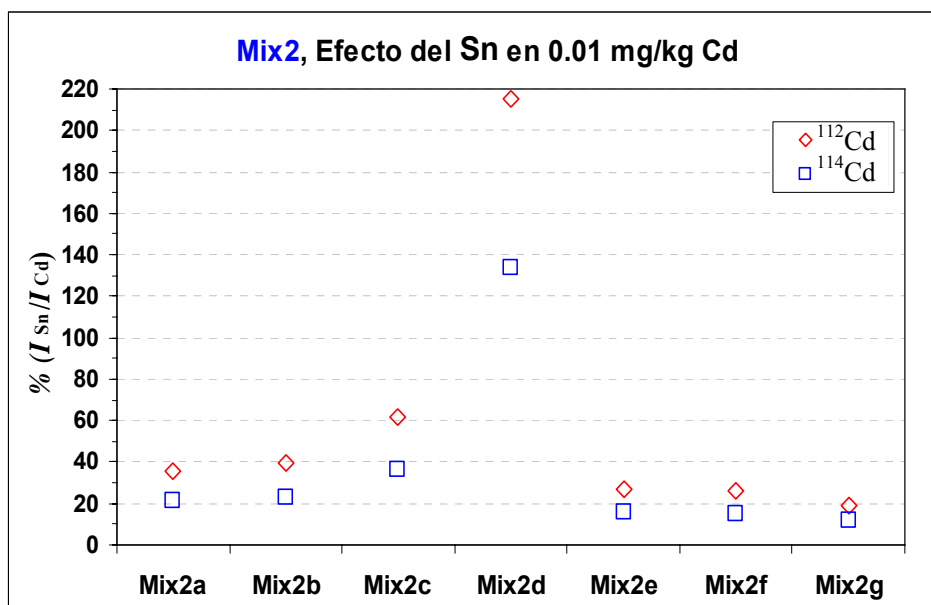


Figura 6.21 Resumen gráfico de la relación $I_{\text{Sn}}/I_{\text{Cd}}$, para la fracción donde se eluye el Cd en los experimentos Mix2a a Mix2g.

También en la figura 6.22 se observó que el contenido más bajo de Sn se obtuvo en el experimento Mix2g. La figura 6.23 es la figura 6.22 con una escala ampliada, donde se observa que los niveles más bajos de Mo, Nb y Zr se obtuvieron en los experimentos Mix2e, Mix2f y Mix2g.

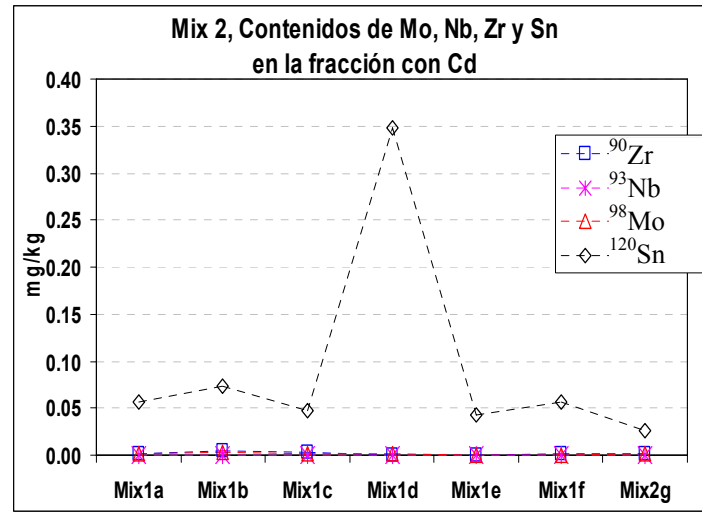


Figura 6.22 Contenidos de elementos interferentes en la fracción de elución del Cd, en los experimentos de optimización realizados con Mix2.

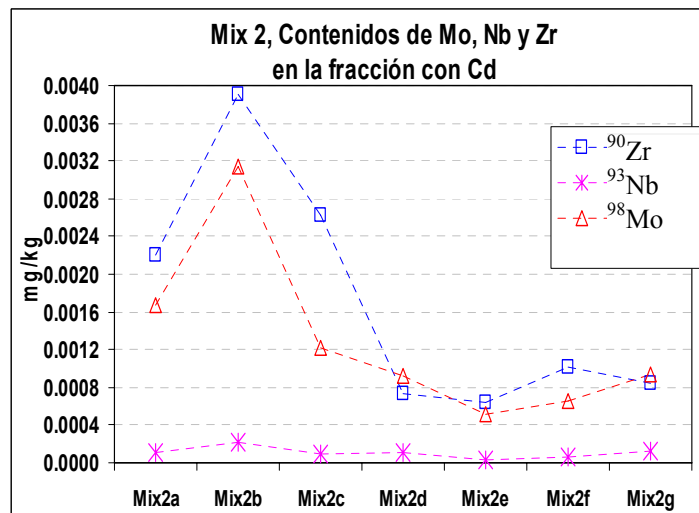


Figura 6.23 Mayor ampliación de escala del gráfico 6.22.

En el cuadro 6.13 se muestran las diferentes relaciones isotópicas naturales de los isótopos de Cd emitidas por la IUPAC y las obtenidas experimentalmente para la fracción donde se eluye el Cd, para cada experimento realizado con la disolución Mix 2.

Se compararon las relaciones isotópicas naturales medidas con las emitidas por la IUPAC y se estimó, para cada una de las relaciones experimentales, el sesgo en porcentaje. Se observa que se obtuvieron en general los menores sesgos (cuadro 6.13 en letras negrillas) en el experimento Mix2g, donde los valores menores de sesgo corresponden a las relaciones isotópicas del Cd donde se realizó la corrección por la presencia del Sn (^{112}Cd y ^{114}Cd).

Cuadro 6.13 Resultados experimentales de las relaciones isotópicas del Cd con la disolución sintética Mix 2.

R_{xi}	$^{111}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$	$^{111}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$	$^{111}\text{Cd}/^{113}\text{Cd}$	$^{111}\text{Cd}/^{114}\text{Cd}$
IUPAC	1.025	0.530	1.047	0.446
Mix2a	1.026	0.379	1.054	0.375
Sesgo	0.1 %	-28 %	0.6 %	-16 %
Mix2b	1.010	0.391	1.079	0.372
Sesgo	-1.4 %	-26 %	3.0 %	-16 %
Mix2c	0.964	0.326	1.019	0.335
Sesgo	-5.9 %	-38 %	-2.7 %	-25 %
Mix2d	1.012	0.157	1.068	0.194
Sesgo	-1.2 %	-70 %	1.9 %	-56 %
Mix2e	1.037	0.424	1.052	0.397
Sesgo	1.2 %	-20 %	0.4 %	-11 %
Mix2f	1.031	0.414	1.093	0.387
Sesgo	0.6 %	-22 %	4.3 %	-13 %
Mix2g	1.056	0.439	1.056	0.409
Sesgo	3.1 %	-17 %	0.8 %	-8.2 %

Las condiciones experimentales optimizadas en el experimento Mix2g, se muestran en el cuadro 6.14.

Cuadro 6.14 Parámetros óptimos de separación de los isótopos de Cd, optimizados para el experimento Mix2g.

Etapas		Parámetros Mix2g 0.1 mg/kg de Cd
Etapa 1	Acondicionamiento forma iónica resina	Contraión: NO ₃ ⁻ 25 mL de 7 % HCl
Etapa 2	Carga de muestra	3 mL en 7 % HCl
Etapa 3	Elución de interferencias: Alcalinos y metales de transición	10 mL 2.5 % HCl 10 mL 0.25 % HCl
Etapa 4	Elución de Cd en la fracción 9 y elución final de Sn	10 mL 1 % HNO ₃ 10 mL 2.5 % HNO ₃
Etapa 5	Limpieza de la resina	25 mL 2.5 % HNO ₃

En el experimento Mix2g, se uso HCl al 0.25 % para la óptima elución del Sn en la fracción 4 y se empleó adicionalmente una adición de 10 mL de HNO₃ al 1 %, donde se continuó eluyendo un contenido bajo de Sn, por lo que no fue posible su separación total y el Cd retrasó su elución hasta la fracción 9 (Figura 6.20).

Se revisaron las constante globales de formación de los diferentes complejos de Sn con Cl (Cuadro 6.15), para analizar las especies presentes en disolución de 7 % de HCl.

Cuadro 6.15 Constantes globales de formación de complejos de Sn con Cl (Ringbom, 1979).

Complejo	Log β_i	β_i	
$[\text{SnCl}]^+$	1.15	14.13	$\text{Sn}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{SnCl}]^+$
SnCl_2	1.7	50.12	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{SnCl}_2$
$[\text{SnCl}_3]^-$	1.7	50.12	$\text{Sn}^{2+} + 3\text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{SnCl}_3]^-$

Se realizó el diagrama de distribución de especies Sn con Cl, que se muestra en la figura 6.24. En esta figura se muestra que la distribución de las especies de Sn con Cl, y se encontró que es muy similar al diagrama de distribución de especies Cd con Cl, por lo que se concluye que tienen una química muy similar (ver la figura 3.4). Se observa que para un contenido de 7 % de Cl [$p(\text{Cl}) = -0.79$], la fracción del complejo $[\text{SnCl}_3]^-$ es de 0.85, esto indica que es posible la elución del complejo aniónico de Sn, durante la fracción donde el Cd es eluido. Por este motivo no es posible separar totalmente el Sn del Cd.

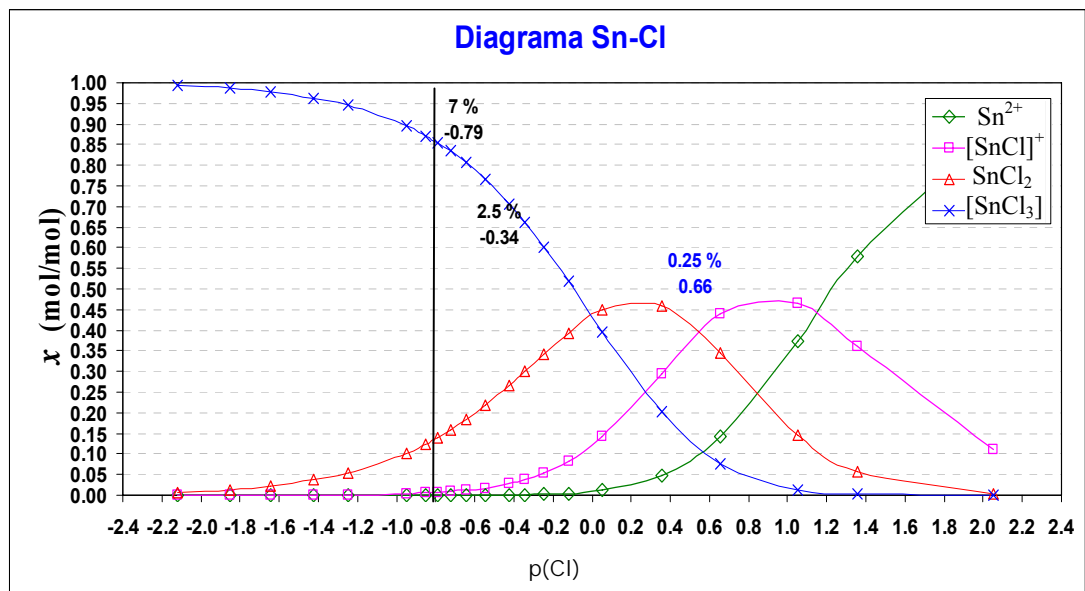


Figura 6.24 Diagrama de distribución de especies de Sn con Cl.

- Resultados de evaluación de carga de muestra del método optimizado.

Con las condiciones experimentales encontradas en el experimento Mix2g y que se muestran en el cuadro 6.14, se realizaron los experimentos mostrados en el cuadro 6.16. Estos experimentos, se efectuaron con la finalidad de evaluar la robustez de las características de la carga de muestra del método optimizado. Las características de la carga de muestra evaluadas fueron los diferentes tipos de matriz de la muestra en disolución, que fueron obtenidas al aforar las muestras en diferentes tipos y contenidos de ácidos (Cuadro 5.1): Mix3 aforada con 7 % HCl y 3 % de HClO₄, Cd/HCl aforada con 7 % de HCl y Cd/HClO₄ aforada con 7 % de HCl y 0.5 % de HClO₄.

Esta evaluación fue importante, debido a que la muestra de sedimento marino debe prepararse empleando una digestión ácida, como se describe en la sección 5.4.1, con una mezcla de diversos reactivos: H₂O₂, HNO₃, HCl y HClO₄, donde la presencia de 0.5 mL de HClO₄ es crítica, puesto que la muestra es aforada a un volumen final de 10 mL, por lo que es de esperarse que el contenido del HClO₄ se encuentre en un contenido del 5 % en la muestra.

Para la realización de estos experimentos, se emplearon tres disoluciones sintéticas identificadas como Cd/HCl, Cd/HClO₄ y Mix3a, con la composición química mostrada en el cuadro 6.3, a las cuales se les aplicaron las condiciones experimentales mostradas en el cuadro 6.16.

Cuadro 6.16 Condiciones experimentales para las muestras identificadas como Mix3, Cd/HCl y Cd/HClO₄.

Experimento	Cd (mg/kg)	Matriz	Resina		Elución alcalinos	Elución Pb, Mo, Sn	Elución Cd	Fracción de elución de Cd	
			n/u	Forma					
Cd/HCl	0.012	7 % HCl	usada	NO ₃ ⁻	2.5 % HCl	0.25 % HCl	1 % HNO ₃	2.5 % HNO ₃	9
Cd/HClO ₄	0.012	7 % HCl 0.5 % HClO ₄	usada	NO ₃ ⁻	2.5 % HCl	0.25 % HCl	1 % HNO ₃	2.5 % HNO ₃	9
Mix3a	0.01	7 % HCl 3 % HClO ₄	usada	NO ₃ ⁻	2.5 % HCl	0.25 % HCl	1 % HNO ₃	2.5 % HNO ₃	7

Los resultados gráficos de estos experimentos se muestran en las figuras 6.25, 6.26 y 6.27.

En la figura 6.25, se muestra el resultado gráfico experimental, empleando la carga de muestra con HCl al 7 %, se observa que el Cd es eluido sin problema en la fracción 9. En la figura 6.26 se muestra el resultado de emplear en la carga de muestra HCl al 7 % + HClO₄ al 0.5 %, se observa que el Cd se eluye sin afectación en la fracción 9.

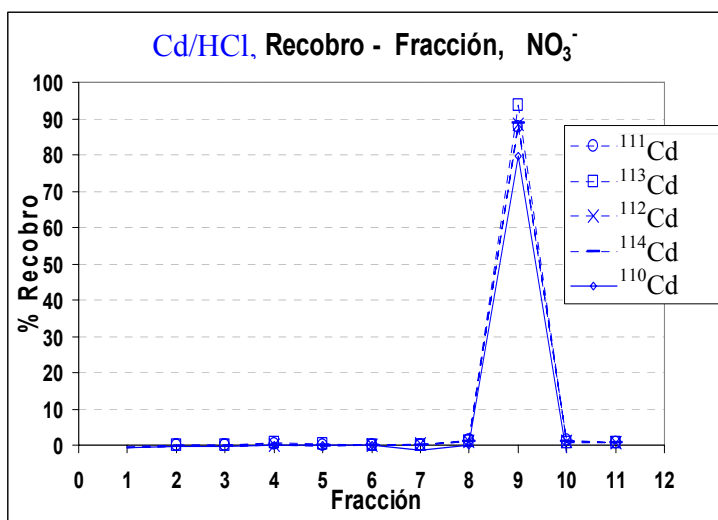


Figura 6.25 Resultados gráficos del experimento Cd/HCl empleando Cd en HCL al 7 %.

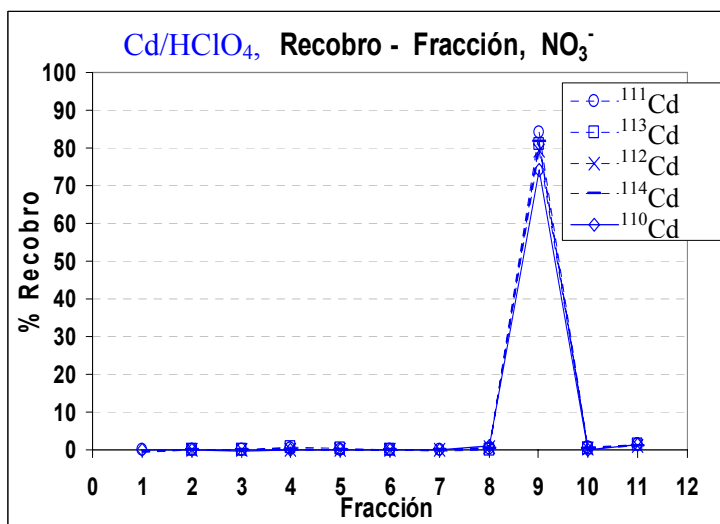


Figura 6.26 Resultados del experimento empleando Cd en matriz de HCL al 7 % + HClO₄ al 0.5 %.

