

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA
FACULTAD DE INGENIERIA QUÍMICA Y MANUFACTURERA



**PROCESOS ESPECTROSCÓPICOS APLICADOS EN LA
MINERIA E INDUSTRIAS AFINES**

INFORME TECNICO

**PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE:
INGENIERO QUÍMICO**

Presentada por :
Luz Guadalupe Blancas Palacios

Promoción 84 – II

**LIMA - PERU
1999**

AGRADECIMIENTO

Eterno agradecimiento a Jorge Dugald,
mi esposo; por su apoyo incondicional.



DEDICATORIA

A Jorge Alonso, Jorge Dugald y mi madre por su invaluable fuerza motivadora: el amor y la confianza en mí.

INDICE

	Pág.
I.- INTRODUCCION	08
II.- ACTIVIDAD PROFESIONAL	10
2.1 Organismo empresarial	11
2.2 Relación Profesional - Empleador	12
2.3 Trabajo Profesional desarrollado	12
2.4 Funciones desempeñadas que necesitaron el conocimiento de Técnicas Profesionales	15
2.5 Personal Supervisado	16
III.- PROCESOS ANALITICOS DESARROLLADOS	17
3.1 Antecedentes	18
3.2 Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS)	22
3.2.1 Introducción	22
3.2.2 Criterios de Instalación del Equipo	29
3.2.3 Condiciones de Trabajo	39
3.2.4 Secuencia Analítica - AAS	70
3.2.5 Aplicaciones	76
3.2.6 Modalidad de Análisis	107
3.2.7 Ventajas y Desventajas	107

3.3	Espectroscopia de Emisión con Plasma Acoplado	
	Inductivamente (ICP -AES)	109
3.3.1	Introducción	109
3.3.2	Condiciones de Instalación de Equipo	124
3.3.3	Condiciones Generales de Trabajo	129
3.3.4	Aplicaciones	144
3.3.5	Ventajas y Desventajas	151
IV.-	COMPARACION ENTRE AAS-FLAMA VS ICP	152
4.1	Rango Dinámico Lineal	153
4.2	Límite Detección Instrumental	155
4.3	Interferencias	155
4.4	Precisión	155
4.5	Capacidad Análisis	158
4.6	Automatización	160
4.7	Costos	160
4.8	Resumen	160
V.-	ASEGURAMIENTO DE CALIDAD	163
5.1	Ambiente	164
5.2	Equipos	164
5.3	Métodos	165
5.4	Materiales y Reactivos	167
5.5	Material de Referencia	168

5.6	Proceso Analítico	168
5.7	Procedimientos	169
5.8	Registros	172
VI.-	SEGURIDAD INDUSTRIAL	173
6.1	Medidas de Seguridad en el trabajo	174
6.2	Seguridad Interna	175
6.3	Seguridad Externa	181
VII.-	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	182
7.1	Conclusiones	183
7.2	Recomendaciones	184
VIII.-	REFERENCIAS	187
IX.-	APENDICE	190
9.1	Certificados de desempeño profesional entre 1987 y 1999	191
9.2	Cálculos en AAS - Flama e ICP	217
9.3	Factores de Conversión	218
9.4	Normas ISO-9000	219

I.- INTRODUCCION

INTRODUCCION

El territorio peruano tiene una amplia variedad de recursos naturales y de manera especial la minería porque existen minerales tanto metálicos como no - metálicos además de contar con una tradición que data de varios siglos atrás. El potencial de la minería peruana es reconocido mundialmente no sólo por ser un importante productor minero internacional sino también porque una parte importante de su extensión posee condiciones apropiadas para la ocurrencia de depósitos mineros . En los últimos años, las inversiones en el sector están permitiendo que el movimiento empresarial minero recobre parte del auge histórico y como evidencia se encuentran los proyectos y minas operativas de gran envergadura como: Antamina(Ancash, Cu-Zn), Yanacocha(Cajamarca - Oro) y Pierina (Ancash - Oro) .

Siendo la Minería palanca del desarrollo en las diferentes regiones donde se ha establecido, ha resultado muy beneficioso para todas las actividades conexas el crecimiento del sector como los Laboratorios tanto internos como externos (servicio analítico) al proceso productivo propiamente dicho. El desarrollo técnico - profesional en los Laboratorios obedece a la necesidad de proveer información de mayor calidad durante la prospección, exploración, explotación, transformación , comercialización, cumplimiento de las disposiciones ecológicas de preservación además de mantener los productos y servicios en constante evolución.

Es por tanto, de gran responsabilidad de los Laboratorios el fiel cumplimiento de su misión que en el contexto actual cada vez más competitivo, plantea la necesidad de mejoramiento continuo mediante un esquema de gestión en el que todos deben participar dentro de un sistema de calidad que involucre todas las etapas de los procesos analíticos como gestión de materiales, compras, producción, inspección final y ensayos e implica auditorías internas y externas; es decir un Sistema de Aseguramiento de la Calidad.

Bajo este contexto, el objetivo del informe es brindar información sobre los servicios analíticos más requeridos actualmente en el Sector Minero Peruano y el entorno sobre el cual puedan ser productivos. Se describen las etapas que involucra el tratamiento de minerales con la finalidad de conocer el origen de las muestras; los procesos analíticos espectroscópicos de mayor aplicación: **Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS) y Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP)**, el sistema de aseguramiento de la Calidad en relación a las técnicas mencionadas y las medidas de seguridad requeridas para cumplir el trabajo dentro del Laboratorio de manera exitosa.

II.- ACTIVIDAD PROFESIONAL

I.- ACTIVIDAD PROFESIONAL

La experiencia laboral que se presenta está referida al área Analítica en el sector Minero e Industrias afines obtenida durante 1986 - 1999 . En este período se desempeñó diversos cargos y funciones en empresas de sistema productivo y de servicio al sector.

2.1 Organo empresarial.

a) Empresa: Fundición de Concentrados S.A.

Sector : Minero Metalúrgico.

Fundición de concentrados de plomo para obtención de metales refinados.

Producto: Plomo refinado.

b) Empresa: Fundición de Metales Sol del Perú S.A..

Sector : Metalúrgico.

Manufactura de diversas aleaciones no ferrosas.

Producto : Aleaciones no ferrosas.

c) Empresa : SGS del Perú S.A.

Société Générale de Surveillance S.A.

Sector Inspección y certificación de calidad , cantidad , muestreo y análisis, de productos del sector agrícola, pesquero, minero, ambiental, petrolero, productos de consumo e industrial principalmente.

Es una compañía de control e inspección internacional con sede en Ginebra - Suiza, su función principal es de proporcionar una evaluación independiente de cantidad y calidad de mercancías intercambiadas en transacciones comerciales ó conocimiento del producto propiamente dicho.