En la figura 6.27 se muestra el resultado del experimento, empleando como carga de muestra la disolución Mix3 con una matriz de HCl al 7 % + HClO₄ al 3 %. Se observa para este experimento, que la separación del Cd se vio afectada por el nivel presente de HClO₄, afectando la elución del Cd en la fracción 7, con un recobro bajo de aproximadamente un 20 % en promedio.

La presencia del HClO₄ al 3 % afecta significativamente la elución del Cd, el cual es eluido en casi todas las fracciones en contenidos bajos, posiblemente debido a la presencia de la formación de percloratos, que interfieren el equilibrio de la formación del complejo de cadmio durante el proceso de separación, afectando el intercambio iónico del complejo aniónico. Como resultado de este experimento, se planteó tomar precaución durante el proceso de digestión del sedimento marino, adicionando durante la digestión, una etapa de evaporación de ácidos llevando la muestra casi a sequedad, para minimizar el contenido de ácido perclórico empleado durante la digestión del sedimento.

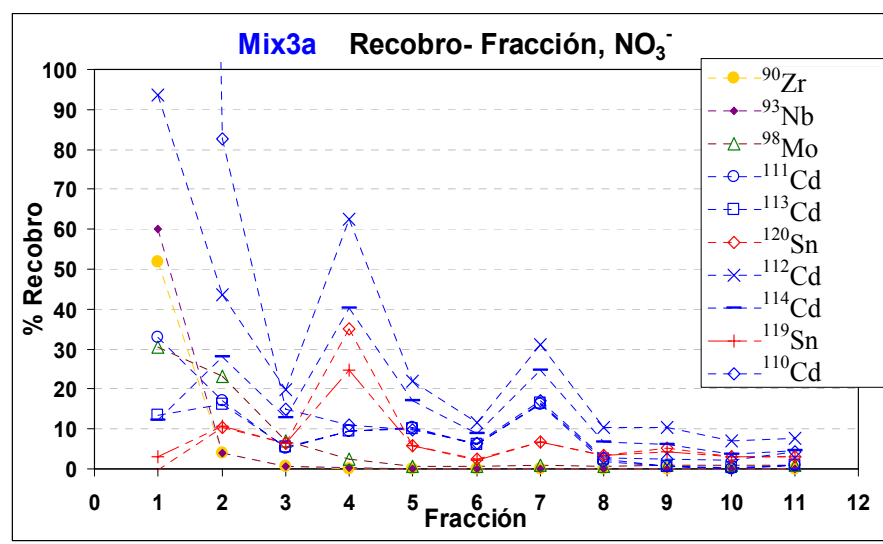


Figura 6.27 Resultados gráficos del experimento Mix3 con matriz de HCl al 7 % + HClO₄ al 3 %.

6.4 Resultados del método de separación de cromatografía de intercambio iónico para Cd en sedimento marino

El método de separación de Cd optimizado, con las condiciones experimentales optimizadas mostradas en el cuadro 6.14, fue aplicado para la separación de los isótopos de Cd en la muestra del material de referencia SRM 2702 sedimento marino.

Se diseñaron tres experimentos, primero empleando dos muestras de sedimento marino: Sedimento 1 y Sedimento 2, que fueron preparadas de acuerdo a la descripción de la sección 5.4.1, ambos experimentos se diferenciaron en el uso de resina usada y resina nueva (Cuadro 6.16). Posteriormente se empleó una muestra identificada como Sedimento 3, que fue preparada como lo describe la sección 5.4.1, excepto que la muestra fue diluida, empleando 0.15 g de sedimento y aforada a 3 g, la finalidad de este último experimento, fue concentrar el contenido de Cd, para obtener mejor señal en el instrumento, sin embargo también las interferencias contenidas en la matriz se concentraron tres veces.

En el cuadro 6.17 se muestran las condiciones experimentales y los resultados gráficos se muestran en las figuras 6.28 a 6.31.

Cuadro 6.17 Condiciones experimentales empleadas, con Sedimento 1, Sedimento 2 y Sedimento 3

Experimento	Cd (mg/kg)	Matriz	Resina		Elución alcalinos	Elución Pb, Mo, Sn	Elución Cd	Fracción de elución de Cd	
			n/u	Forma					
Sedimento 1 (0.15 g en 10 g)	0.012	7 % HCl 0.5 % HClO ₄	usada	NO ₃ ⁻	2.5 % HCl	0.25 % HCl	1 % HNO ₃	2.5 % HNO ₃	8
Sedimento 2 (0.15 g en 10 g)	0.012	7 % HCl 0.5 % HClO ₄	nueva	NO ₃ ⁻	2.5 % HCl	0.25 % HCl	1 % HNO ₃	2.5 % HNO ₃	8
Sedimento 3 (0.15 g en 3 g)*	0.04	7 % HCl 0.5 % HClO ₄	usada	NO ₃ ⁻	2.5 % HCl	0.25 % HCl	1 % HNO ₃	2.5 % HNO ₃	7

* Incluye tres veces el nivel de contenido de las interferencias mostradas en el cuadro 6.3

En la figura 6.28 se muestra el resultado gráfico del experimento identificado como Sedimento 1, donde se empleó resina usada, se observó que el Cd se eluye en la fracción 8.

En la figura 6.29 se muestra el resultado del experimento Sedimento 2, donde se utilizó resina nueva y se observa que el Cd es eluido de igual manera que el experimento Sedimento 1, en la fracción 8. Se observa una mejora en la recuperación de la elución del Sn en la fracción 4, lo que minimiza el contenido del Sn en la fracción 8. La figura 6.30 muestra el mismo gráfico de la figura 6.29, pero muestra los resultados gráficos con datos corregidos en los isótopos de ^{112}Cd y ^{114}Cd , por la presencia de los correspondientes isóbaros de Sn, de acuerdo a lo descrito por Hart et al. (1989).

En las figuras 6.28 y 6.29, correspondientes a los resultados de los experimentos Sedimento 1 y Sedimento 2, se observó:

- El cadmio se eluye en la fracción 8, a diferencia del experimento Mix2g, que hace uso de una disolución sintética Mix 2, donde el Cd se eluye en la fracción 9, sin embargo se mantiene la separación del mismo con el mismo patrón (ver figuras 6.20 y 6.30), sin que afecte la presencia de la elución de Sn de manera significativa.
- También se observa entre los dos experimentos Sedimento 1 y Sedimento 2, que el método reproduce la elución del Cd en la fracción 8.
- Como resultado de emplear en ambos experimentos resina nueva y usada, se observó que empleando la resina nueva, el estaño eluido en la fracción 4 incremento su recobro del 22 % a 37 %.

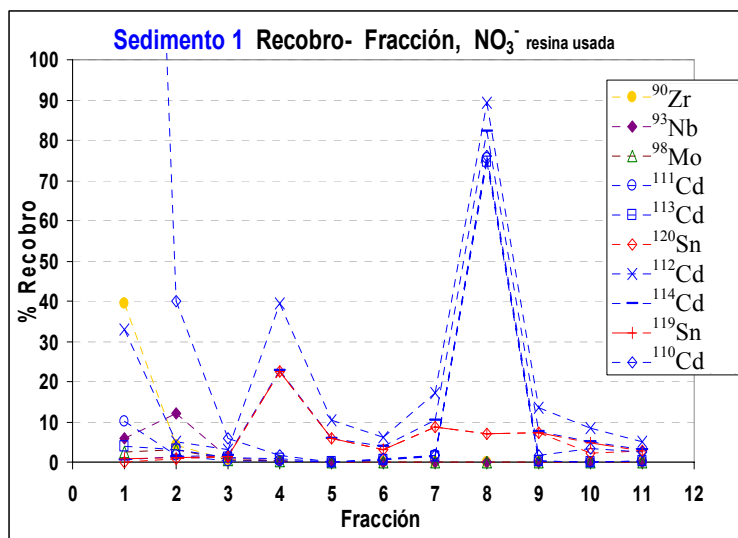


Figura 6.28 Experimento con Sedimento 1 y usando resina usada.

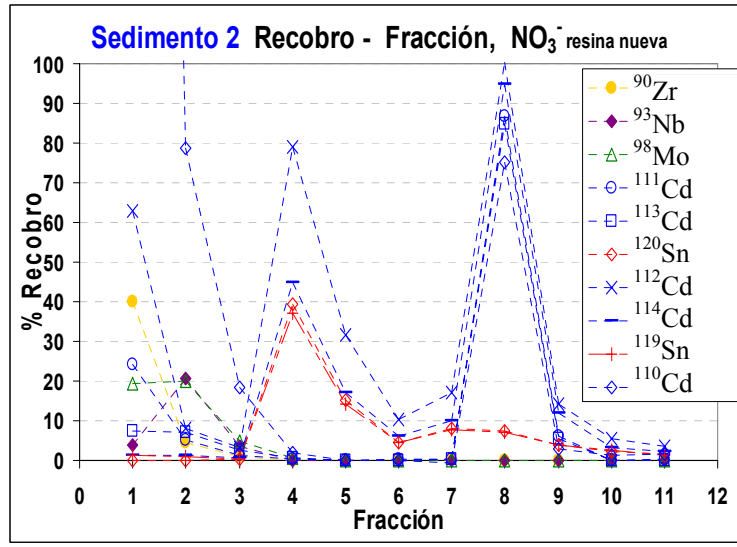


Figura 6.29 Experimento con sedimento 2, usando resina nueva.

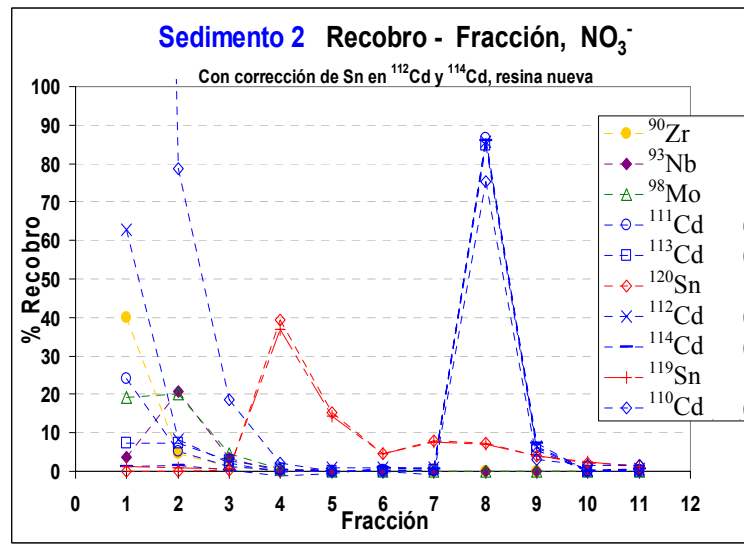


Figura 6.30 Experimento con Sedimento 2, con la corrección en los isótopos de Cd, por la presencia del Sn.

En el cuadro 6.18 se muestran los resultados del porcentaje de la relación de las señales $I_{(Sn)}/I_{(Cd)}$ empleando ICP-SFMS, para los experimentos con Sedimento 1 y Sedimento 2, donde los valores de dicha relación (mostrados en letras negritas) para los isóbaros 112 y 114, son aproximadamente similares; por lo que se observa que el método se reproduce satisfactoriamente.

Cuadro 6.18 Resultados de la señal instrumental (cps) y el porcentaje de la relación I_{Sn}/I_{Cd} en la muestra de sedimento marino.

Sedimento 1			Sedimento 2		
Isótopo	112	114	Isótopo	112	114
$I_{(Cd)}$ (cps)	9291	10479	$I_{(Cd)}$ (cps)	7006	8220
$I_{(Sn)}$ (cps)	1436	977	$I_{(Sn)}$ (cps)	1223	832
$I_{(Sn)}/I_{(Cd)}$ (%)	15	9	$I_{(Sn)}/I_{(Cd)}$ (%)	17	10

En los resultados para el experimento Sedimento 3, se observó que la variación del contenido de los elementos en la matriz afecta significativamente la separación del Cd, ya que el incremento de los elementos interferentes del Cd es del orden de tres veces en la matriz. En la figura 6.31 se muestra como el Cd se eluye distribuyéndose en diversas fracciones, por lo que podría esperarse que no alcance a formar satisfactoriamente el complejo aniónico del Cd ó que haya saturación de los puntos activos (contraíón) en la resina que permiten que se efectúe el intercambio iónico.

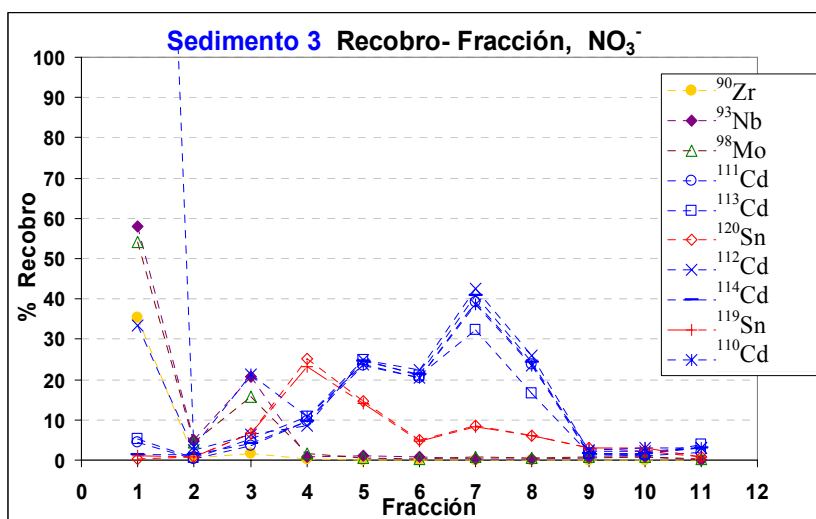


Figura 6.31 Experimento con sedimento 3, usando tres veces el contenido de los elementos interferentes y del Cd.

6.5 Resultados de la evaluación del recobro del método de separación de Cd en sedimento por CI y de la exactitud del método de medición de Cd empleando CI-DI-ICP-SFMS

En esta etapa se realizaron experimentos, para la evaluación del método de separación de cromatografía de intercambio iónico del Cd, empleando un material de referencia de sedimento marino SRM 2702, y realizando su medición con el método de dilución isotópica con plasma acoplado inductivamente y espectrometría de masas de sector magnético. Esto permitió evaluar la exactitud y la recuperación de la metodología de separación de cromatografía de intercambio aniónico desarrollada en un sedimento marino real.

Para estos experimentos se emplearon tres muestras del material de referencia certificado SRM 2702 Sedimento Marino y tres muestras de referencia de Cd puro en disolución acuosa.

Para formar las mezclas, de las muestras de sedimento marino y las de referencia del Cd puro (disolución espectrométrica de Cd), se les adicionó el isótopo de referencia enriquecido de ^{111}Cd . De esta preparación resultaron tres pares de mezclas como se muestra en la figura 6.32, donde se realizaron las mediciones de relación isotópica empleando ICP-SFMA. Estas mezclas cumplen con la relación isotópica mostrada en el cuadro 5.2 y se identificaron como:

Par 1: R_{bx} (Sedimento 1+ ^{111}Cd) y R_{bz} (Cd 1+ ^{111}Cd)

Par 2: R_{bx} (Sedimento 2+ ^{111}Cd) y R_{bz} (Cd 2+ ^{111}Cd)

Par 3: R_{bx} (Sedimento 3+ ^{111}Cd) y R_{bz} (Cd 3+ ^{111}Cd)

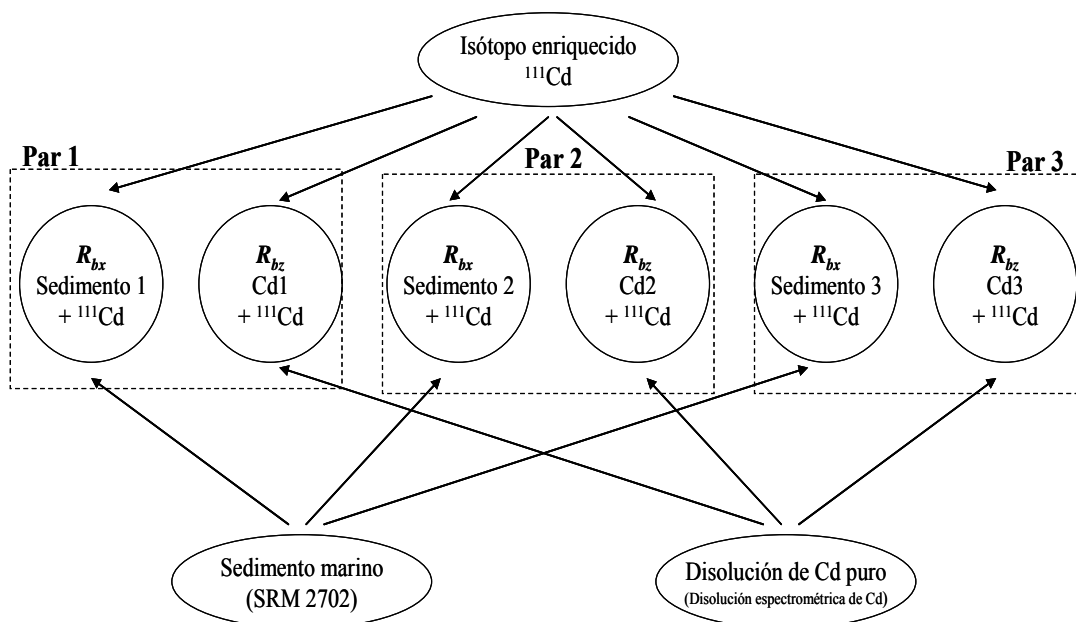


Figura 6.32 Diagrama esquemático de preparación de pares de mezclas.

Las mezclas de los tres pares, fueron sometidas a digestión ácida por microondas, de acuerdo a lo descrito en la sección 5.4.1; posteriormente a los tres pares se les aplicó el método de separación de Cd por cromatografía de intercambio iónico, de acuerdo a lo descrito en el cuadro 6.14.

- Evaluación del Recobro

Antes de realizar la medición por dilución isotópica, se seleccionaron las mezclas del Par 3 para realizar la evaluación de la separación del Cd, a través de efectuar las mediciones de los elementos en cada una de las fracciones recolectadas empleando ICP-SFMS y estimando el recobro para los isótopos de Cd. En las figuras 6.33 a 6.35, se muestran resultados gráficos en la separación de los isótopos de Cd para las mezclas del Par 3: R_{bx} (Sedimento 3 + ^{111}Cd) y R_{bz} (Cd 3 + ^{111}Cd).

En la figura 6.33, se observa para el experimento realizado en la mezcla R_{bx} del Par 3, que los elementos interferentes de alto contenido como Na, Mg, Al, Ca, Fe, Pb Cr y K, son separados durante las fracciones 1 a 4 y en la figura 6.34, para el mismo experimento, se observa que los elementos Zr, Nb y Mo son separados durante las fracciones 1 a 4, el Sn inicia el mayor contenido de separación en la fracción 4 y el resto termina en las fracciones 7 a 9 y los isótopos de Cd son separados satisfactoriamente en la fracción 8. En esta figura también se muestran los recobros de los isótopos de Cd, donde para el ^{112}Cd y ^{114}Cd han sido corregidos por la presencia de los isóbaros de Sn.

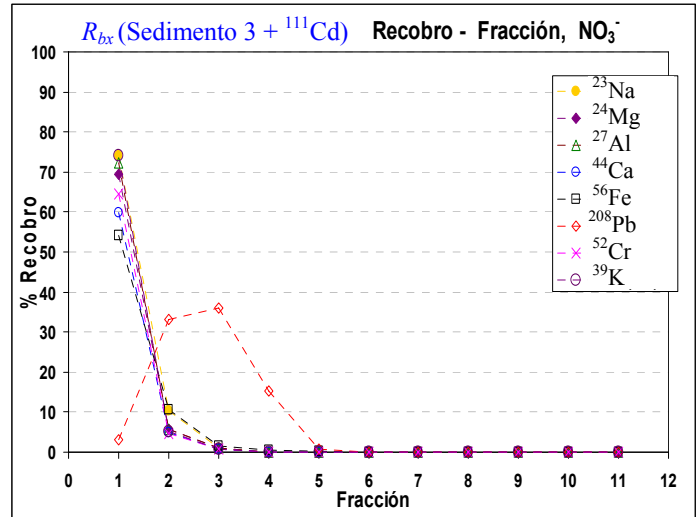


Figura 6.33 Resultado del experimento del Par 3 para la mezcla R_{bx} : separación de los elementos de contenido alto en la mezcla.

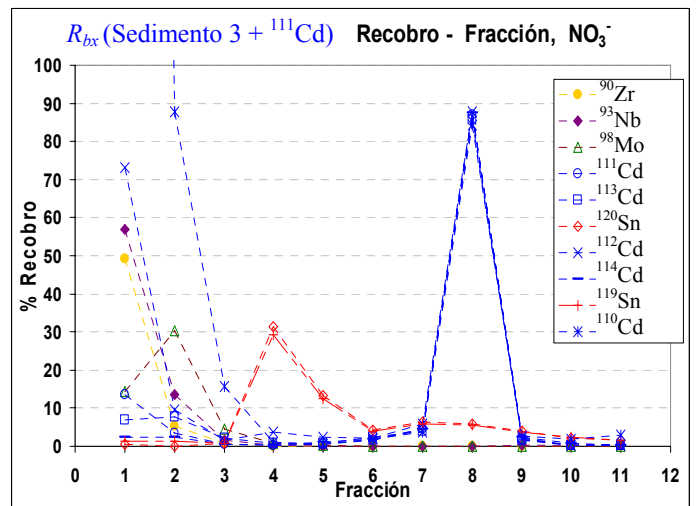


Figura 6.34 Resultado del experimento del Par 3 para la mezcla R_{bx} : separación de los elementos de contenido bajo en la mezcla.

En la figura 6.35, para el mismo experimento realizado en el Par 3, para la mezcla R_{bz} , se observó que los isótopos de Cd son separados satisfactoriamente en la fracción 8, con un recobro promedio del 85 %.

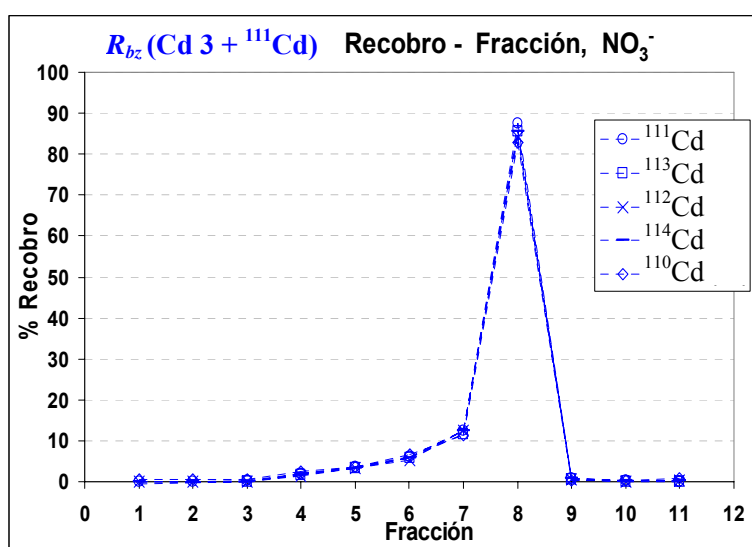


Figura 6.35 Experimento de separación de la referencia de Cd puro con la adición del isótopo de referencia ${}^{111}Cd$.

En el cuadro 6.19 se muestra para los tres ensayos el porcentaje de corrección para el isótopo ^{112}Cd (16 al 21 %) y para el ^{114}Cd (9 al 12 %).

Cuadro 6.19 Resultados de la señal instrumental (cps) y el porcentaje de la relación de las señales ($I_{\text{Sn}}/I_{\text{Cd}}$) para las tres mezclas de Sedimento + ^{111}Cd .

	R_{bx} (Sedimento 1 + ^{111}Cd)		R_{bx} (Sedimento 2 + ^{111}Cd)		R_{bx} (Sedimento 3 + ^{111}Cd)	
	112	114	112	114	112	114
Isótopo	112	114	112	114	112	114
I_{Cd} (cps)	6425	7332	5349	6356	6604	7528
I_{Sn} (cps)	1031	702	1128	768	1029	700
$I_{\text{Sn}}/I_{\text{Cd}}$ (%)	16	10	21	12	16	9

La estimación de recobro obtenida en las tres mezclas para la fracción 8 donde el Cd se separa, se estimó de acuerdo a lo descrito en la sección 5.5, realizando las mediciones de los elementos en cada una de las fracciones recolectadas con ICP-SFMS; los resultados se muestran en el cuadro 6.20.

Cuadro 6.20 Resultados del recobro para los isótopos de Cd, en la fracción 8 para la muestra de sedimento marino.

Isótopos	¹¹⁰Cd	¹¹¹Cd	¹¹²Cd	¹¹³Cd	¹¹⁴Cd
Sedimento 1	104	108	109	102	105
Sedimento 2	77	84	81	79	81
Sedimento 3	85	88	89	87	89
Promedio	89	93	93	89	92

El recobro obtenido para estos tres ensayos muestra valores satisfactorios. Cabe mencionar que los recobros obtenidos no afectan el valor medido de Cd empleando CI-ID-ICP-SFMS, ya que este método mide relaciones isotópicas entre isótopos en equilibrio isotópico; sin embargo es importante obtener buenos niveles de recobro cuando se miden niveles bajos de Cd para mejorar la sensibilidad del método de medición.

- Evaluación de la exactitud

Seleccionando la fracción 8 en los tres pares de mezclas, se realizó la medición de las relaciones isotópicas R_{bx} y R_{bz} , para los pares isotópicos: $^{111}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$, $^{111}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$, $^{111}\text{Cd}/^{113}\text{Cd}$ y $^{111}\text{Cd}/^{114}\text{Cd}$ y se determinó el contenido de Cd: $k_{(Cd,x)}$, en $\mu\text{mol/kg}$ y $w_{(Cd,x)}$ en $\mu\text{g/g}$, empleando las ecuaciones 21 y 22 respectivamente (sección 5.5), los resultados de cada muestra de sedimento, para cada relación isotópica de Cd medida, se muestran en el cuadro 6.21, para mayor detalle ver en Anexo IX en cuadro 9.5.

Cuadro 6.21 Resultados de medición de Cd en las tres muestras de sedimento marino, empleando CI-DI-ICP-SFMS.

	$k_{(Cd,x)}$ $\mu\text{mol/kg}$	$w_{(Cd,x)}$ $\mu\text{g/g}$	$k_{(Cd,x)}$ $\mu\text{mol/kg}$	$w_{(Cd,x)}$ $\mu\text{g/g}$
	$^{111}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$		$^{111}\text{Cd}/^{113}\text{Cd}$	
Sedimento 1	7.356	0.827	7.417	0.834
Sedimento 2	7.389	0.831	7.358	0.827
Sedimento 3	7.396	0.831	7.333	0.824
Promedio	7.380	0.830	7.370	0.828
	$^{111}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$		$^{111}\text{Cd}/^{114}\text{Cd}$	
Sedimento 1	7.386	0.830	7.346	0.826
Sedimento 2	7.230	0.813	7.426	0.835
Sedimento 3	7.413	0.833	7.312	0.822
Promedio	7.343	0.825	7.361	0.827

En el cuadro 6.22, se muestran en resumen el promedio de los resultados de la medición de Cd con CI-DI-ICP-SFMS y en la figura 6.36 se muestran los resultados gráficos, donde la línea horizontal sólida representa el valor de referencia (KCRV) y las líneas punteadas la incertidumbre (U).

Cuadro 6.22 Resumen de resultados de la medición de Cd en sedimento marino empleando CI-DI-ICPSFMS y el valor de referencia certificado.

	$k_{(Cd,x)}$ $\mu\text{mol/kg}$		$w_{(Cd,x)}$ $\mu\text{g/g}$		U_{rel}^{**}
	$k_{(Cd,x)}$	U	$w_{(Cd,x)}$	U	
Valor SRM 2702*	7.29	0.45	0.819	0.051	6.2 %
$^{111}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$	7.380	0.061	0.8296	0.0069	0.84 %
$^{111}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$	7.34	0.15	0.825	0.017	2.1 %
$^{111}\text{Cd}/^{113}\text{Cd}$	7.370	0.085	0.828	0.010	1.2 %
$^{111}\text{Cd}/^{114}\text{Cd}$	7.36	0.20	0.827	0.023	2.7 %

* Valor asignado durante la comparación internacional CCQM-K13.1, coordinada por el NIST, en el marco del CCQM del BIPM.

** $U_{rel,x}$ representa la incertidumbre expandida, en términos relativos al valor medido en porcentaje.

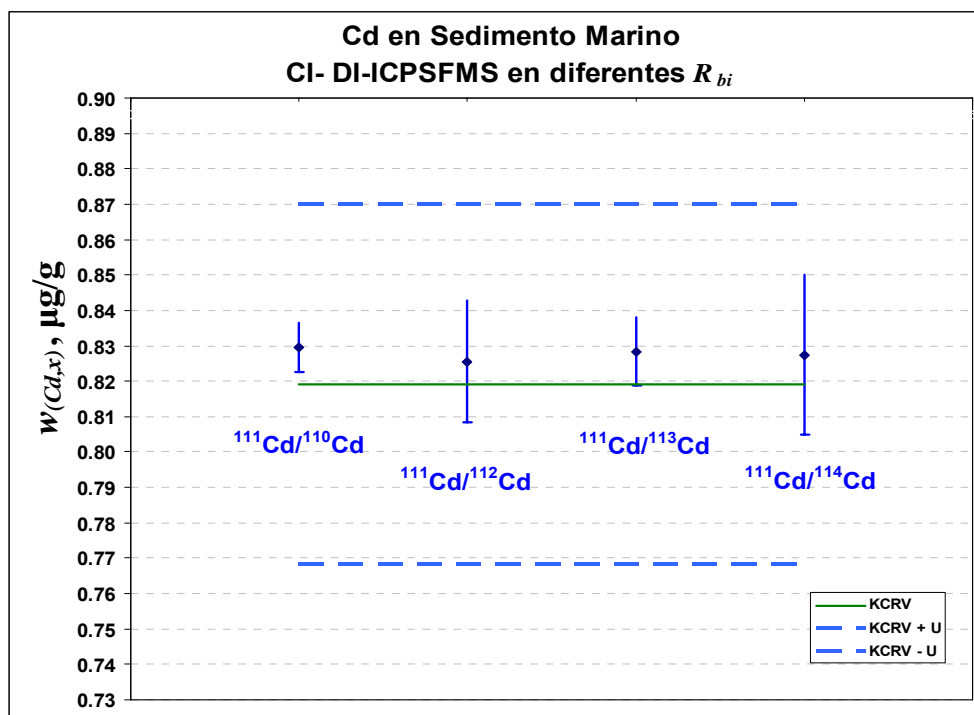


Figura 6.36 Resultados gráficos de la determinación de Cd en el SRM 2702 sedimento marino empleando CI-DI-ICPSFMS.

Los valores obtenidos de Cd en sedimento, fueron comparables con los valores medidos por los Institutos Nacionales de Metrología (INM) que participaron en la medición del Cd en el sedimento marino para la asignación del valor de referencia.

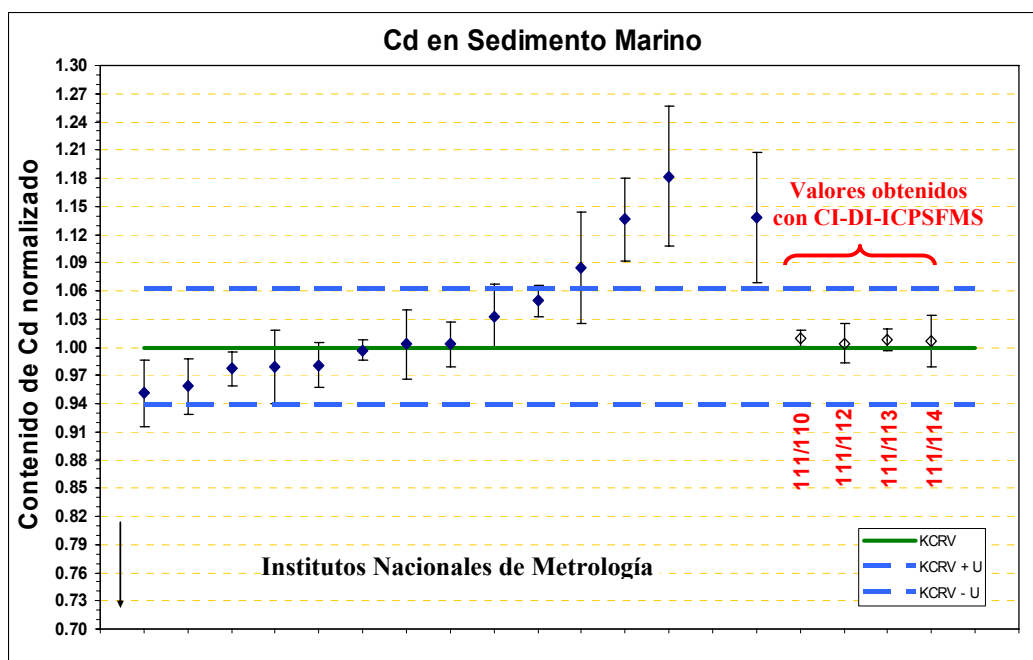


Figura 6.37 Resultados gráficos de la medición de Cd en SRM 2702 por los INM, donde el valor de referencia se indica por la línea continua y la línea punteada indica la incertidumbre.