2.2 Relación Profesional - Empleador.

A continuación, se presenta la relación profesional con las empresas del sector minero:

Tabla 2.2.1 Relación Profesional - Empleador.

Empresa	Periodo	Condición
Fundición de Concentrados S.A.	1986 - 1987	Estable (*)
Fundición Sol del Perú S.A.	1988	Estable (*)
SGS del Perú S.A.	1989 - 1999	Estable (*)

(*) Se adjuntan certificados de trabajo en el apéndice.

2.3 Trabajo Profesional desarrollado.

El trabajo profesional desarrollado corresponde al período de 1986 a 1999, en el cual se desempeñó diversos cargos y funciones vinculados al área de servicios y control de calidad en procesos analíticos. En la Tabla 2.3.1 se presenta el resumen de lo indicado.

Tabla 2.3.1 Trabajo Profesional desarrollado 1986 -1999.

Empresa	Funciones
Fundición de Concentrados S.A. Analista (1986-1987)	<ul style="list-style-type: none">▪ Analizar.▪ Implementación del Laboratorio de AAS.▪ Verificar , determinar y revisar normas e información técnica necesaria de acuerdo a exigencias de la muestra por analizar.▪ Coordinar con el Supervisor la metodología a emplearse en el caso de nuevas determinaciones.▪ Calcular , evaluar y reportar análisis.▪ Calibrar y mantener en buen estado los equipos y materiales de análisis.▪ Identificar no conformidades y proponer acciones correctivas que requiera el caso.▪ Cumplir con las normas de seguridad del Laboratorio .
Fundición Sol del Perú S.A. Asistente de Laboratorio (1988)	
SGS del Perú S.A. Analista (1989-1990)	
SGS del Perú S.A. Asistente Laboratorio Instrumental (1991)	<ul style="list-style-type: none">▪ Coordinar análisis según prioridades.▪ Calcular, evaluar y reportar análisis .▪ Mantener información de la producción .▪ Desarrollar y validar nuevos métodos de análisis.▪ Identificar no conformidades y proponer las acciones correctivas que ameriten. //

Tabla 2.3.1 Cargos y funciones desempeñadas 1986-1998 (Continuación).

Empresa	Funciones
<p>SGS del Perú S.A. Supervisor (1992 a la fecha)</p> <p>Laboratorio Instrumental (Orgánica - Inorgánica) (1992 - Setiembre 1995)</p> <p>Laboratorio Minerales - Laboratorio Instrumental Inorgánico (Octubre 1995 - a la fecha)</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Supervisar y dirigir el proceso de análisis. ▪ Coordinar las prioridades de análisis y la distribución del trabajo. ▪ Revisar o efectuar cálculos para los reportes de análisis. ▪ Administrar y determinar los recursos técnicos , materiales y humanos que necesarios. ▪ Revisar normas o información técnica referidas a nuevas determinaciones o productos, validando y estableciendo la metodología a emplearse. ▪ Elaborar informes técnicos sobre el estado de las operaciones realizadas. ▪ Mantener o mejorar los niveles de productividad de los laboratorios a cargo. ▪ Identificar no conformidades y proponer acciones correctivas que ameriten. ▪ Elaborar y ejecutar plan de mantenimiento de equipos analíticos. ▪ Participar en la adquisición de nuevos equipos y puesta en marcha. ▪ Dirigir el personal a cargo participando en la selección , inducción, evaluación del desempeño e identificando las necesidades de capacitación y motivación . ▪ Aplicar y mantener el sistema de Aseguramiento de calidad del laboratorio. ▪ Apoyo técnico para ventas y Auditorías.

2.4 Funciones desempeñadas que necesitaron el conocimiento de Técnicas Profesionales.

Las actividades profesionales desarrolladas están asociadas directamente al área de servicios analíticos y por tanto las diferentes funciones desempeñadas necesitan de diversas técnicas para cumplir con los objetivos que se plantea en la Tabla 2.3.1, principalmente para implementar y desarrollar metodologías ó procesos analíticos, optimizar los recursos técnicos tanto materiales como humanos de manera constante buscando altos niveles de productividad y mejoramiento continuo. Para esto:

- Planteado el requerimiento de análisis ó proceso, el primer punto considerado es verificar , determinar y revisar normas e información técnica necesaria de acuerdo a exigencias de la muestra ó proceso específico, para definir un orden de aplicación conveniente.
- Se determina y formula el requerimiento de los recursos técnicos, materiales y humanos que sean necesarios para la implementación del análisis ó proceso considerando las medidas de seguridad pertinentes.
- Se implementa el método ó proceso seleccionado y de no lograrse resultados conforme a estándares esperados, se procede a implementar el método subsiguiente hasta derivar en el procedimiento más adecuado para la muestra ó proceso .
- Se valida el método ó proceso desde el punto de vista químico, instrumental, estadístico y económico, dando cumplimiento a lo estipulado en el sistema de aseguramiento de la calidad .
- Se formula los controles que permitan asegurar la confiabilidad de los resultados aplicando mecanismos del sistema de aseguramiento de calidad

fijados de manera integral y por etapas según la complejidad de la ejecución.

- Se asegura la óptima utilización de los recursos con controles productivos, revisión de los parámetros correspondientes y evaluación continua.
- Finalmente con las aprobaciones correspondientes se coloca el servicio a disponibilidad del mercado.

2.5 Personal Supervisado

Se presenta lo indicado para los dos últimos años.

Tabla 2.5.1 Personal Supervisado 1997 - 1998 (*)

Título	1997	1998
Ing. Químico	11	9
Bach. Ing. Química	21	15
Químicos	5	3
Técnicos	2	2
Auxiliares	5	4
Total	44	33

* Promedio

III.- PROCESOS ANALITICOS DESARROLLADOS

III.- PROCESOS ANALITICOS DESARROLLADOS

3.1 Antecedentes.-

La minería tiene como objetivo la extracción de minerales del entorno natural y su posterior tratamiento con el propósito de poner en el mercado las materias primas que se requieren para satisfacer las necesidades de la industria.

Las principales etapas consideradas en el proceso de obtención de metales son: exploración, extracción, concentración y refinación. En todas estas etapas productivas se requiere el conocimiento de la composición de los sub - productos y productos por lo que son fuente de requerimiento para la aplicación, desarrollo ó implementación de procesos analíticos que puedan guiar las exploraciones, sustentar reservas probables, asegurar la calidad del producto a comercializar, etc. de manera confiable y en el menor tiempo posible. Por esto es de suma importancia el desarrollo, conocimiento, confiabilidad y eficiencia de procesos analíticos.