En la figura 6.37 se presenta el gráfico con los valores normalizados medidos por los INM que participaron, los cuales se presentan a continuación por sus siglas en orden alfabético: BAM (Alemania), CENAM (México), CSIR-NML (Sudáfrica), IRMM (European Comisión, Bélgica), KRISS (Corea), LGC (Reino Unido), LNE (Francia), NARL (Australia), NIMC (Japón), NIST (EUA), NRC (Canadá), NRCCRM (China), PTB (Alemania), VNIIM (Federación Rusa) (Papadakis et al., 2001). En este gráfico se puede observar que los resultados obtenidos por esta metodología son comparables con los valor obtenidos por los INM.

6.6 Resultados de la estimación de incertidumbre asociada al valor de medición del Cd en sedimento marino por CI-DI-ICPSFMS

La estimación de incertidumbre se realizó de acuerdo a lo descrito en las Guías publicadas por ISO (1995) y EURACHEM-CITCAC (2000). Siguiendo los pasos descritos en la sección 5.6, a continuación se describen los resultados de la estimación de incertidumbre para la medición del Cd en sedimento marino empleando CI-DI-ICPSFMS.

- a) El modelo matemático para la determinación del Cd, en base a la ecuación 21, pero incluyendo los factores de corrección por empuje de aire b_i (ver sección 5.5 ecuación 23).

$$k_{(Cd,x)} = \frac{w_{(Cd,z)}}{M_{(Cd)}} * \left(\frac{b_z m_z b_{yx} m_{yx}}{b_{yz} m_{yz} b_x m_x} \right) * \left[\frac{R_y - R_{bx}}{R_{bx} - R_x} \right] * \left[\frac{R_{bz} - R_z}{R_y - R_{bz}} \right] \quad [\text{Ec. 27}]$$

- b) Se definieron y organizaron las magnitudes de influencia, auxiliándose de la elaboración del diagrama Causa-Efecto (Diagrama de Ishikawa), de acuerdo a la figura 6.33 y en base a la ecuación 27, considerando adicionalmente una fuente de incertidumbre debida al método de preparación de muestra, representado por $D_{\text{método}}$, esta fuente es una magnitud de influencia que tiene un valor de 1 pero tiene un valor de incertidumbre; incluyendo la magnitud $D_{\text{método}}$ en la ecuación 27, se obtiene la ecuación 28.

$$k_{(Cd, x)} = \frac{w_{(Cd, z)}}{M_{(Cd)}} * D_{\text{método}} * \left[\frac{b_z m_z b_{yx} m_{yx}}{w_{dry} b_x m_x b_{yz} m_{yz}} \right] * \left[\frac{R_y - R_{bx}}{R_{bx} - R_x} \right] * \left[\frac{R_{bz} - R_z}{R_y - R_{bz}} \right] \quad [\text{Ec. 28}]$$

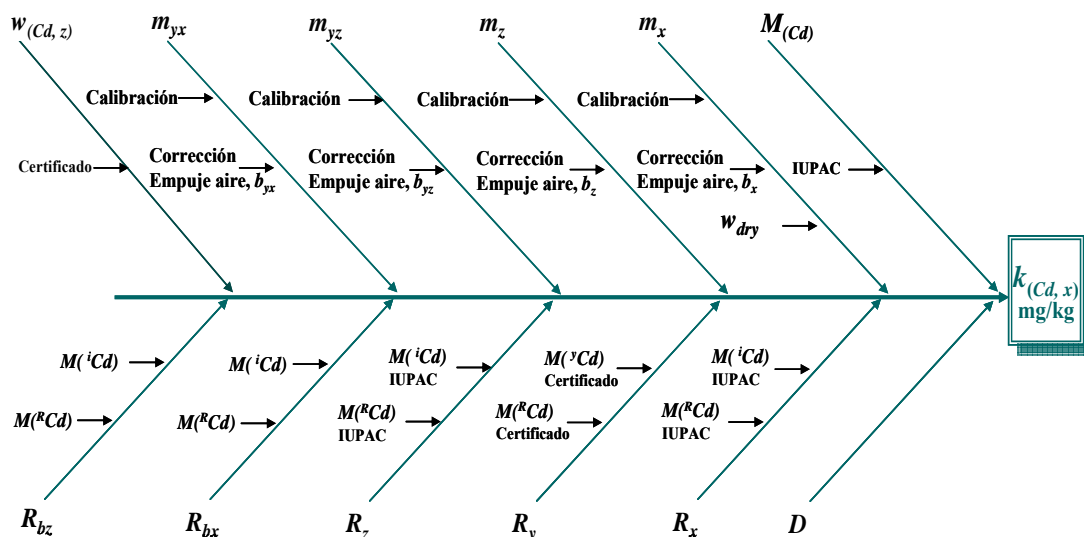


Figura 6.38 Diagrama causa efecto que muestra la organización de las magnitudes de influencia en la medición de Cd en sedimento marino empleando el método CI-DI-ICPSFMS.

El diagrama causa efecto de la figura 6.38 muestra las fuentes de incertidumbre en la determinación de Cd en sedimento marino, empleando el método CI-DI-ICPSFMS, donde las principales fuentes de incertidumbre identificadas durante la preparación de la muestra son la medición de la masa de la muestra m_x , de la disolución de Cd puro m_z , de la disolución del isótopo enriquecido (de referencia) ^{111}Cd , tanto a la muestra m_{yx} como a la disolución de Cd puro m_{yz} ; cada una de estas fuentes de incertidumbre son el resultado de la incertidumbre asociada a la calibración de la balanza y de la corrección por empuje del aire b_i , para el caso de la m_x adicionalmente se identifica la influencia de la medición de humedad del sedimento w_{dry} .

Se identificaron fuentes de incertidumbre durante la medición del Cd como la medición experimental de las relaciones isotópicas en las mezclas, tanto de la muestra R_{bx} , como de la disolución de Cd puro R_{bz} , la medida de la variabilidad del método representado por $D_{\text{método}}$.

También se identifican las fuentes de incertidumbre de la relación isotópica R_y y la fracción de masa de la disolución de Cd puro $w_{(Cd,z)}$ que provienen de sus valores certificados. Otras fuentes son las relaciones isotópicas naturales R_x para la muestra y R_z para la disolución de Cd puro, la masa molar del Cd $M_{(Cd)}$, estas tienen una incertidumbre asociada que es emitida por la IUPAC (Laeter et al., 2003). En el cuadro 6.23 se describe la forma en como se determinan cada una de estas fuentes de incertidumbre, en base a su magnitud de influencia correspondiente y que tipo de distribución se asume.

Se estimó la incertidumbre estándar de cada una de las magnitudes de influencia, para cada relación isotópica del Cd como se describe en el cuadro 6.23 y los resultados se muestran en el cuadro 6.24 para cada relación isotópica medida de Cd.

- c) La contribución de incertidumbre debida a la correlación entre las magnitudes R_z y R_x por provenir ambos de la IUPAC, se estimó a partir de la propuesta realizada por Ellison (2005), como se describió en la sección 5.6 inciso e).
- d) Se combinaron las contribuciones a la incertidumbre del mensurando $k_{(Cd,x)}$, empleando el método numérico aproximado de diferenciación, incluyendo la debida a la correlación entre las magnitudes: R_x y R_z .
- e) Se determinó la incertidumbre expandida (ecuación 20) del mensurando con el 95 % de nivel de confianza, empleando un factor de cobertura de $k = 2$.
- f) Se determinó el resultado de medición de Cd con su incertidumbre asociada.

g) Se realizó el informe de incertidumbre de la medición de $w_{(Cd,x)}$ en sedimento marino para cada relación isotópica medida de Cd, donde se muestran las contribuciones definitivas $c^2_{i,u^2}(x_i)$ de la incertidumbre para cada una de las magnitudes de influencia en la medición del Cd, también se indica el tipo y distribución de incertidumbre, ver en Anexo IX, cuadros 9.6 a 9.9.

Los informes de estimación de incertidumbre, se observa que las mayores fuentes de contribución de la incertidumbre en los valores medidos de Cd para las cuatro relaciones isotópicas $^{111}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$, $^{111}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$, $^{111}\text{Cd}/^{113}\text{Cd}$ y $^{111}\text{Cd}/^{114}\text{Cd}$, son la medición de las relaciones isotópicas R_{bx} y R_{bz} y la medida de la variabilidad debida al método $D_{\text{método}}$. Se observa también, otra contribución significativa de incertidumbre debida a la correlación que existe entre las relaciones isotópicas R_x y R_z , por provenir de la misma fuente (IUPAC), esta tiene un valor negativo para las cuatro relaciones isotópicas.

Cuadro 6.23 Estimación de incertidumbre de las magnitudes de influencia en la medición de Cd en sedimento marino empleando CI-DI-ICPSFMS.

➤ $R_x, R_z, M_{(Cd)}$	⇒ Valores de la IUPAC, en base a los valores de M para los isótopos de Cd correspondientes	Distribución rectangular $u = \frac{u}{\sqrt{3}}$
➤ $R_y, w_{(Cd,z)}$	⇒ Valor del certificado	Distribución normal $u = \frac{u}{2} \quad k = 2$
➤ R_{bx}, R_{bz}, w_{dry}	⇒ Valores experimentales	Distribución normal $u = \frac{s}{\sqrt{n}}$
➤ m_z, m_x, m_{yx}, m_{yz}	⇒ Valores provenientes del certificado de calibración de la balanza	Distribución normal $u = \frac{u}{2} \quad k = 2$
➤ b_z, b_x, b_{yx}, b_{yz}	⇒ Valores experimentales, a partir de medición de ρ_i , $i = x, y, z$ para ρ_{cal}, ρ_{air} a partir de valores de certificado de calibración del densímetro	Distribución normal $u = \frac{s}{\sqrt{n}}$ $u = \frac{u}{2} \quad k = 2$
➤ $D_{método}$	⇒ Valores experimentales a partir de la variabilidad entre muestras	Distribución normal $u = \frac{s}{\sqrt{n}}$

Cuadro 6.24 Resultados de la estimación de incertidumbre de las magnitudes de influencia, en la medición de Cd para la muestra Sedimento 1 ($k_{(Cd, x)} = \mu\text{mol/kg}$).

Magnitud	$^{111}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$		$^{111}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$		$^{111}\text{Cd}/^{113}\text{Cd}$		$^{111}\text{Cd}/^{114}\text{Cd}$	
	x_i	u	x_i	u	x_i	u	x_i	u
$w_{(Cd,z)}$	43.152	0.065	43.152	0.065	43.152	0.065	43.152	0.065
$M_{(Cd)}$	112.41155	0.00040	112.41155	0.00040	112.41155	0.00040	112.41155	0.00040
b_z	1.0010	0.0000045	1.0010	0.0000045	1.0010	0.0000045	1.0010	0.0000045
m_z	2.9225	0.000095	2.9225	0.00010	2.9225	0.000095	2.9225	0.00010
b_{yz}	1.0010	0.0000045	1.0010	0.0000045	1.0010	0.0000045	1.0010	0.0000045
m_{yz}	0.9927	0.000089	0.9927	0.000089	0.9927	0.000089	0.9927	0.000089
b_x	1.0003	0.000016	1.0003	0.000016	1.0003	0.000016	1.0003	0.000016
m_x	0.1528	0.000086	0.1528	0.000086	0.1528	0.000086	0.1528	0.000086
b_{yx}	1.0010	0.0000045	1.0010	0.0000045	1.0010	0.0000045	1.0010	0.0000045
m_{yx}	0.9955	0.000089	0.9955	0.000089	0.9955	0.000089	0.9955	0.000089
R_y	291	15	47.95	0.42	174.4	5.5	91.3	1.5
R_{bx}	1.9824	0.0024	1.0180	0.0030	2.0247	0.0028	0.8661	0.0050
R_x	1.0248	0.018	0.5305	0.0068	1.0475	0.014	0.4455	0.0077
R_z	1.0248	0.018	0.5305	0.0068	1.0475	0.014	0.4455	0.0077
R_{bz}	1.9515	0.0024	1.0043	0.0023	2.0011	0.0035	0.8525	0.0021
w_{dry}	0.96926	0.00017	0.96926	0.00017	0.96926	0.00017	0.96926	0.00017
D	1.0000	0.0014	1.0000	0.0064	1.0000	0.0028	1.0000	0.0038
$\sum c_i u_i$		0.0395		0.0279		0.0260		0.0484
$2 \sum \sum c_i c_j u(x_i) u(x_j) r(R_x, R_z)^*$		-0.0386		-0.0221		-0.0242		-0.0385
$k_{(Cd, x)}$	7.356	0.061	7.39	0.15	7.417	0.085	7.35	0.20
U_{rel}^*		0.8%		2.1%		1.1%		2.7%

Notas:* $2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N c_i c_j u(x_i) u(x_j) r(R_x, R_z)$ es la contribución de la incertidumbre debida a la correlación entre las magnitudes R_x y R_z .

** U_{rel} representa la incertidumbre expandida relativa al valor medido en porcentaje, para cada valor de Cd medido empleando las diferentes relaciones isotópicas del Cd.

VII. CONCLUSIONES

En la medición de Cd empleando el método de dilución isotópica con espectrometría de masas de sector magnético y plasma acoplado inductivamente, se confirma que los elementos interferentes para los isótopos de Cd son principalmente el Sn, como interferencia isobárica para los isótopos ^{112}Cd y ^{114}Cd ; el Mo, Nb y Zr por la formación de los iones hidróxido y óxido de molibdeno para el resto de los isótopos de Cd.

Las condiciones del método de separación desarrollado de cromatografía de intercambio iónico, empleando la disolución sintética: Mix 1 con 0.1 mg/kg de Cd fueron óptimas en el experimento Mix1d, por haber obtenido en la fracción 10 una separación satisfactoria de los isótopos ^{111}Cd , ^{110}Cd y ^{113}Cd ; para los isótopos ^{112}Cd y ^{114}Cd , fue necesario realizar la corrección en términos de la señal del instrumento (cps) para el ^{112}Cd del 6.4 % y para el ^{114}Cd del 3.8 % por la presencia de los isótopos ^{112}Sn y ^{114}Sn . Para la disolución sintética Mix 2 con 0.01 mg/kg de Cd, las condiciones óptimas se obtuvieron en el experimento Mix2g, donde en la fracción 9 los isótopos ^{111}Cd , ^{110}Cd y ^{113}Cd fueron separados satisfactoriamente, para los isótopos ^{112}Cd y ^{114}Cd fue necesario realizar corrección por la presencia de los isótopos ^{112}Sn y ^{114}Sn , del orden de 19 % y 11 % respectivamente.

El método de separación desarrollado por cromatografía de intercambio iónico con las condiciones experimentales del experimento Mix2g, aplicado al material de referencia certificado de sedimento marino con un contenido de 0,010 mg/kg de Cd, fue satisfactorio donde la separación se realizó en la fracción 8, manteniendo un patrón similar de separación para los isótopos ^{111}Cd , ^{110}Cd y ^{113}Cd ; para los isótopos de ^{112}Cd y ^{114}Cd , fue necesario realizar la corrección por la presencia de los isótopos ^{112}Sn y ^{114}Sn , en términos de la señal del instrumento (cps), para el ^{112}Cd del 16 % y para el ^{114}Cd del 9.5 %. La separación total de los isótopos de Cd de los isóbaros correspondientes de Sn, es compleja por esta metodología por tener una química similar.

La presencia de HClO_4 en la muestra, afecta significativamente la separación, debido a la presencia de percloratos que afectan el equilibrio de la formación de los complejos de cloruro de Cd. El estaño como interferencia del Cd, también forma algunos complejos de cloruro de estaño en contenidos bajos, que son separados en la misma fracción que el Cd, por tener una química similar.

La medición de Cd en sedimento marino empleando el método desarrollado de separación de CI-DI-ICP-SFMS es factible empleando cuatro relaciones isotópicas de Cd: $^{111}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$, $^{111}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$, $^{111}\text{Cd}/^{113}\text{Cd}$, $^{111}\text{Cd}/^{114}\text{Cd}$. Para las relaciones isotópicas $^{111}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$ y $^{111}\text{Cd}/^{114}\text{Cd}$, fue necesario realizar la corrección de la señal instrumental de los isótopos de ^{112}Cd y ^{114}Cd , debido a la presencia de los isótopos ^{112}Sn y ^{114}Sn , del orden del (16 al 21) % para el ^{112}Cd y del (9 al 12) % para el ^{114}Cd . Esta corrección afectó, incrementando al doble la incertidumbre asociada al valor medido del Cd. Para obtener la mejor estimación del valor de Cd, en presencia de estaño, se recomienda utilizar las relaciones $^{111}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$, $^{111}\text{Cd}/^{113}\text{Cd}$. La principal contribución a la incertidumbre proviene de la medición instrumental de las relaciones isotópicas R_{bx} y R_{bz} en las mezclas y en la medida de la variabilidad $D_{\text{métodos}}$, por lo que es importante tomar cuidado en la preparación de las mezclas muestra e isótopo de referencia, en particular durante el pesado para obtener de manera precisa la relación isotópica teórica R_{bx} y R_{by} en las mezclas. También es importante tomar cuidados durante la separación del Cd de los elementos interferentes, durante la adición de los eluyentes y recolección precisa del volumen de la fracción de Cd, que no permita la mezcla con otras fracciones anteriores que pudieran contener elementos interferentes.

Los valores obtenidos de Cd para las cuatro relaciones isotópicas son comparables con el valor de referencia asignado a la muestra, material de referencia SRM 2702, por lo que el método de separación desarrollado presenta buen desempeño, con un recobro del 89 al 93 % y valores de incertidumbre relativa asociada al valor medido de Cd empleando CI-DI-ICP-SFMS, para las relaciones isotópicas del Cd que no incluyen corrección por Sn, de 0.84 a 1.2 %, para las relaciones isotópicas del Cd que involucran la corrección por Sn, de 2.1 a 2.7 %.

Se desarrollaron dos métodos de separación de cromatografía de intercambio iónico, uno para la medición de la disolución sintética de sedimento en disolución acuosa, con un contenido de 0.1 mg/kg de Cd y otro segundo método de separación para de la disolución sintética de sedimento en disolución acuosa, con un contenido de 0.1 mg/kg de Cd y para una muestra de sedimento marino con un contenido de Cd de 0.817 mg/kg de Cd que en disolución contiene aproximadamente 0.01 mg/kg de Cd. Las disoluciones sintéticas empleadas para este desarrollo simulan un agua contaminada considerada como un residuo peligroso.

El sistema de separación de Cd empleando CI, puede automatizarse en línea con el ICP-SFMS, para esto deben realizarse estudios de flujos de carga de muestra a la columna y de elusión de las interferencias, así como del Cd. El método puede ser empleado para medir y certificar el Cd en materiales de referencia de sedimento marino y realizando ajustes de preparación de muestra, podría tener un alcance para otros materiales ambientales, como agua residual, agua de río, de lago y de mar; para suelos y sedimentos de río o lago.

Esta metodología podría desempeñarse aún mejor para las relaciones isotópicas $^{111}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$, $^{111}\text{Cd}/^{114}\text{Cd}$, en muestras con contenidos menores a 0,01 mg/kg de Cd, a través de realizar estudios con métodos previos de separación o de enmascaramiento del Sn, empleando un análisis químico sobre las especies de Sn que podrían separarse ó enmascararse antes de aplicar la separación del Cd.

VIII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR), 1999, Toxicological profile for cadmium. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA, USA.
- Alfassi Z. B., Wai. Ch. M., 1992, *Preconcentration Techniques for Trace Elements*, CRC Press, vol. 33, pp. 101, 181, 243.
- Anton C., 2006, Contaminantes inorgánicos. Metales pesados, cadmio (Cd) y mercurio (Hg), Departamento de Química Agrícola, Facultad de Ciencias C-VII. Universidad Autónoma de Madrid.
- Barrios C. y Neuberger L., 2004, Cadmio, Metales: Acumulación, toxicidad humanos. Utilización: cromados. Contaminación agua y medio ambiente. Universidad Autónoma de Barcelona.
- Bièvre P., Stoepler H. M., 1994, Trace Element Analysis in Biological Specimens. R.F.M. Techniques and instrumentation in analytical chemistry- *Elsevier*, vol 15.
- Burns D.T., Danzer K. Townshend A., 2002, Use of the terms “recovery” and “apparent recovery” in analytical procedures, IUPAC Recommendations, *Pure and Applied Chemistry*, vol. 74, No. 11, pp. 2201 – 2205.
- Camel V., 2003, Solid phase extraction of trace elements, *Elsevier Spectrochimica Acta*, Part B, vol. 58, pp. 1177 – 1233.
- CENAM 2001, Informe de revisión de Normas NOM y NMX relacionado con mediciones químicas.
- Cesur H., Bati B., 2001, Determination of cadmium by FAAS after solid-phase extraction of its 1-Benzilpiperazinedithiocarbamate complex on microcrystalline Naphthalene, *Turkish Journal of Chemistry*, vol. 26, pp. 29 – 35.
- Cesur H., Aksu C., 2006, Determination of cadmium and zinc in fertilizer samples by FAAS after solid-phase extraction with freshly precipitated manganese-diethyldithiocarbamate, *Analytical Sciences*, vol. 22, pp. 727 – 730.
- Consultative Committee for Amount of Substance (CCQM), 1999, *Report of the 5th Meeting*, Bureau International des Poids et Mesures, Sèvres, France, ISBN-92-822-2169-5.
- Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Gaus, P. L., 1994, *Química Inorgánica Básica*, 3a Edición. Limusa, México.
- Cuéllar L, Cuéllar C., 2000. Contaminación, Animales Acuáticos y Acuicultura, Presentación de la Mesa: "*Producción Animal y Ecología*". Real Academia de Ciencias Veterinarias de España. Facultad de Veterinaria U.C.M.

- Cvitaš T., 1996, Quantities Describing Compositions of Mixtures, *Metrologia*, vol. 33, pp.35-39.
- Diemer J., Vogl J., Quetel C.R., Linsinger T., Taylor P., Lamberty A., Pauwels J., 2001, SI-Traceable certification of the amount content of cadmium below the ng g^{-1} level in blood samples by isotope dilution ICP-MS applied as a primary method of measurement, *Fresenius Journal Analytical Chemistry*, vol. 370, pp. 492 – 498.
- Dowex, 2004, DOWEX™ Fine Mesh Spherical Ion Exchange Resins For Fine Chemical and Pharmaceutical Column Separations, *Liquid Separations*, No. 177-01509-904.
- Dupont A., Boreiko C., Van Assche F., 2000, *Cadmium products – The issues and Answers*, International Lead Zinc Research Organization and International Zinc Association Europe.
- Ellison S. L. R. Including correlation effects in an improved spreadsheet calculation of combined standard uncertainties, 2005, *Accreditation and Quality Assurance*, vol. 10, pp. 338 – 343.
- Entidad Mexicana de Acreditación, 2005, *Laboratorios Acreditados*. Comité De evaluación de laboratorios de ensayo, entidad mexicana de acreditación a.c.
- Environmental Protection Agency (EPA), 2006, *Contaminated Sediment in Water, Major Contaminants*, U.S.
- Esteban L. 1993, *La Espectrometría de Masas en Imágenes*, ACK Comunicación, pp. 87–95.
- EURACHEM-CITAC, 2000, *Guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, 2nd. Edition, ISBN 0 948926 15 5.
- Fassett J. D., 1995, Isotopic and Nuclear Analytical Techniques in Biological Systems: A Critical Study, Part X. Elemental isotope dilution analysis with radioactive and stable isotopes, IUPAC, *Pure and Applied. Chemistry*, vol. 67, no. 11, pp. 1943-1949.
- Faure G., 1998, *Principles of Isotope Geology*, Chapter 5 Mass spectrometry, John Wiley & Sons, pp. 56-65.
- Galvão L. A.C., Corey G. 1987, *Cadmio*, Serie Vigilancia 4, Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud, OPS, OMS, pp. 3 -19.
- García L., Robles R., Valenzuela E., 1999, Las Metalotioneinas y su relación con la toxicidad del cadmio en los mamíferos, *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, vol. 15, no. 2, pp. 113 – 120.
- García L., Soto M. S., Jara M. E., Gómez A., 2004, Fracciones geoquímicas de Cd, Cu y Pb en sedimentos costeros superficiales de zonas ostrícolas del Estado de Sonora, México, *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, vol. 20, no.4, pp. 159–167.

- Grágeda M., 2006, Desarrollos actuales en tratamientos de riles por métodos electroquímicos, *Journal Ciencia Abierta*, ISSN: 0717-8948, pp. 9 – 22.
- Hart S. R., Zindler A., 1989, Isotope Fractionation Laws: A Test Using Calcium, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, vol. 89, pp. 287-301.
- International Organization for Standardization (ISO), 2004, *Guide 35, Reference Materials — General and Statistical Principles for Certification*, Geneva Switzerland.
- International Organization for Standardization, (ISO), 1995, *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements*, Geneva, Switzerland.
- International Organization for Standardization, (ISO VIM), 2004, *International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology*, BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML. Geneva, Switzerland.
- International Program on Chemical Safety (IPCS) 1992, *IPCS INTOX Databank, Cadmium-Environmental Health Criteria 134*, Joint Program of ILO, UNEP and WHO.
- Kragten J., 1994, Calculating standard deviations and confidence intervals with a universally applicable spreadsheet technique, *The Analyst*, vol. 119, pp. 2161- 2166.
- Krishna M., Buat-Menard P., Olade M., Peterson P. J., Steinnes E., 1987, Group Report: The Need for Standard Reference Material for Metal Analyses Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environment, *SCOPE 31*, Chapter 5, Ed. T. C. Hutchinson and K. M. Meema, Published by John Wiley & Sons Ltd.
- Laeter J. R., Böhlke J. K., Bièvre P., Hidaka H., Peiser H. S., Rosman K. J. R., and Taylor P. 2003, Atomic Weights of the Elements: IUPAC Technical Report, Inorganic Chemistry Division, Commission on Atomic Weights and Isotopic Abundances, *Pure and Applied Chemistry*, vol.75, no. 6, pp. 683 – 800.
- Lafuente A., Marquez N., Perez-Lorenzo M., Pazo D., Esquifino A. I., 2001, Cadmium effects on hypothalamic-pituitary-testicular axis in male rats. *The Society for Experimental Biology and Medicine*, Dept. of Biochemistry, Facultad Medicine, Complutense University, 28040 Madrid, Spain.
- Luckey, T.D.; Venugopal, B., 1978, Metal toxicity in mammals 2, Chemical toxicity of metals and metalloids, New York, NY, Plenum Press, vol. 2, pp. 409.
- McClaren J.W., Siu K. W. M., Lam J.W., Willie S.N., 1990, Application of ICP-MS in marine analytical chemistry, *Journal of Analytical Chemistry*, vol. 337, pp. 721 – 728.

- Medina R., Zetina C., Comas. M., Pat R., 2004, Concentración de Cd, Cr y Pb en sedimentos y en tres especies de pepino de mar (clase holothuroidea) de las costas del Estado de Yucatán, México, *Ingeniería Revista Académica*, vol. 8, no. 002, pp. 7 – 19.
- Milton M. J. T., and Quinn T. J., 2001, Primary Methods for the Measurement of Amount of Substance, *Metrologia*, vol. 38. pp. 289-296.
- Ministry of Agriculture, Fisheries and Food Welsh Office Agriculture Department (MAFF), 1998, *The Soil Code - Code of Good Agricultural Practice for the Protection of Soil*, PB 2188, MAFF Publications, London, UK.
- Murphy K.E., Beary E. S., Rearick S., Vocke R. D., 2000, Isotope dilution ICP-MS for the certification of lead and cadmium in environmental standard reference materials, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, vol. 368, pp. 362–370.
- Murphy K.E., Long S.E., Vocke R. D., 2007, On the certification of cadmium at trace and ultratrace levels in standard reference materials using ID ICP-MS, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 387, pp. 2453 – 2461.
- NIST Special Publication 260-136, 2000, Standard Reference Materials, *Definitions of Terms and Modes Used at NIST for Value-Assignment of Reference Materials for Chemical Measurements*, CODEN: NSPUE2, U.S. Government printing office Washington.
- Organisation Internationale de Métrologie Légale (OIML D 28), 2004, *Conventional value of the result of weighing in air*, edition 2004(E).
- Papadakis I., Taylor P., Aregbe Y., 2001, CCQM-K13 key comparison cadmium and lead amount content in sediment, Final Report, Institute for Reference Materials and Measurements.
- Park Ch. J., Cho K. H., Suh J. K. and Han M.S., 2000, Determination of cadmium in sediment reference materials by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry with correction of tin isobaric interference using mass bias equations, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol.15, pp. 567 – 570.
- RAND, 1999, *Depleted uranium a review of the scientific literature as it pertains to Gulf war illnesses*, RAND Health's Center for Military Health Policy Research and the Forces and Resources Policy Center of the National Defense Research Institute, sponsored by the Office of the Special Assistant.
- Reinaudi N., Cardozo G., 2004, *Guía Didáctica: Gravimetría*, Cátedra de Química III, Facultad de Agronomía, UNLPAM.
- Rienitz O., 2001, Development of analytical chemistry Primary Method for the determination of physiologically relevant inorganic components in human serum, *PTB-Report*. PTB-ThEx-19, Brawnschweig, De.

- Ringbom A., 1979, *Formación de complejos en química analítica*, 1ª Edición, Ed. Alahmbra, S.A., Madrid, pp. 225 – 300.
- Rubinson K. A., Rubinson J. F., 2000, *Química Analítica Contemporánea*, 1ª Edición, Ed. Pearson Prentice may, México, pp. 429 – 430.
- Sahayam C., 1998, Determination of Cd, Cu, Pb, and Sb in environmental samples by ICP-AES using polyaniline for separation, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, Springer-Verlag, vol. 362, pp. 285- 288.
- Sato H. and Ueda J., 2000, Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of cadmium after coprecipitation with nickel diethyldithiocarbamate, *Analytical Sciences*, vol. 16, pp. 299 –301.
- Sato H., Ueda J., 2001, Coprecipitation of trace metals ions in water with bismuth (III) diethyldithiocarbamate for an electrothermal atomic absorption spectrometric determination, *Analytical Sciences*, vol.17, pp. 461 – 463.
- Scientific Committee on Problems of the Environment (SCOPE) of the International Council of Scientific Unions (ICSU), 2003, Risk assessment and management of environmental cadmium, *Second SCOPE Environmental Cadmium Workshop*, University of Ghent, Belgium.
- Secretaría de Economía (SE), 2005, *Informe de la Minería Mexicana 2006*, Dirección General de Promoción Minera.
- Skoog D., Holler J., Nieman T., 2001, *Principios de Análisis Instrumental*. 5ª Edición, Ed. McGraw-Hill, Madrid, pp. 278 -285.
- Skoog D., West D., Holler F., Crouch S., 2005, *Fundamentos de Química Analítica*, 8ª Edición, Ed. Thomson, México, pp. 926 – 931.
- Silva A., Barrocas P., Couto S., Costa J., 2005, Dietary intake and health effects of selected toxic elements, *Brazilian Journal Plant Physiology*, vol. 17(1), pp. 79 -93.
- Smolders E., Roberts A., 2000, *Report Workshop Environmental Cadmium in the Food Chain: Sources, Pathways, and Risks*. Belgian Academy of Sciences, Brussels.
- Thermo Electron Corporation GmbH, 2003, Finnigan ELEMENT 2 HR ICP-MS, ELEMENT 2 Demo Version 3.2, Bremen, Germany.
- Thomas R., 2001, A Beginner's Guide to ICP-MS, Part VII: Mass Separation Devices — Double-Focusing Magnetic-Sector Technology, *Spectroscopy tutorial*, vol. 16 (11), pp. 22 - 27.
- United Nations Conference on Trade and Development (UNCTAD), 2002, *Handbook of World Mineral Trade Statistics 1995-2000*, *Información sobre el cinc*, 6th issue, UNCTAD/ITCD/COM/37.
- Weisstein E. W. 2007, *Derivative*, MathWorld, Wolfram Research, Inc. Press LLC.