Los métodos de análisis empleados en la minería se clasifican generalmente como :

Clásicos o Tradicionales. - Cuando están referidos al uso de volumetría y gravimetría como por ejemplo el análisis de elementos mayoritarios en Concentrados: Zn en Concentrado de Zinc (volumétrico), Pb en Concentrado de Plomo (gravimétrico ó volumétrico), Cu en Concentrado de Cobre (volumétrico) .

Instrumentales .- Cuando se usa un instrumento analítico para obtener la medición de una propiedad de interés.

Debido a que la medición es la etapa final operativa para la obtención del resultado analítico, se denomina "Proceso" porque implica cumplir necesariamente con una serie de etapas adicionales como requisito de la muestra a ser tratada, disolución, evaluación de aspectos críticos necesarios para aplicar la técnica instrumental, calibración del equipo y verificación respectiva, evaluación - control del proceso y reporte final para un grupo de muestras de características similares según se muestra en las Figuras 3.1.1 y 3.1.2 .

Uno de los procesos instrumentales más requeridos por el sector minero es el Espectroscópico, referido a la absorción y emisión atómica por su versatilidad, rapidez y alcance; que conjugados con los procesos analíticos tradicionales como la volumetría, gravimetría y otros procesos instrumentales ofrecen la información necesaria.

La Espectroscopía, es una técnica analítica que consiste en la medición e interpretación de fenómenos de absorción, dispersión o emisión de radiación electromagnética que ocurren en átomos, moléculas y otras especies químicas. Esta absorción o emisión se encuentra asociada a los cambios de estados de energía de las especies químicas interactuantes y puesto que cada especie tiene estados energéticos que la caracterizan, la Espectroscopía se utiliza con fines de identificación y cuantificación.

Por lo expuesto, para este informe se ha seleccionado los procesos espectroscópicos relacionados con la absorción y emisión atómica. Dentro de éstos, de manera específica lo concerniente a la absorción con sistema de atomización con flama y emisión con fuente de plasma acoplado inductivamente.

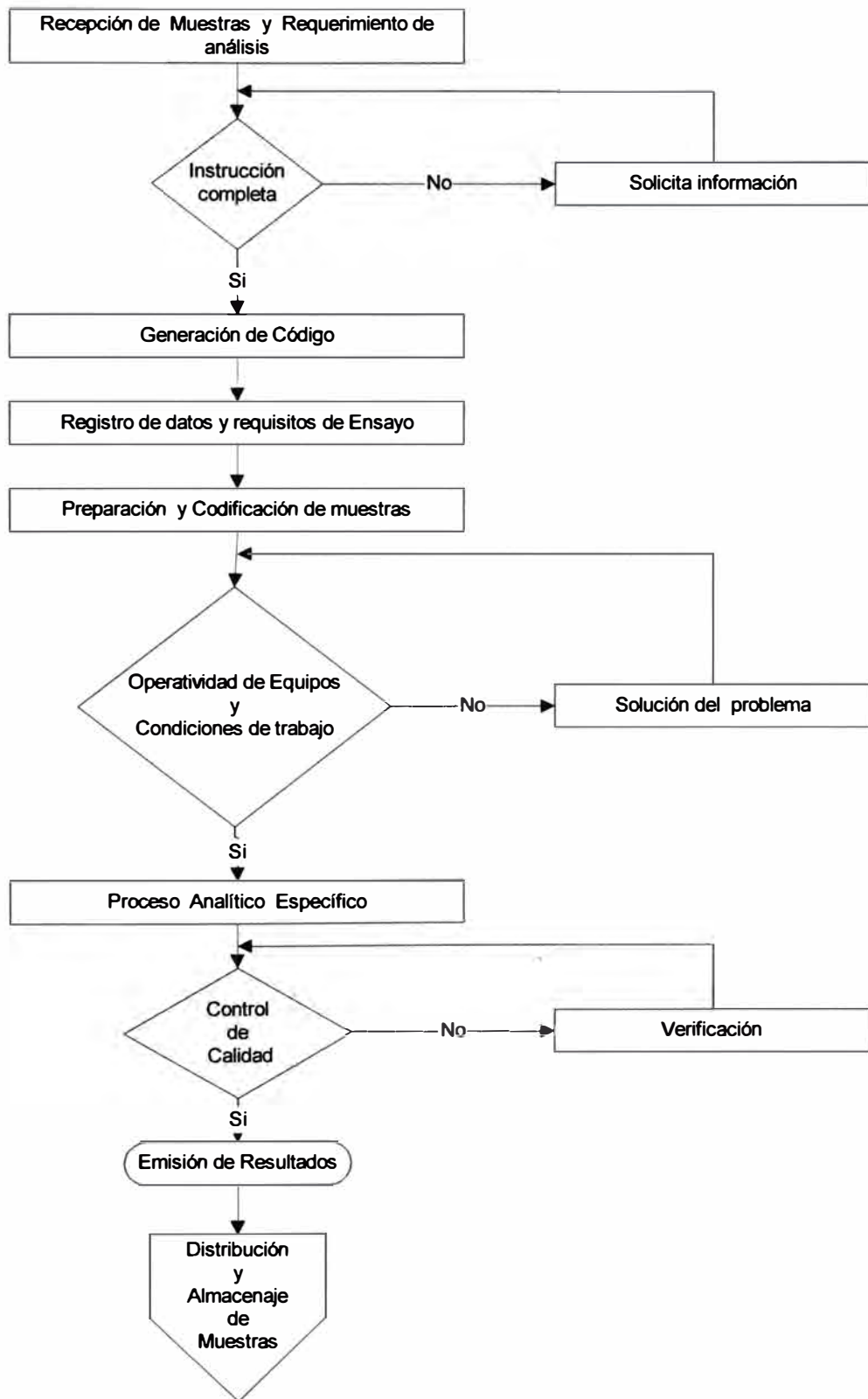


Figura 3.1.1 Proceso Analítico General.