IX. ANEXOS

En los cuadros 9.1, 9.2 y 9.3 se muestra en las columnas las interferencias (molecular poliatómicas e isobáricas) para cada uno de los isótopos del Cd y su masa molar correspondiente. En letras color rojo se muestran las interferencias poliatómicas, en letras color azul las interferencias isobáricas que están presentes en la muestra de sedimento marino y en letras negrillas interferencias no significativas presentes en el sedimento por estar en contenidos muy bajos.

Cuadro 9.1 Interferencias espectrales en baja resolución [300] de los isótopos de Cd, de tipo isobárico y poliatómico, valores de M (g/mol) (Laeter et al., 2003; Thermo Electron 2003).

^{110}Cd	^{111}Cd	^{112}Cd	^{113}Cd	^{114}Cd
109.9	110.9	111.9	112.9	113.9
$^{72}\text{Ge}^{38}\text{Ar}$	$^{73}\text{Ge}^{38}\text{Ar}$	$^{74}\text{Ge}^{38}\text{Ar}$	$^{75}\text{As}^{38}\text{Ar}$	$^{76}\text{Se}^{38}\text{Ar}$
109.9	110.9	111.9	112.9	113.9
$^{70}\text{Ge}^{40}\text{Ar}$	$^{71}\text{Ga}^{40}\text{Ar}$	$^{72}\text{Ge}^{40}\text{Ar}$	$^{73}\text{Ge}^{40}\text{Ar}$	$^{74}\text{Ge}^{40}\text{Ar}$
109.9	110.9	111.9	112.9	113.9
$^{70}\text{Zn}^{40}\text{Ar}$	$^{75}\text{As}^{38}\text{Ar}$	$^{76}\text{Se}^{36}\text{Cl}$	$^{77}\text{Se}^{36}\text{Ar}$	$^{76}\text{Ge}^{38}\text{Ar}$
109.9	110.9	111.9	112.9	113.9
$^{74}\text{Ge}^{36}\text{Ar}$	$^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}$	$^{76}\text{Ge}^{36}\text{Ar}$	$^{97}\text{Mo}^{16}\text{O}$	$^{78}\text{Se}^{36}\text{Ar}$
109.9	110.9	111.9	112.9	113.9
$^{74}\text{Se}^{36}\text{Ar}$	$^{93}\text{Nb}^{18}\text{O}$	$^{96}\text{Mo}^{16}\text{O}$	^{113}In	$^{74}\text{Se}^{40}\text{Ar}$
109.9	110.9	111.9	112.9	113.9
$^{94}\text{Mo}^{16}\text{O}$	$^{74}\text{Ge}^{37}\text{Cl}$	$^{96}\text{Ru}^{16}\text{O}$	$^{95}\text{Mo}^{18}\text{O}$	$^{78}\text{Kr}^{36}\text{Ar}$
109.9	110.9	111.9	112.9	113.9
$^{94}\text{Zr}^{16}\text{O}$	$^{76}\text{Se}^{35}\text{Cl}$	$^{96}\text{Zr}^{16}\text{O}$	$^{76}\text{Se}^{37}\text{Cl}$	$^{98}\text{Ru}^{16}\text{O}$
109.9	110.9	111.9	112.9	113.9
$^{92}\text{Zr}^{16}\text{O}$	$^{74}\text{Se}^{37}\text{Cl}$	$^{94}\text{Mo}^{18}\text{O}$	$^{78}\text{Se}^{35}\text{Cl}$	$^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}$
109.9	110.9	111.9	112.9	113.9
^{110}Pd	$^{76}\text{Ge}^{35}\text{Cl}$	^{112}Sn	$^{76}\text{Ge}^{37}\text{Cl}$	^{114}Sn
109.9	110.9	111.9	112.9	113.9
$^{93}\text{Nb}^{17}\text{O}$	$^{94}\text{Mo}^{16}\text{O}^1\text{H}$	$^{94}\text{Zr}^{18}\text{O}$	$^{78}\text{Kr}^{35}\text{Cl}$	$^{96}\text{Mo}^{18}\text{O}$
109.9	110.9	111.9	112.9	113.9
$^{92}\text{Mo}^{18}\text{O}$	$^{94}\text{Zr}^{16}\text{O}^1\text{H}$	$^{75}\text{As}^{37}\text{Cl}$	$^{96}\text{Mo}^{16}\text{O}^1\text{H}$	$^{96}\text{Ru}^{18}\text{O}$
109.9	110.9	111.9	112.9	113.9
$^{73}\text{Ge}^{37}\text{Cl}$	$^{92}\text{Zr}^{18}\text{O}^1\text{H}$	$^{77}\text{Se}^{35}\text{Cl}$	$^{96}\text{Ru}^{16}\text{O}^1\text{H}$	$^{77}\text{Se}^{37}\text{Cl}$
109.9	110.9	111.9	112.9	113.9
$^{75}\text{As}^{35}\text{Cl}$	$^{93}\text{Nb}^{17}\text{O}^1\text{H}$	$^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}^1\text{H}$	$^{96}\text{Zr}^{16}\text{O}^1\text{H}$	$^{79}\text{Br}^{35}\text{Cl}$
109.9	110.9	111.9	112.9	113.9
$^{93}\text{Nb}^{16}\text{O}^1\text{H}$	$^{92}\text{Mo}^{18}\text{O}^1\text{H}$	$^{93}\text{Nb}^{18}\text{O}^1\text{H}$	$^{94}\text{Mo}^{18}\text{O}^1\text{H}$	$^{97}\text{Mo}^{16}\text{O}^1\text{H}$
109.9	110.9	111.9	112.9	113.9
$^{91}\text{Zr}^{18}\text{O}^1\text{H}$	$^{110}\text{Cd}^1\text{H}$	$^{111}\text{Cd}^1\text{H}$	$^{94}\text{Zr}^{18}\text{O}^1\text{H}$	$^{95}\text{Mo}^{18}\text{O}^1\text{H}$
109.9	110.9	111.9	112.9	113.9
	$^{110}\text{Pd}^1\text{H}$		$^{112}\text{Cd}^1\text{H}$	$^{113}\text{In}^1\text{H}$
	110.9		112.9	113.9
	$^{93}\text{Nb}^{16}\text{O}^2\text{H}$		$^{112}\text{Sn}^1\text{H}$	$^{113}\text{Cd}^1\text{H}$
	110.9		112.9	113.9

Cuadro 9.2 Interferencias espectrales de tipo isobárico y poliatómico para los isótopos de Cd, con un poder de resolución de 4 000, valores de M (g/mol) (Laeter et al., 2003; Termo Electrón 2003).

^{110}Cd	^{111}Cd	^{112}Cd	^{113}Cd	^{114}Cd
109.90	110.90	111.90	112.90	113.90
$^{72}\text{Ge}^{38}\text{Ar}$	$^{73}\text{Ge}^{38}\text{Ar}$	$^{74}\text{Ge}^{38}\text{Ar}$	$^{75}\text{As}^{38}\text{Ar}$	$^{76}\text{Se}^{38}\text{Ar}$
109.88	110.89	111.88	112.88	113.88
$^{70}\text{Ge}^{40}\text{Ar}$	$^{71}\text{Ga}^{40}\text{Ar}$	$^{72}\text{Ge}^{40}\text{Ar}$	$^{73}\text{Ge}^{40}\text{Ar}$	$^{74}\text{Ge}^{40}\text{Ar}$
109.89	110.89	111.88	112.89	113.88
$^{70}\text{Zn}^{40}\text{Ar}$	$^{75}\text{As}^{38}\text{Ar}$	$^{76}\text{Se}^{36}\text{Cl}$	$^{77}\text{Se}^{36}\text{Ar}$	$^{76}\text{Ge}^{38}\text{Ar}$
109.89	110.89	111.89	112.89	113.88
$^{74}\text{Ge}^{36}\text{Ar}$	$^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}$	$^{76}\text{Ge}^{36}\text{Ar}$	$^{97}\text{Mo}^{16}\text{O}$	$^{78}\text{Se}^{36}\text{Ar}$
109.89	110.90	111.89	112.90	113.88
$^{74}\text{Se}^{36}\text{Ar}$	$^{93}\text{Nb}^{18}\text{O}$	$^{96}\text{Mo}^{16}\text{O}$	^{113}In	$^{74}\text{Se}^{40}\text{Ar}$
109.89	110.91	111.90	112.90	113.88
$^{94}\text{Mo}^{16}\text{O}$	$^{74}\text{Ge}^{37}\text{Cl}$	$^{96}\text{Ru}^{16}\text{O}$	$^{95}\text{Mo}^{18}\text{O}$	$^{78}\text{Kr}^{36}\text{Ar}$
109.90	110.89	111.90	112.91	113.89
$^{94}\text{Zr}^{16}\text{O}$	$^{76}\text{Se}^{35}\text{Cl}$	$^{96}\text{Zr}^{16}\text{O}$	$^{76}\text{Se}^{37}\text{Cl}$	$^{98}\text{Ru}^{16}\text{O}$
109.90	110.89	111.90	112.89	113.90
$^{92}\text{Zr}^{16}\text{O}$	$^{74}\text{Se}^{37}\text{Cl}$	$^{94}\text{Mo}^{18}\text{O}$	$^{78}\text{Se}^{35}\text{Cl}$	$^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}$
109.90	110.89	111.90	112.89	113.90
^{110}Pd	$^{76}\text{Ge}^{35}\text{Cl}$	^{112}Sn	$^{76}\text{Ge}^{37}\text{Cl}$	^{114}Sn
109.91	110.89	111.90	112.89	113.90
$^{93}\text{Nb}^{17}\text{O}$	$^{94}\text{Mo}^{16}\text{O}^{1}\text{H}$	$^{94}\text{Zr}^{18}\text{O}$	$^{78}\text{Kr}^{35}\text{Cl}$	$^{96}\text{Mo}^{18}\text{O}$
109.91	110.9	111.91	112.89	113.90
$^{92}\text{Mo}^{18}\text{O}$	$^{94}\text{Zr}^{16}\text{O}^{1}\text{H}$	$^{75}\text{As}^{37}\text{Cl}$	$^{96}\text{Mo}^{16}\text{O}^{1}\text{H}$	$^{96}\text{Ru}^{18}\text{O}$
109.91	110.91	111.89	112.91	113.91
$^{73}\text{Ge}^{37}\text{Cl}$	$^{92}\text{Zr}^{18}\text{O}^{1}\text{H}$	$^{77}\text{Se}^{35}\text{Cl}$	$^{96}\text{Ru}^{16}\text{O}^{1}\text{H}$	$^{77}\text{Se}^{37}\text{Cl}$
109.89	110.91	111.89	112.91	113.89
$^{75}\text{As}^{35}\text{Cl}$	$^{93}\text{Nb}^{17}\text{O}^{1}\text{H}$	$^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}^{1}\text{H}$	$^{96}\text{Zr}^{16}\text{O}^{1}\text{H}$	$^{79}\text{Br}^{35}\text{Cl}$
109.89	110.91	111.91	112.91	113.89
$^{93}\text{Nb}^{16}\text{O}^{1}\text{H}$	$^{92}\text{Mo}^{18}\text{O}^{1}\text{H}$	$^{93}\text{Nb}^{18}\text{O}^{1}\text{H}$	$^{94}\text{Mo}^{18}\text{O}^{1}\text{H}$	$^{97}\text{Mo}^{16}\text{O}^{1}\text{H}$
109.91	110.91	111.91	112.91	113.91
$^{91}\text{Zr}^{18}\text{O}^{1}\text{H}$	$^{110}\text{Cd}^{1}\text{H}$	$^{111}\text{Cd}^{1}\text{H}$	$^{94}\text{Zr}^{18}\text{O}^{1}\text{H}$	$^{95}\text{Mo}^{18}\text{O}^{1}\text{H}$
109.91	110.91	111.91	112.91	113.91
	$^{110}\text{Pd}^{1}\text{H}$		$^{112}\text{Cd}^{1}\text{H}$	$^{113}\text{In}^{1}\text{H}$
	110.91		112.91	113.91
	$^{93}\text{Nb}^{16}\text{O}^{2}\text{H}$		$^{112}\text{Sn}^{1}\text{H}$	$^{113}\text{Cd}^{1}\text{H}$
	110.92		112.91	113.91

Cuadro 9.3 Interferencias espectrales de tipo isobárico y poliatómico para los isótopos de Cd, con un poder de resolución de 10 000, valores de M (g/mol) (Laeter et al., 2003; Termo Electrón 2003).

^{110}Cd	^{111}Cd	^{112}Cd	^{113}Cd	^{114}Cd
109.903	110.904	111.903	112.904	113.903
$^{94}\text{Mo}^{16}\text{O}$	$^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}$	$^{96}\text{Mo}^{16}\text{O}$	$^{97}\text{Mo}^{16}\text{O}$	$^{98}\text{Ru}^{16}\text{O}$
109.900	110.901	111.900	112.901	113.900
$^{94}\text{Zr}^{16}\text{O}$	$^{93}\text{Nb}^{18}\text{O}$	$^{96}\text{Ru}^{16}\text{O}$	^{113}In	$^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}$
109.901	110.906	111.903	112.904	113.900
$^{92}\text{Zr}^{16}\text{O}$	$^{94}\text{Mo}^{16}\text{O}^1\text{H}$	$^{96}\text{Zr}^{16}\text{O}$	$^{95}\text{Mo}^{18}\text{O}$	^{114}Sn
109.904	110.908	111.903	112.905	113.903
^{110}Pd	$^{94}\text{Zr}^{16}\text{O}^1\text{H}$	$^{94}\text{Mo}^{18}\text{O}$	$^{96}\text{Mo}^{16}\text{O}^1\text{H}$	$^{96}\text{Mo}^{18}\text{O}$
109.905	110.909	111.904	112.907	113.904
$^{93}\text{Nb}^{17}\text{O}$	$^{92}\text{Zr}^{18}\text{O}^1\text{H}$	^{112}Sn	$^{96}\text{Ru}^{16}\text{O}^1\text{H}$	$^{96}\text{Ru}^{18}\text{O}$
109.906	110.912	111.905	112.910	113.907
$^{92}\text{Mo}^{18}\text{O}$	$^{93}\text{Nb}^{17}\text{O}^1\text{H}$	$^{94}\text{Zr}^{18}\text{O}$	$^{96}\text{Zr}^{16}\text{O}^1\text{H}$	$^{97}\text{Mo}^{16}\text{O}^1\text{H}$
109.906	110.913	111.905	112.911	113.909
$^{93}\text{Nb}^{16}\text{O}^1\text{H}$	$^{92}\text{Mo}^{18}\text{O}^1\text{H}$	$^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}^1\text{H}$	$^{94}\text{Mo}^{18}\text{O}^1\text{H}$	$^{95}\text{Mo}^{18}\text{O}^1\text{H}$
109.913	110.914	111.909	112.912	113.913
$^{91}\text{Zr}^{18}\text{O}^1\text{H}$	$^{110}\text{Cd}^1\text{H}$	$^{111}\text{Cd}^1\text{H}$	$^{94}\text{Zr}^{18}\text{O}^1\text{H}$	$^{113}\text{In}^1\text{H}$
109.913	110.911	119.912	112.913	113.912
	$^{110}\text{Pd}^1\text{H}$		$^{112}\text{Cd}^1\text{H}$	$^{113}\text{Cd}^1\text{H}$
	110.913		112.911	113.912
			$^{112}\text{Sn}^1\text{H}$	
			112.913	

Cuadro 9.4 Resumen de experimentos realizados durante la optimización de la separación de Cd, empleando cromatografía de intercambio iónico con disoluciones sintéticas y sedimento marino.

Experimento	Cd mg/kg	Matriz	Resina		Elución alcalinos, Al, Fe, Cr	Elución Pb, Mo, Sn			Elución Cd*	No. fracciones de 4 mL colectadas
			n/u	Forma						
Mix1a	0.1	7 % HCl	nueva	NO ₃ ⁻	2.5 % HCl	0.25 % HCl			2.5 % HNO ₃	8 y 1 de 3 mL
Mix1b	0.1	7 % HCl	usada	Cl ⁻	2.5 % HCl	0.25 % HCl			2.5 % HNO ₃	9 y 1 de 1 mL
Mix1c	0.1	7 % HCl	usada	Cl ⁻	2.5 % HCl	0.1 % HCl			2.5 % HNO ₃	8 y 1 de 3.5 mL
Mix1d	0.1	7 % HCl	usada	Cl ⁻	2.5 % HCl	0.25 % HCl	0.25 % HCl		2.5 % HNO ₃	11 y 1 de 3.5 mL
Mix1e	0.1	7 % HCl	usada	Cl ⁻	2.5 % HCl	0.1 % HCl	0.1 % HCl		2.5 % HNO ₃	11 y 1 de 1 mL
Mix1f	0.1	7 % HCl	usada	Cl ⁻	12.4% HCl + 13.3% HF	0.1 % HCl			2.5 % HNO ₃	8 y 1 de 3 mL
Mix2a	0.01	7 % HCl	nueva	Cl ⁻	2.5 % HCl	0.25 % HCl			2.5 % HNO ₃	8 y 1 de 3 mL
Mix2b	0.01	7 % HCl	usada	Cl ⁻	2.5 % HCl	0.25 % HCl			2.5 % HNO ₃	8 y 1 de 3 mL
Mix2c	0.01	7 % HCl	nueva	Cl ⁻	2.5 % HCl	0.5 % HCl			2.5 % HNO ₃	8 y 1 de 3 mL
Mix2d	0.01	7 % HCl	nueva	Cl ⁻	2.5 % HCl	1 % HCl			2.5 % HNO ₃	8 y 1 de 3 mL
Mix2e	0.01	7 % HCl	usada	Cl ⁻	2.5 % HCl	0.5 % HCl	0.5 % HNO ₃	1 % HNO ₃	2.5 % HNO ₃	13
Mix2f	0.01	7 % HCl	usada	NO ₃ ⁻	2.5 % HCl	0.5 % HCl	0.5 % HNO ₃	1 % HNO ₃	2.5 % HNO ₃	13
Mix2g	0.01	7 % HCl	usada	NO ₃ ⁻	2.5 % HCl	0.25 % HCl		1 % HNO ₃	2.5 % HNO ₃	10 y 1 de 3 mL
Mix3a	0.01	7 % HCl 3 % HClO ₄	usada	NO ₃ ⁻	2.5 % HCl	0.25 % HCl		1 % HNO ₃	2.5 % HNO ₃	10 y 1 de 3 mL
Cd-HCl	0.014	7 % HCl	usada	NO ₃ ⁻	2.5 % HCl	0.25 % HCl		1 % HNO ₃	2.5 % HNO ₃	10 y 1 de 3 mL
Cd-HClO ₄	0.014	7 % HCl 0.5 % HClO ₄	usada	NO ₃ ⁻	2.5 % HCl	0.25 % HCl		1 % HNO ₃	2.5 % HNO ₃	10 y 1 de 3 mL
Sedimento 1 (0.15 g en 10 g)	0.012	7 % HCl 0.5 % HClO ₄	usada	NO ₃ ⁻	2.5 % HCl	0.25 % HCl		1 % HNO ₃	2.5 % HNO ₃	10 y 1 de 3 mL
Sedimento 2 (0.15 g en 10 g)	0.012	7 % HCl 0.5 % HClO ₄	nueva	NO ₃ ⁻	2.5 % HCl	0.25 % HCl		1 % HNO ₃	2.5 % HNO ₃	10 y 1 de 3 mL
Sedimento 3 (0.15 g en 3 g)	0.040	7 % HCl 0.5 % HClO ₄	usada	NO ₃ ⁻	2.5 % HCl	0.25 % HCl		1 % HNO ₃	2.5 % HNO ₃	10 y 1 de 3 mL

Cuadro 9.5 Resultados de la determinación de Cd en sedimento marino (SRM 2707) empleando CI-DI-ICP-SFMS, para las relaciones isotópicas $^{111}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$, $^{111}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$, $^{111}\text{Cd}/^{113}\text{Cd}$ y $^{111}\text{Cd}/^{114}\text{Cd}$.

$^{111}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$

Mezclas	$k_{(Cd, x)}$	$w_{(Cd, x)}$	w_{dry}	m_x	m_{yx}	$w_{(Cd, z)}$	m_z	m_{yz}	R_{bz}	R_{bx}	$M_{(Cd)}^*$	R_x	R_z^*	R_y
	$\mu\text{mol/kg}$	$\mu\text{g/g}$	g/g	g	g	$\mu\text{g/g}$	g	g	$^{111}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$	g/mol	$^{111}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$			
1 Sedimento	7.356	0.8269	0.9693	0.1530	0.9975	0.0432	2.9284	0.9947	1.951	1.982	112.4	1.025	290.6	
2 Sedimento	7.389	0.8306	0.9693	0.1523	0.9974	0.0432	2.9384	0.9983	1.957	1.987	112.4	1.025	290.6	
3 Sedimento	7.396	0.8314	0.9693	0.1536	0.9979	0.0432	2.9456	0.9993	1.960	1.984	112.4	1.025	290.6	
Promedio	7.380	0.8296												

$^{111}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$

Mezclas	$k_{(Cd, x)}$	$w_{(Cd, x)}$	w_{dry}	m_x	m_{yx}	$w_{(Cd, z)}$	m_z	m_{yz}	R_{bz}	R_{bx}	$M_{(Cd)}^*$	R_x	R_z^*	R_y
	$\mu\text{mol/kg}$	$\mu\text{g/g}$	g/g	g	g	$\mu\text{g/g}$	g	g	$^{111}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$	g/mol	$^{111}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$			
1 Sedimento	7.386	0.8303	0.9693	0.1530	0.9975	0.0432	2.9284	0.9947	1.004	1.018	112.4	0.530	47.95	
2 Sedimento	7.230	0.8128	0.9693	0.1523	0.9974	0.0432	2.9384	0.9983	0.996	1.022	112.4	0.530	47.95	
3 Sedimento	7.413	0.8334	0.9693	0.1536	0.9979	0.0432	2.9456	0.9993	1.008	1.018	112.4	0.530	47.95	
Promedio	7.343	0.8255												

$^{111}\text{Cd}/^{113}\text{Cd}$

Mezclas	$k_{(Cd, x)}$	$w_{(Cd, x)}$	w_{dry}	m_x	m_{yx}	$w_{(Cd, z)}$	m_z	m_{yz}	R_{bz}	R_{bx}	$M_{(Cd)}^*$	R_x	R_z^*	R_y
	$\mu\text{mol/kg}$	$\mu\text{g/g}$	g/g	g	g	$\mu\text{g/g}$	g	g	$^{111}\text{Cd}/^{113}\text{Cd}$	g/mol	$^{111}\text{Cd}/^{113}\text{Cd}$			
1 Sedimento	7.417	0.8338	0.9693	0.1530	0.9975	0.0432	2.9284	0.9947	2.001	2.025	112.4	1.047	174.4	
2 Sedimento	7.358	0.8271	0.9693	0.1523	0.9974	0.0432	2.9384	0.9983	1.974	2.009	112.4	1.047	174.4	
3 Sedimento	7.333	0.8244	0.9693	0.1536	0.9979	0.0432	2.9456	0.9993	2.003	2.036	112.4	1.047	174.4	
Promedio	7.370	0.8284												

$^{111}\text{Cd}/^{114}\text{Cd}$

Mezclas	$k_{(Cd, x)}$	$w_{(Cd, x)}$	w_{dry}	m_x	m_{yx}	$w_{(Cd, z)}$	m_z	m_{yz}	R_{bz}	R_{bx}	$M_{(Cd)}^*$	R_x	R_z^*	R_y
	$\mu\text{mol/kg}$	$\mu\text{g/g}$	g/g	g	g	$\mu\text{g/g}$	g	g	$^{111}\text{Cd}/^{114}\text{Cd}$	g/mol	$^{111}\text{Cd}/^{114}\text{Cd}$			
1 Sedimento	7.354	0.8267	0.9693	0.1530	0.9975	0.0432	2.9284	0.9947	0.853	0.866	112.4	0.446	91.3	
2 Sedimento	7.343	0.8254	0.9693	0.1523	0.9974	0.0432	2.9384	0.9983	0.836	0.852	112.4	0.446	91.3	
3 Sedimento	7.382	0.8299	0.9693	0.1536	0.9979	0.0432	2.9456	0.9993	0.857	0.868	112.4	0.446	91.3	
Promedio	7.360	0.8273												

Todos los valores de masa convencional se corrigieron por empuje del aire a obtener la masa real (m_i), empleando el factor de corrección de empuje del aire de la ecuación 17 (sección 5.4) de acuerdo a lo descrito en OIML D 28 (2004).

* Valores de la IUPAC (Laeter et al., 2003).

Cuadro 9.6 Informe de la estimación de incertidumbre Cd en sedimento marino (SRM 2707) empleando CI-DI-ICP-SFMS, para la relación isotópica $^{111}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$.

Magnitud	x_i	u	Unidad	$c^2 u^2(x_i)$	Tipo A/B	Descripción
$w_{(\text{Cd},z)}$	43.1515	6.5E-02	µg/kg	1.2E-04	Normal B	fracción de masa del MRC puro z
M_z	112.4116	4.0E-04	µg/µmol	6.9E-10	Rectangular B	masa molar del Cd (IUPAC)
b_z	1.0010	4.5E-06		1.1E-09	Rectangular B	factor de corrección por empuje de aire de m_z
m_z	2.9225	9.5E-05	g	5.8E-08	Rectangular B	masa del MRC primario z
b_{yz}	1.0010	4.5E-06		1.1E-09	Rectangular B	factor de corrección por empuje de aire de m_y en la mezcla z
m_{yz}	0.9927	8.9E-05	g	4.3E-07	Rectangular B	masa de y en la mezcla z
b_x	1.0003	1.6E-05		1.5E-08	Rectangular B	factor de corrección por empuje de aire de m_x
m_x	0.1528	8.6E-05	g	1.7E-05	Rectangular B	masa of muestra x
b_{yx}	1.0010	4.5E-06		1.1E-09	Rectangular B	factor de corrección por empuje de aire de m_y en la mezcla x
m_{yx}	0.9955	8.9E-05	g	4.3E-07	Rectangular B	masa de y en la mezcla x
R_y	290.6061	1.5E+01		1.6E-09	Rectangular B	relación isotópica en el isótopo y
R_{bx}	1.9824	2.4E-03		3.3E-04	Normal A	relación isotópica en la mezcla x
R_x	1.0248	1.8E-02		1.9E-02	Rectangular B	relación isotópica en la muestra x
R_z	1.0248	1.8E-02		2.0E-02	Rectangular B	relación isotópica en el MRC puro z
R_{bz}	1.9515	2.4E-03		3.6E-04	Normal A	relación isotópica en la mezcla z
w_{dry}	0.9693	1.7E-04	g/g	1.7E-06	Rectangular B	humedad de la muestra
D	1.0000	1.4E-03		1.1E-04	Normal A	método
$\Sigma c^2 u^2(x_i)$				0.040		
$2 \Sigma \Sigma c_i c_j u(x_i) u(x_j) r(R_x, R_z)$				-0.039		
$k_{(\text{Cd},x)}$	7.356		µmol/kg	0.031		contenido de Cd en sedimento marino

La incertidumbre expandida, se estimó empleando un factor de cobertura $k = 2$

7.356 ± 0.061 µmol/kg de Cd en sedimento marino

Cuadro 9.7 Informe de la estimación de incertidumbre Cd en sedimento marino (SRM 2707) empleando CI-DI-ICP-SFMS para la relación isotópica $^{111}\text{Cd}/^{112}\text{Cd}$.

Magnitud	x_i	u	Unidad	$c^2 u^2(x_i)$	Tipo A/B	Descripción
$w_{(Cd,z)}$	43.1515	6.47E-02	$\mu\text{g}/\text{kg}$	1.2E-04	Normal B	fracción de masa del MRC puro z
M_z	112.4116	4.00E-04	$\mu\text{g}/\mu\text{mol}$	6.9E-10	Rectangular B	masa molar del Cd (IUPAC)
b_z	1.0010	4.52E-06		1.1E-09	Rectangular B	factor de corrección por empuje de aire de m_z
m_z	2.9225	9.54E-05	g	5.8E-08	Rectangular B	masa del MRC primario z
b_{yz}	1.0010	4.52E-06		1.1E-09	Rectangular B	factor de corrección por empuje de aire de m_y en la mezcla z
m_{yz}	0.9927	8.85E-05	g	4.3E-07	Rectangular B	masa de y en la mezcla z
b_x	1.0003	1.65E-05		1.5E-08	Rectangular B	factor de corrección por empuje de aire de m_x
m_x	0.1528	8.55E-05	g	1.7E-05	Rectangular B	masa of muestra x
b_{yx}	1.0010	4.52E-06		1.1E-09	Rectangular B	factor de corrección por empuje de aire de m_y en la mezcla x
m_{yx}	0.9955	8.85E-05	g	4.3E-07	Rectangular B	masa de y en la mezcla x
R_y	47.9500	4.24E-01		3.7E-10	Rectangular B	relación isotópica en el isótopo y
R_{bx}	1.0180	3.01E-03		2.1E-03	Normal A	relación isotópica en la mezcla x
R_x	0.5305	6.79E-03		1.1E-02	Rectangular B	relación isotópica en la muestra x
R_z	0.5305	6.79E-03		1.1E-02	Rectangular B	relación isotópica en el MRC puro z
R_{bz}	1.0043	2.32E-03		1.3E-03	Normal A	relación isotópica en la mezcla z
w_{dry}	0.9693	1.70E-04	g/g	1.7E-06	Rectangular B	humedad de la muestra
D	1.0000	6.41E-03		2.2E-03	Normal A	método
$\Sigma c^2 u^2(x_i)$				0.028		
$2 \Sigma \Sigma c_j c_i u(x_i) u(x_j) r(R_x, R_z)$				-0.022		
$k_{(Cd,x)}$	7.386		$\mu\text{mol}/\text{kg}$	0.076		contenido de Cd en sedimento marino

La incertidumbre expandida, se estimó empleando un factor de cobertura $k = 2$

7.39 ± 0.15 $\mu\text{mol}/\text{kg}$ de Cd en sedimento marino

Cuadro 9.8 Informe de la estimación de incertidumbre Cd en sedimento marino (SRM 2707) empleando CI-DI-ICP-SFMS para la relación isotópica $^{111}\text{Cd}/^{113}\text{Cd}$.

Magnitud	x_i	u	Unidad	$c^2 u^2(x_i)$	Tipo A/B	Descripción
$w_{(\text{Cd},z)}$	43.1515	6.5E-02	$\mu\text{g}/\text{kg}$	1.2E-04	Normal B	fracción de masa del MRC puro z
M_z	112.4116	4.0E-04	$\mu\text{g}/\mu\text{mol}$	7.0E-10	Rectangular B	masa molar del Cd (IUPAC)
b_z	1.0010	4.5E-06		1.1E-09	Rectangular B	factor de corrección por empuje de aire de m_z
m_z	2.9225	9.5E-05	g	5.9E-08	Rectangular B	masa del MRC primario z
b_{yz}	1.0010	4.5E-06		1.1E-09	Rectangular B	factor de corrección por empuje de aire de m_y en la mezcla z
m_{yz}	0.9927	8.9E-05	g	4.4E-07	Rectangular B	masa de y en la mezcla z
b_x	1.0003	1.6E-05		1.5E-08	Rectangular B	factor de corrección por empuje de aire de m_x
m_x	0.1528	8.6E-05	g	1.7E-05	Rectangular B	masa of muestra x
b_{yx}	1.0010	4.5E-06		1.1E-09	Rectangular B	factor de corrección por empuje de aire de m_y en la mezcla x
m_{yx}	0.9955	8.9E-05	g	4.4E-07	Rectangular B	masa de y en la mezcla x
R_y	174.3636	5.5E+00		9.9E-10	Rectangular B	relación isotópica en el isótopo y
R_{bx}	2.0247	2.8E-03		4.6E-04	Normal A	relación isotópica en la mezcla x
R_x	1.0475	1.4E-02		1.2E-02	Rectangular B	relación isotópica en la muestra x
R_z	1.0475	1.4E-02		1.2E-02	Rectangular B	relación isotópica en el MRC puro z
R_{bz}	2.0011	3.5E-03		7.6E-04	Normal A	relación isotópica en la mezcla z
w_{dry}	0.9693	1.7E-04	g/g	1.7E-06	Rectangular B	humedad de la muestra
D	1.0000	2.8E-03		4.3E-04	Normal A	método
$\Sigma c^2 u^2(x_i)$				0.026		
$2 \Sigma \Sigma c_i c_j u(x_i) u(x_j) r(R_x, R_z)$				-0.024		
$k_{(\text{Cd},x)}$	7.417		$\mu\text{mol}/\text{kg}$	0.042		contenido de Cd en sedimento marino

La incertidumbre expandida, se estimó empleando un factor de cobertura $k = 2$

7.417 ± 0.085 $\mu\text{mol}/\text{kg}$ de Cd en sedimento marino

Cuadro 9.9 Informe de la estimación de incertidumbre Cd en sedimento marino (SRM 2707) empleando CI-DI-ICP-SFMS, para la relación isotópica $^{111}\text{Cd}/^{114}\text{Cd}$.