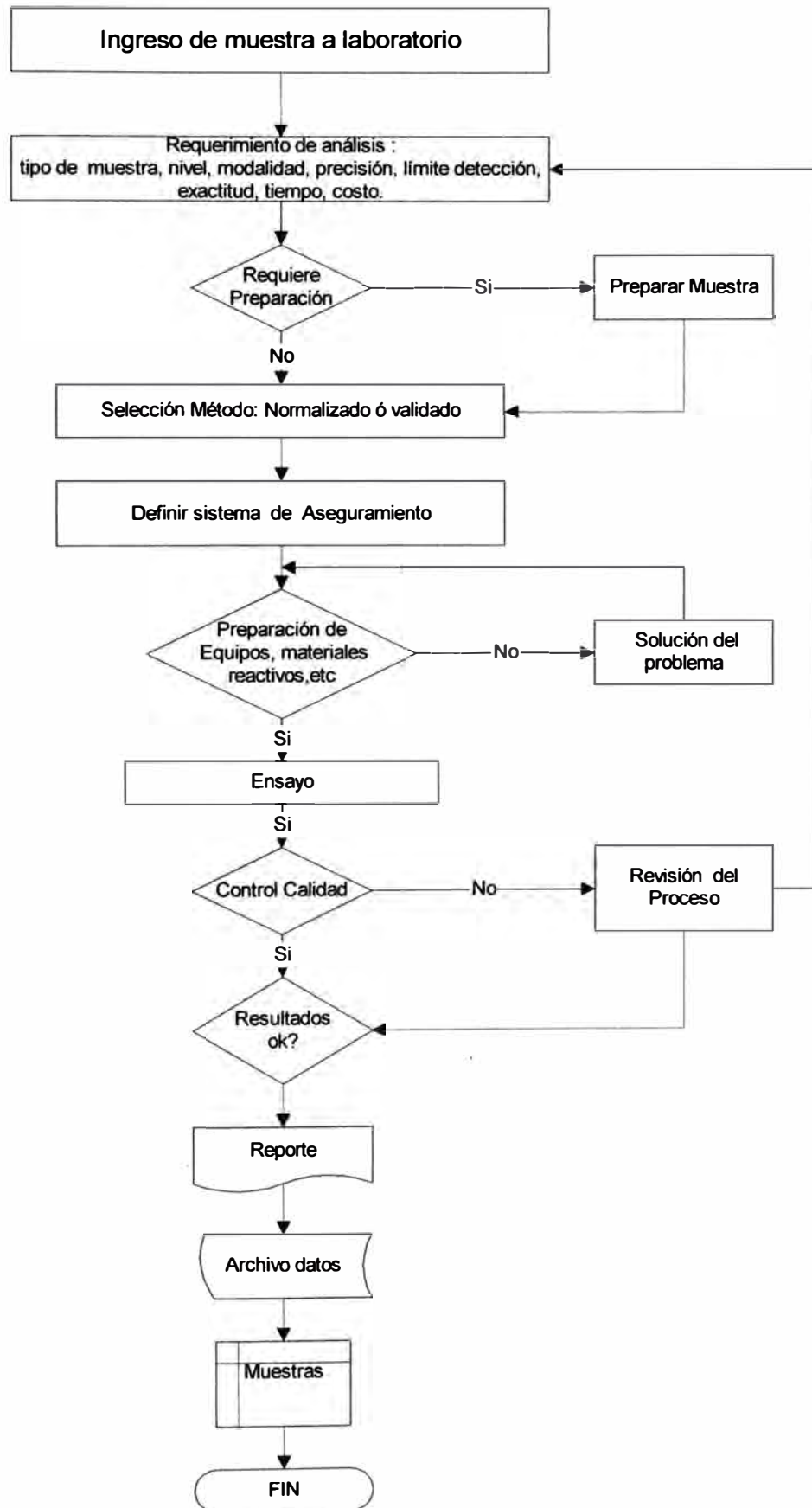


Figura 3.1.2 Proceso Analítico Específico .

3.2 Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS)

3.2.1 **Introducción.-**

El principio de esta técnica es la absorción de energía radiante específica de átomos en estado fundamental. Cuando un elemento en forma atómica es introducido en un paso de luz de longitud de onda específica y de intensidad conocida se produce absorción de luz incidente pasando los átomos del estado fundamental al estado excitado a la vez que se registra una reducción en la intensidad del haz de luz incidente el cual puede ser medido y directamente correlacionado con la concentración de la especie elemental atómica. En la Figura 3.2.1.1 se presenta el proceso indicado. La correlación es efectuada por comparación de la absorbancia definido como:

$$A = \log \left(\frac{\text{Intensidad de luz incidente}}{\text{Intensidad resultante}} \right)$$

de una muestra no conocida con la absorbancia de luz de los estándares de calibración correlacionados en una Curva de Calibración como se muestra en Figura 3.2.1.2.

El resultado final estará en función de los parámetros de peso, volumen, dilución y tipo de muestra utilizados ⁽⁵⁾.

Un Espectrofotómetro de absorción atómica consiste básicamente de:

a) Fuente de luz.- Generalmente se usa una lámpara de cátodo hueco conteniendo el elemento a ser medido o Lámpara de descarga sin electrodos .

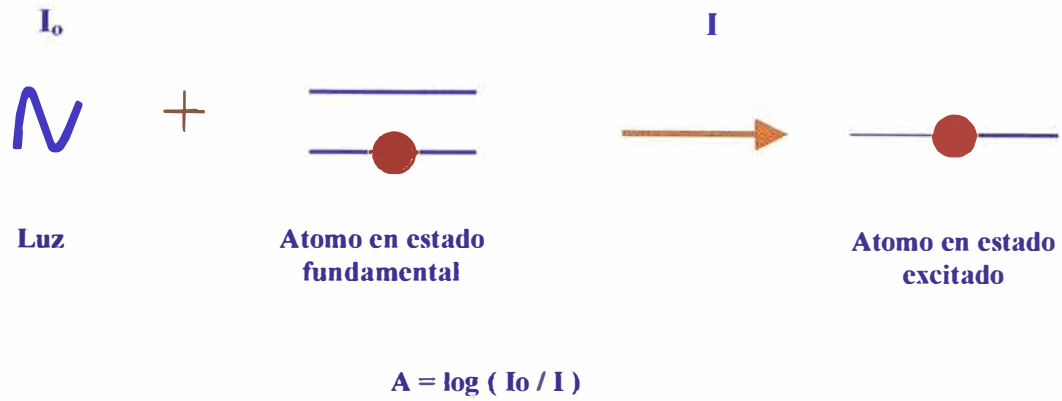
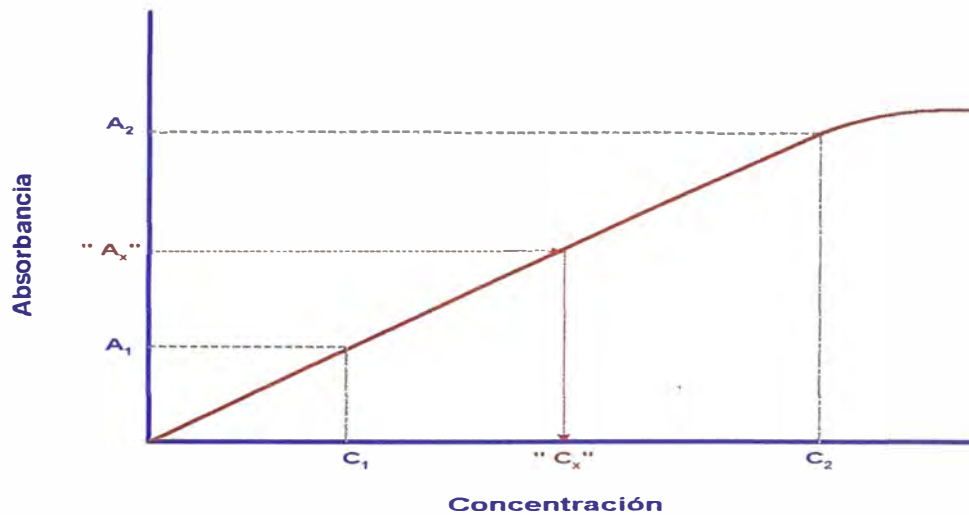


Figura 3.2.1.1 Proceso de Absorción Atómica.



Ley de Beer:

La absorbancia guarda una relación lineal con la concentración.

$$A = abc$$

Donde :

- A: Absorbancia
- a : Coeficiente de absorción
- b : Longitud del camino óptico
- c : Concentración

Figura 3.2.1.2 Análisis Cuantitativo por Absorción Atómica.

b) Celda de muestreo ó Generador de vapor atómico.-

Las celdas de muestreo pueden ser de los siguientes tipos:

- *Flama* .-

La energía para disociar las moléculas , romper sus enlaces y formar átomos en estado fundamental es proporcionada por una flama : oxidante / combustible, siendo las flamas más comunes aire/acetileno y óxido nitroso/acetileno

- *Celda* .-

De vidrio ó cuarzo : Para la determinación de mercurio por arrastre de vapor de átomos en estado fundamental obtenidos a partir de una reacción química generalmente con cloruro estannoso en medio ácido.

De Cuarzo : Para la determinación de elementos formadores de hidruros por reacción química y posterior descomposición electrotérmica dentro de la celda a temperaturas entre 800 - 1000 °C dependiendo del elemento. Muy utilizado para As, Se, Te, Bi y Sb con los que se alcanza límites de detección instrumentales de hasta 0,03 microgramos / litro.

En ambos casos, actualmente se está utilizando de manera asociada al equipo de AAS, el Sistema de Inyección de Flujo, que ha reemplazado los sistemas convencionales de reacción en frascos ó equivalentes para la obtención de átomos en estado fundamental sin cambiar la celda o sistema en el que se produce la absorción atómica propiamente dicha, logrando mayor automatización del proceso y por tanto mayor productividad.

En el caso del mercurio, se dispone de un accesorio de

amalgamación para obtener límites de detección instrumental de hasta de 0,009 microgramos / litro, muy requeridos sobre todo para el trabajo de muestras ambientales. Sin embargo, es lento y demanda extremos cuidados operativos porque se requiere de la formación de un amalgama mercurio - oro como sistema de colección del mercurio para luego por calentamiento vaporizar el mercurio y obtener los átomos en estado fundamental. Existe una técnica analítica denominada Fluorescencia Atómica que aún no está muy difundida en el país, con el que se obtienen sin mayores esfuerzos; similares niveles de detección con excelente productividad para este elemento.

- *Horno de Grafito.* -

Se proporciona energía a la muestra contenida en un tubo de grafito, por medios electrotérmicos de manera programada. El muestreador automático es indispensable para la aplicación de esta técnica por razones de precisión principalmente. Son ideales para obtener mejor límite de detección a excepción de los elementos formadores de hidruros (As,Se,Te,Bi,Hg,Sn). Sin embargo se debe considerar que el proceso de por sí es lento comparado con los demás y por tanto el requerimiento de este equipo amerita un estudio cuidadoso.

c)- Monocromador.-

Dispersa las distintas longitudes de onda de la luz que es emitida de la fuente y separa la línea particular que se emplea para este fin. La selección de una fuente específica y de una longitud de

onda particular de aquella fuente, es lo que permite que se pueda efectuar la determinación del elemento seleccionado en presencia de otros. La longitud de onda aislada por el monocromador incide directamente sobre el detector.

d)- Detector.-

Es el "ojo" del instrumento . Este es un tubo fotomultiplicador, que produce una corriente eléctrica que depende de la intensidad de la luz incidente. La corriente eléctrica luego de ser procesada se convertirá en una señal digital. En la Figura 3.2.1.3 se muestra los componentes básicos de un Espectrómetro de Absorción Atómica y en la Figura 3.2.1.4 dos modelos típicos. Los procesos espectroscópicos de Absorción Atómica se pueden clasificar en función a la celda de muestreo utilizada :

- Absorción Atómica con Flama.-

Es la más común de las formas de espectroscopía de absorción atómica . En esta técnica una solución del elemento de interés es llevada a través de la flama con el objeto de generar el elemento en su forma atómica. La temperatura de la flama puede ser variada por el uso de diferentes combinaciones de combustible y oxidante, siendo la de óxido nitroso / acetileno la más caliente; muy utilizada para aquellos elementos en los cuales existe resistencia a la atomización como el aluminio, bario y cromo.

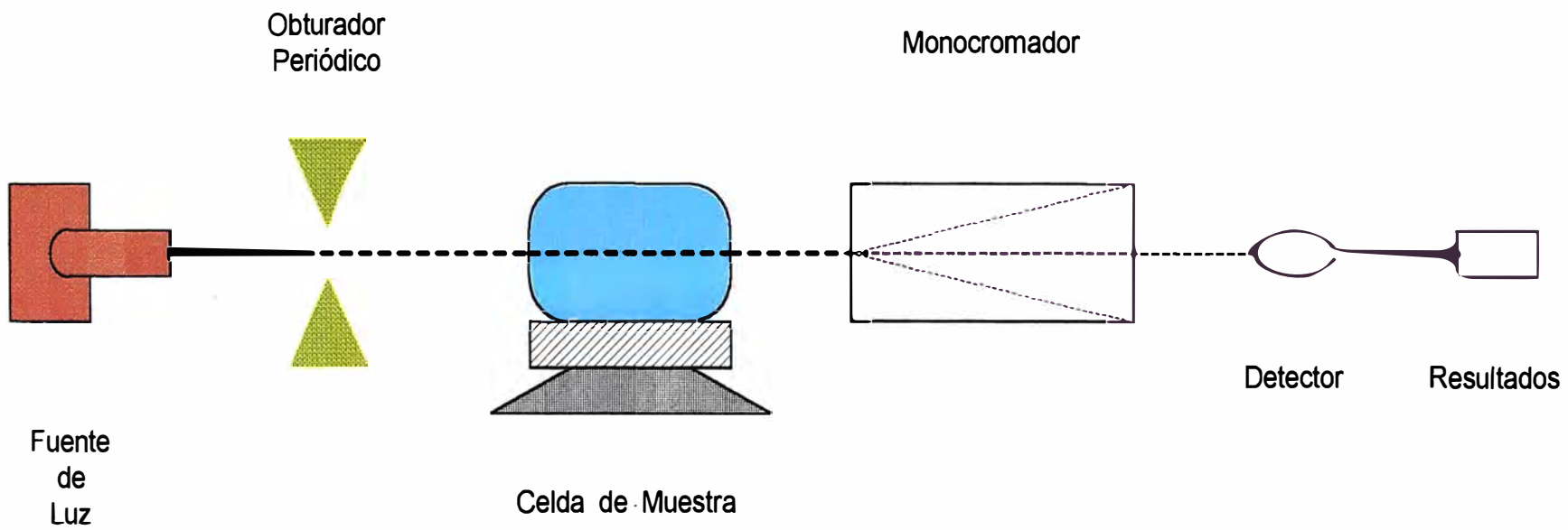


Figura 3.2.1.3 Componentes Básicos de un Espectrómetro de AA.