Magnitud	x_i	u	Unidad	$c^2 u^2(x_i)$	Tipo A/B	Descripción
$w_{(Cd,z)}$	43.1515	6.5E-02	$\mu\text{g}/\text{kg}$	1.2E-04	Normal B	fracción de masa del MRC puro z
M_z	112.4116	4.0E-04	$\mu\text{g}/\mu\text{mol}$	6.8E-10	Rectangular B	masa molar del Cd (IUPAC)
b_z	1.0010	4.5E-06		1.1E-09	Rectangular B	factor de corrección por empuje de aire de m_z
m_z	2.9225	9.5E-05	g	5.8E-08	Rectangular B	masa del MRC primario z
b_{yz}	1.0010	4.5E-06		1.1E-09	Rectangular B	factor de corrección por empuje de aire de m_y en la mezcla z
m_{yz}	0.9927	8.9E-05	g	4.3E-07	Rectangular B	masa de y en la mezcla z
b_x	1.0003	1.6E-05		1.5E-08	Rectangular B	factor de corrección por empuje de aire de m_x
m_x	0.1528	8.6E-05	g	1.7E-05	Rectangular B	masa of muestra x
b_{yx}	1.0010	4.5E-06		1.1E-09	Rectangular B	factor de corrección por empuje de aire de m_y en la mezcla x
m_{yx}	0.9955	8.9E-05	g	4.3E-07	Rectangular B	masa de y en la mezcla x
R_y	91.3333	1.5E+00		3.3E-10	Rectangular B	relación isotópica en el isótopo y
R_{bx}	0.8661	5.0E-03		7.5E-03	Normal A	relación isotópica en la mezcla x
R_x	0.4455	7.7E-03		1.9E-02	Rectangular B	relación isotópica en la muestra x
R_z	0.4455	7.7E-03		2.0E-02	Rectangular B	relación isotópica en el MRC puro z
R_{bz}	0.8525	2.1E-03		1.5E-03	Normal A	relación isotópica en la mezcla z
w_{dry}	0.9693	1.7E-04	g/g	1.7E-06	Rectangular B	humedad de la muestra
D	1.0000	3.8E-03		7.8E-04	Normal A	método
$\Sigma c^2 u^2(x_i)$				0.048		
$2 \Sigma \Sigma c_i c_j u(x_i) u(x_j) r(R_x, R_z)$				-0.039		
$k_{(Cd,x)}$	7.354		$\mu\text{mol}/\text{kg}$	0.099		contenido de Cd en sedimento marino

La incertidumbre expandida, se estimó empleando un factor de cobertura $k = 2$

7.35 ± 0.20 $\mu\text{mol}/\text{kg}$ de Cd en sedimento marino

Cuadro 9.10 Ejemplo de hoja de cálculo en Excel para la estimación de incertidumbre del valor medido de Cd en sedimento marino (SRM 2707), con CI-DI-ICP-SFMA para la relación $^{111}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$, empleando el método numérico aproximativo de diferenciación.

9.10. a) Matriz $f(x_i)$

		$w_{(Cd,z)}$	M_z	b_z	m_z	b_{yz}	m_{yz}	b_x	m_x	b_{yx}	m_{yx}	R_y	R_{bx}	R_x	R_z	R_{bz}	w_{dry}	D
i		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
	$u(x_i)$	0.064727	0.000400	0.000005	0.000095	0.000005	0.000089	0.000016	0.000086	0.000005	0.000089	15.261890	0.002354	0.017619	0.017619	0.002377	0.000170	0.001394
i	X_i	$[X_i]$	x_i	x_i	x_i	x_i	x_i	x_i	x_i	x_i	x_i	x_i	x_i	x_i	x_i	x_i	x_i	x_i
1	$w_{(Cd,z)}$	μg/g	43.152	43.1515	43.1515	43.1515	43.1515	43.1515	43.1515	43.1515	43.1515	43.1515	43.1515	43.1515	43.1515	43.1515	43.1515	43.1515
2	M_z	g/mol	112.412	112.4116	112.4116	112.4116	112.4116	112.4116	112.4116	112.4116	112.4116	112.4116	112.4116	112.4116	112.4116	112.4116	112.4116	112.4116
3	b_z	mg	1.001	1.001	1.001	1.001	1.001	1.001	1.001	1.001	1.001	1.001	1.001	1.001	1.001	1.001	1.001	1.001
4	m_z	g	2.923	2.9225	2.9225	2.9225	2.9225	2.9225	2.9225	2.9225	2.9225	2.9225	2.9225	2.9225	2.9225	2.9225	2.9225	2.9225
5	b_{yz}	1	1.001	1.001	1.001	1.001	1.001	1.001	1.001	1.001	1.001	1.001	1.001	1.001	1.001	1.001	1.001	1.001
6	m_{yz}	g	0.993	0.993	0.993	0.993	0.993	0.993	0.993	0.993	0.993	0.993	0.993	0.993	0.993	0.993	0.993	0.993
7	b_x	1	1.000	1.0003	1.0003	1.0003	1.0003	1.0003	1.0003	1.0003	1.0003	1.0003	1.0003	1.0003	1.0003	1.0003	1.0003	1.0003
8	m_x	g	0.153	0.153	0.153	0.153	0.153	0.153	0.153	0.153	0.153	0.153	0.153	0.153	0.153	0.153	0.153	0.153
9	b_{yx}	1	1.001	1.001	1.001	1.001	1.001	1.001	1.001	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010
10	m_{yx}	g	0.996	0.996	0.996	0.996	0.996	0.996	0.996	0.9955	0.9955	0.9955	0.9955	0.9955	0.9955	0.9955	0.9955	0.9955
11	R_y	1	290.606	290.6	290.6	290.6	290.6	290.6	290.6	290.6	290.6	290.6	290.6	290.6	290.6	290.6	290.6	290.6
12	R_{bx}	1	1.982	1.982	1.982	1.982	1.982	1.982	1.982	1.9824	1.9824	1.9824	1.9824	1.9824	1.9824	1.9824	1.9824	1.9824
13	R_x	1	1.025	1.025	1.025	1.025	1.025	1.025	1.025	1.025	1.025	1.025	1.025	1.025	1.025	1.025	1.025	1.025
14	R_z	1	1.025	1.025	1.025	1.025	1.025	1.025	1.025	1.0248	1.0248	1.0248	1.0248	1.0248	1.0248	1.0248	1.0248	1.0248
15	R_{bz}	1	1.951	1.951	1.951	1.951	1.951	1.951	1.951	1.9515	1.9515	1.9515	1.9515	1.9515	1.9515	1.9515	1.9515	1.9515
16	w_{dry}	g/g	0.969	0.969	0.969	0.969	0.969	0.969	0.969	0.969	0.969	0.969	0.969	0.969	0.969	0.969	0.969	0.969
17	D	1	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	$k_{(Cd,x)}$	μmol/kg	7.356	7.356	7.356	7.356	7.356	7.356	7.356	7.356	7.356	7.356	7.356	7.356	7.356	7.356	7.356	7.356

9.10. b) Matriz inversa

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
9	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
14	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
17	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1

9.10. c) Matriz $f[x_i + u(x_i)]$

		i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
i	X_i	$[X_i]$	$x_i + u(x_i)$	$x_i + u(x_i)$	$x_i + u(x_i)$	$x_i + u(x_i)$	$x_i + u(x_i)$	$x_i + u(x_i)$	$x_i + u(x_i)$	$x_i + u(x_i)$	$x_i + u(x_i)$	$x_i + u(x_i)$	$x_i + u(x_i)$	$x_i + u(x_i)$	$x_i + u(x_i)$	$x_i + u(x_i)$	$x_i + u(x_i)$	$x_i + u(x_i)$	$x_i + u(x_i)$
1	$w_{(Cd,z)}$	µg/g	43.2163	43.1515	43.1515	43.1515	43.1515	43.1515	43.1515	43.1515	43.1515	43.1515	43.1515	43.1515	43.1515	43.1515	43.1515	43.1515	43.1515
2	M_z	g/mol	112.4116	112.4120	112.4116	112.4116	112.4116	112.4116	112.4116	112.4116	112.4116	112.4116	112.4116	112.4116	112.4116	112.4116	112.4116	112.4116	112.4116
3	b_z	mg	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010
4	m_z	g	2.9225	2.9225	2.9225	2.9226	2.9225	2.9225	2.9225	2.9225	2.9225	2.9225	2.9225	2.9225	2.9225	2.9225	2.9225	2.9225	2.9225
5	b_{yz}	l	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010
6	m_{yz}	g	0.9927	0.9927	0.9927	0.9927	0.9927	0.9928	0.9927	0.9927	0.9927	0.9927	0.9927	0.9927	0.9927	0.9927	0.9927	0.9927	0.9927
7	b_x	l	1.0003	1.0003	1.0003	1.0003	1.0003	1.0003	1.0003	1.0003	1.0003	1.0003	1.0003	1.0003	1.0003	1.0003	1.0003	1.0003	1.0003
8	m_x	g	0.1528	0.1528	0.1528	0.1528	0.1528	0.1528	0.1528	0.1529	0.1528	0.1528	0.1528	0.1528	0.1528	0.1528	0.1528	0.1528	0.1528
9	b_{yx}	l	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010
10	m_{yx}	g	0.9955	0.9955	0.9955	0.9955	0.9955	0.9955	0.9955	0.9955	0.9955	0.9956	0.9955	0.9955	0.9955	0.9955	0.9955	0.9955	0.9955
11	R_y	l	290.61	290.61	290.61	290.61	290.61	290.61	290.61	290.61	290.61	290.61	305.87	290.61	290.61	290.61	290.61	290.61	290.61
12	R_{bx}	l	1.9824	1.9824	1.9824	1.9824	1.9824	1.9824	1.9824	1.9824	1.9824	1.9824	1.9824	1.9847	1.9824	1.9824	1.9824	1.9824	1.9824
13	R_x	l	1.0248	1.0248	1.0248	1.0248	1.0248	1.0248	1.0248	1.0248	1.0248	1.0248	1.0248	1.0248	1.0424	1.0248	1.0248	1.0248	1.0248
14	R_z	l	1.0248	1.0248	1.0248	1.0248	1.0248	1.0248	1.0248	1.0248	1.0248	1.0248	1.0248	1.0248	1.0248	1.0424	1.0248	1.0248	1.0248
15	R_{bz}	l	1.9515	1.9515	1.9515	1.9515	1.9515	1.9515	1.9515	1.9515	1.9515	1.9515	1.9515	1.9515	1.9515	1.9515	1.9539	1.9515	1.9515
16	w_{dry}	g/g	0.9693	0.9693	0.9693	0.9693	0.9693	0.9693	0.9693	0.9693	0.9693	0.9693	0.9693	0.9693	0.9693	0.9693	0.9693	0.9693	0.9693
17	D	l	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0014
$f[x_i + u(x_i)]$		µmol/kg	7.367	7.356	7.356	7.356	7.356	7.355	7.356	7.352	7.356	7.356	7.356	7.338	7.494	7.216	7.375	7.354	7.366

9.10. d) Matriz $f[x_i - u(x_i)]$

i	X_i	[X_i]	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
			$x_i - u(x_i)$	$x_i - u(x_i)$	$x_i - u(x_i)$	$x_i - u(x_i)$	$x_i - u(x_i)$	$x_i - u(x_i)$	$x_i - u(x_i)$	$x_i - u(x_i)$	$x_i - u(x_i)$	$x_i - u(x_i)$	$x_i - u(x_i)$	$x_i - u(x_i)$	$x_i - u(x_i)$	$x_i - u(x_i)$	$x_i - u(x_i)$	$x_i - u(x_i)$	$x_i - u(x_i)$
1	$w_{(Cu,z)}$	$\mu\text{g/g}$	43.0868	43.1515	43.1515	43.1515	43.1515	43.1515	43.1515	43.1515	43.1515	43.1515	43.1515	43.1515	43.1515	43.1515	43.1515	43.1515	43.1515
2	M_z	g/mol	112.4116	112.4112	112.4116	112.4116	112.4116	112.4116	112.4116	112.4116	112.4116	112.4116	112.4116	112.4116	112.4116	112.4116	112.4116	112.4116	112.4116
3	b_z	mg	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010
4	m_z	g	2.9225	2.9225	2.9225	2.9224	2.9225	2.9225	2.9225	2.9225	2.9225	2.9225	2.9225	2.9225	2.9225	2.9225	2.9225	2.9225	2.9225
5	b_{yz}	1	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010
6	m_{yz}	g	0.9927	0.9927	0.9927	0.9927	0.9927	0.9926	0.9927	0.9927	0.9927	0.9927	0.9927	0.9927	0.9927	0.9927	0.9927	0.9927	0.9927
7	b_x	1	1.0003	1.0003	1.0003	1.0003	1.0003	1.0003	1.0003	1.0003	1.0003	1.0003	1.0003	1.0003	1.0003	1.0003	1.0003	1.0003	1.0003
8	m_x	g	0.1528	0.1528	0.1528	0.1528	0.1528	0.1528	0.1528	0.1527	0.1528	0.1528	0.1528	0.1528	0.1528	0.1528	0.1528	0.1528	0.1528
9	b_{yx}	1	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010	1.0010
10	m_{yx}	g	0.9955	0.9955	0.9955	0.9955	0.9955	0.9955	0.9955	0.9955	0.9955	0.9954	0.9955	0.9955	0.9955	0.9955	0.9955	0.9955	0.9955
11	R_y	1	290.61	290.61	290.61	290.61	290.61	290.61	290.61	290.61	290.61	290.61	275.34	290.61	290.61	290.61	290.61	290.61	290.61
12	R_{bx}	1	1.9824	1.9824	1.9824	1.9824	1.9824	1.9824	1.9824	1.9824	1.9824	1.9824	1.9824	1.9800	1.9824	1.9824	1.9824	1.9824	1.9824
13	R_x	1	1.0248	1.0248	1.0248	1.0248	1.0248	1.0248	1.0248	1.0248	1.0248	1.0248	1.0248	1.0248	1.0072	1.0248	1.0248	1.0248	1.0248
14	R_z	1	1.0248	1.0248	1.0248	1.0248	1.0248	1.0248	1.0248	1.0248	1.0248	1.0248	1.0248	1.0248	1.0072	1.0248	1.0248	1.0248	1.0248
15	R_{bz}	1	1.9515	1.9515	1.9515	1.9515	1.9515	1.9515	1.9515	1.9515	1.9515	1.9515	1.9515	1.9515	1.9515	1.9491	1.9515	1.9515	1.9515
16	w_{dry}	g/g	0.9693	0.9693	0.9693	0.9693	0.9693	0.9693	0.9693	0.9693	0.9693	0.9693	0.9693	0.9693	0.9693	0.9693	0.9693	0.9691	0.9693
17	D	1	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	0.9986
$f[x_i - u(x_i)]$		$\mu\text{mol/kg}$	7.345	7.356	7.356	7.355	7.356	7.356	7.356	7.356	7.356	7.355	7.356	7.374	7.223	7.496	7.337	7.357	7.345

9.10. e) Resultado $U_{(k=2)}$

i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17		
x_i	$w_{(Cd,z)}$	M_z	b_z	m_z	b_{yz}	m_{yz}	b_x	m_x	b_{yx}	m_{yx}	R_y	R_{bx}	R_x	R_z	R_{bz}	w_{dry}	D		
$\Delta f = f[x_i + u(x_i)] - f[x_i - u(x_i)]$	$\mu\text{mol/kg}$	0.022	-0.000052	0.000066	0.00048	-0.000066	-0.0013	-0.00024	-0.0082	0.000066	0.0013	0.000084	-0.036	0.271	-0.2797	0.038	-0.0026	0.021	
$r(R_x, R_z)$	=	1.0												0.135	-0.140				
$\Sigma (c_i u(x_i))^2 = (\Delta f/2)^2$	=	0.040	1.2E-04	6.9E-10	1.1E-09	5.8E-08	1.1E-09	4.3E-07	1.5E-08	1.7E-05	1.1E-09	4.3E-07	1.7E-09	3.3E-04	1.8E-02	2.0E-02	3.6E-04	1.7E-06	1.1E-04
$2\Sigma c_i c_j u(x_i) u(x_j) r(R_x, R_z)$	=	-0.039																	
$u(y)^2 = \Sigma (c_i u(x_i))^2 + 2\Sigma c_i c_j u(x_i) u(x_j) r(R_x, R_z)$	=	0.0010																	
u_c	=	0.031																	
$U_{(k=2)}$	=	0.061																	

$$k_{(cd,x)} = 7.380 \pm 0.061 \text{ } \mu\text{mol/kg}$$

$$w_{(cd,x)} = 0.8296 \pm 0.0069 \text{ } \mu\text{g/g}$$