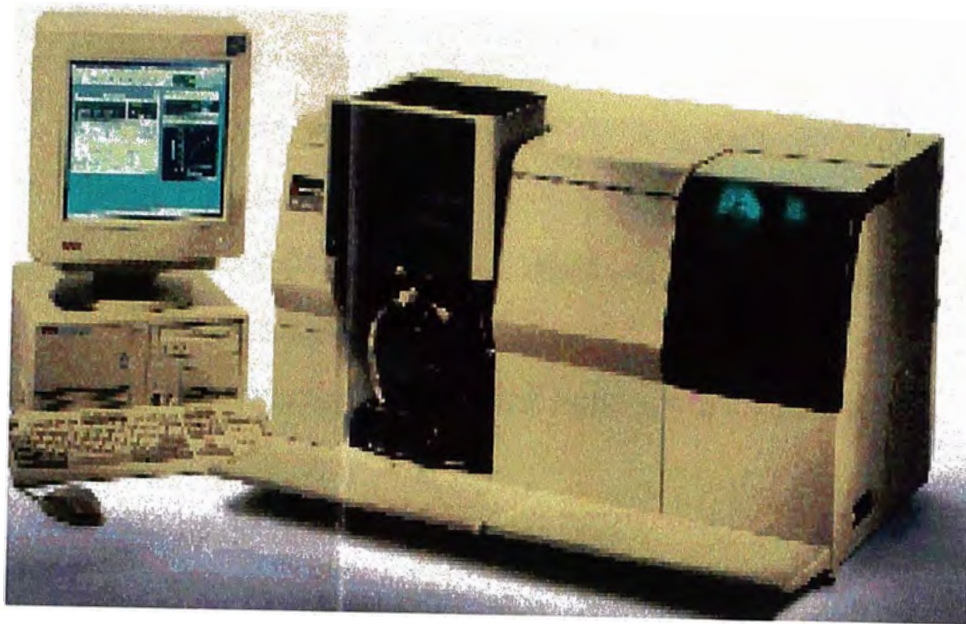


Figura 3.2.1.4 Modelos de Espectrofotómetros de Absorción Atómica.

- Absorción Atómica sin Flama.-

Generalmente ofrecen un límite de detección superior a los de flama. Pueden ser :

- De reacción química y posterior arrastre del vapor : Utilizado solamente para el mercurio.
- De Generación de Hidruros; aplicable a los elementos Hg, As, Se, Te, Sn, Bi y Sb.
- Horno de Grafito ó Electrotérmico.

Los procesos analíticos más requeridos en la minería involucran el uso de Absorción atómica con flama y arrastre de vapor(mercurio). En la Figura 3.2.1.5, se muestra la clasificación mencionada .

3.2.2 Criterios de Instalación del Equipo.

Para el óptimo funcionamiento de los equipos de absorción atómica es necesario cumplir con los requerimientos establecidos por el fabricante bajo los cuales se garantiza óptimo funcionamiento, además se debe considerar la cantidad y tipo de análisis a realizar para definir los medios de control y planificación del mantenimiento.

Generalmente, independiente de la marca del equipo que se emplee; los factores a considerar son:

a)- Condiciones ambientales.-

- Rango de temperatura : 10 - 35 °C
- Variación máxima por hora : 3 °C
- Humedad relativa : 20-80%(No condensante)

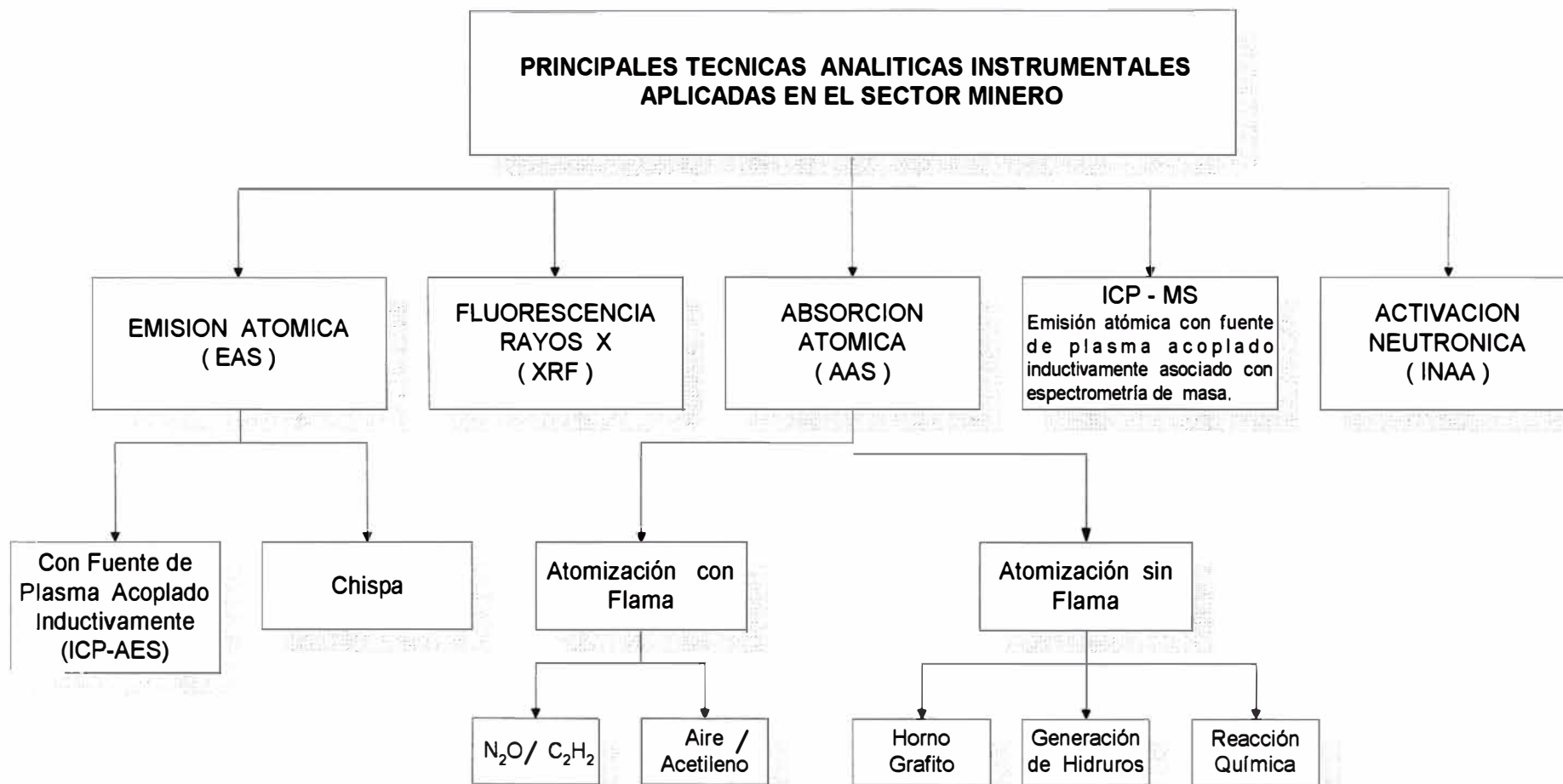


Figura 3.2.1.5 Principales Técnicas Analíticas Instrumentales Aplicadas en el Sector Minero

- Otros : Libre de polvo y vapores corrosivos, acción directa del sol y vibraciones. Ser confortable.

b)- Eléctricos.-

- Debe ser estable y asegurar de que la fuente se encuentre libre de sobrecargas. En general tensión 220 V, 50 - 60 Hz con conexión a tierra.
- Es recomendable intercalar entre la red y el equipo de absorción atómica un estabilizador de tensión que no distorsione la forma de onda. Nunca deben utilizarse estabilizadores de tensión - magnéticos tipo televisión porque causan interferencias electrónicas.
- El compresor debe conectarse a distinta fase de corriente para eliminar las señales generadas en la parada y arranque.
- La potencia que suelen consumir los diferentes modelos de cualquier fabricante no suele superar los 300 W, excepto la cámara de grafito que varía entre 3000 a 4000 W.

c)- Area de trabajo.-

- Se ubicará cerca de la fuente de energía y gases.
- Debe dejarse espacio entre el equipo y la pared para propósito de servicio de mantenimiento (mínimo 50 cm) y facilitar la ventilación de la parte electrónica.
- Se debe considerar área para compresor al igual que para los gases, que por razones de seguridad deben colocarse alejados del equipo.

d)- Equipo.-

- La base sobre la cual se debe instalar debe ser firme y asegurarse de que esté libre de vibraciones además de resistir el peso del equipo. Debe dejarse espacio para otros accesorios como computadoras, muestreador, etc .
- El compresor no se debe colocar debajo del equipo porque se producen vibraciones que perturban la respuesta .

e)- Gases.-

Normalmente se utilizan dos tipos de flama para los análisis de absorción atómica

Aire/Acetileno 2 600 K

Oxido Nitroso/Acetileno 3 220 K

Siendo la más usada Aire/Acetileno, aproximadamente para 35 elementos.

En la Tabla 3.2.2.1 se muestran las especificaciones correspondientes.

f)- Campana Extractora de gases.-

- Necesaria para remover los gases de combustión y vapores producidos en el sistema de atomización. La construcción del sistema variará según condiciones del propio Laboratorio.
- Consta en general de tres partes fundamentales :

La campana;

Debe instalarse según se muestra en la Figura 3.2.2.1. Debe ser de acero inoxidable sin soldaduras y si las tiene deberán estar realizadas con soldadura de plata o remachadas. Nunca utilizar soldaduras de plomo.

El tubo flexible ;

Debe ser metálico, de acero inoxidable y de 10 cm de diámetro exterior .

El extractor ;

Debe aspirar un caudal de 8 400(litros/minuto) y estar colocado como mínimo a una distancia de 3,5 m de la campana. La flama debe estar perfectamente centrada con la campana, pues si esto no ocurre se calentará excesivamente, reflejando el calor hacia el aparato, lo que puede producir graves problemas en la parte óptica y electrónica.

g)- Drenaje.-

- Seguir exactamente las recomendaciones del fabricante. No sobrepasar la altura del líquido en el drenaje, porque se podría alterar la presión de la cámara así como tampoco debe estar a un nivel inferior.
- El recipiente de drenaje nunca debe ser de vidrio porque un retroceso en la flama podría hacer explotar el recipiente y dañar gravemente al operador .
- Considerar un mecanismo externo para neutralización de la solución de drenaje a fin de minimizar efectos sobre el medio ambiente.

h)- Fuente de Energía.-

Convencionalmente existen dos tipos de fuentes : Lámpara de cátodo hueco y Lámpara de descarga sin electrodos

Tabla 3.2.2.1 Gases para Absorción Atómica - Flama.

Características	Acetileno	Oxido Nitroso	Aire
Grado	Absorción Atómica	Absorción Atómica	Suministrado por compresor
Pureza, %	99,8	Fase Líquida Mínimo 99,5	Seco, libre de polvo y aceite
Densidad, kg/m ³	1,17	1,87	1,29
Presión de trabajo Recomendado, psig	12 a 14	51 a 75	51 a 65
Flujo *, l/min	2,1	6 l/min	Variable según flama
Otros	Cambiar cilindro cuando presión 75 psig A presión inferior acetona contenida en cilindro puede dañar seriamente equipo	Requiere calentador. Durante manipulación tener especial cuidado cuando presión está por debajo de 600 psi porque disminución es súbita.	Requiere instalación de filtros. Purgar siempre compresor antes de trabajar.

* Son valores promedio en Equipos AAS -P.Elmer. Depende de ajustes del nebulizador.

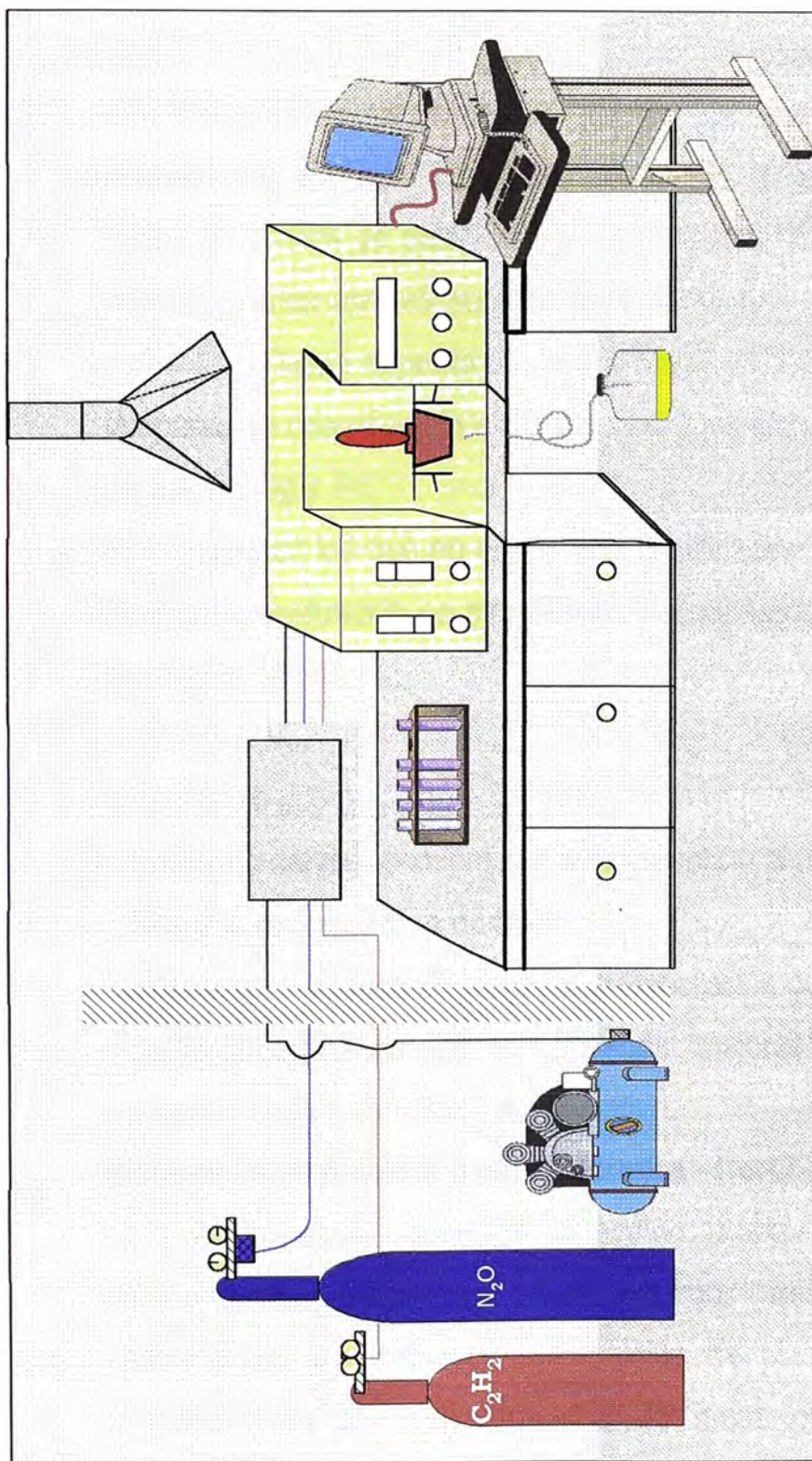


Figura 3.2.2.1 Instalación de Equipo AAS.

recomendables para Arsénico, Antimonio, Selenio, Teluro, Bismuto, Mercurio y Estaño por su mayor estabilidad y tiempo de vida.

- Las lámparas de cátodo hueco pueden ser mono y multi - elementales. El tipo se define en función a la cantidad de muestras, límites de detección esperado y precisión. Requerirá una evaluación técnico económica dependiendo de cada caso particular. Desde el punto de vista práctico es mejor contar con lámparas de descarga sin electrodos para los elementos As, Sb, Bi, Se, Te, Hg y Sn.
- En equipos en los que no existe esta clasificación de fuentes de energía la evaluación se circunscribirá al número de elementos por fuente de energía.

i)- Accesorios ó equipo complementarios.-

Dependiendo del requerimiento se puede acoplar al equipo:

- **Sistema de Inyección de flujo**
Ideal para el análisis de Mercurio o Generación de hidruros (As, Se, Te, Bi, Sb, Sn) porque se obtienen mejores límites de detección con mayor facilidad operativa.
- **Sistema de Vaporización electrotérmica - Horno de Grafito.**
Con incomparable límite de detección a excepción de los anteriormente mencionados. Sin embargo, existe la técnica asociada de espectroscopía de emisión de plasma acoplada inductivamente con espectrometría de masa en la que se combinan bajos niveles de detección y análisis multielemental a un costo de adquisición y operación muy altos, por lo que si se

requiere análisis de pocos elementos a límites de detección bajos es preferible pensar en un Horno de grafito.

- **Muestreador automático .**

Indispensable cuando se trabaja con Horno de grafito .

Necesario en el caso de análisis de mercurio y generación de hidruros cuando se procesa gran número de muestras. Por la experiencia, no es recomendable asociar un muestreador automático para el análisis con flama porque el análisis es más lento que el sistema manual y por tanto la productividad no es buena, además de riesgos operativos cuando se trabajan soluciones con alguna presencia de partículas sólidas.

j)- Reactivos.-

La pureza debe corresponder a grado reactivo para la mayoría de las aplicaciones. Sin embargo si se va a analizar a nivel de ultra- trazas (ppb) será necesario reactivos de pureza más alta.

Agua .-

Para la mayoría de las aplicaciones será suficiente "desionizada" ó agua destilada que ha sido previamente desionizada. Para aplicaciones que requieran niveles de detección de ultra- trazas ó vestigios será necesario considerar agua de mayor pureza. En este campo existen equipos que proporcionan agua de alta pureza con equipos que procesan directamente agua de caño. En general se recomienda llevar siempre un blanco de reactivos durante el proceso analítico para evaluar la contribución de los reactivos y el agua en el contenido del analito de la solución además de control del proceso.

k)- Soluciones de calibración.-

Estas se pueden obtener por :

- Preparación en el Laboratorio a partir de elemento metálico ó compuesto. De ser éste el caso se recomienda "Validar" la solución , es decir demostrar objetivamente la confiabilidad de la solución.
- Adquisición en forma de ampollas (analito en solución) para ser llevados a un volumen definido. En este caso también se recomienda "validar la solución".
- Adquirir en solución de 1 000 o 500 mg/l , esta debe ser certificada y adquirida de una entidad de prestigio. Es la opción más recomendable si se quiere minimizar los errores del proceso y reforzar el sistema de aseguramiento de calidad. Las soluciones pueden ser mono ó multi - elementos la adquisición está en función del requerimiento de los elementos a cuantificar . La Solución de calibración indispensable es Cobre independientemente del requerimiento analítico debido a que servirá como analito para el control de operatividad del equipo.

l)- Materiales.-

La base principal es contar con :

- Matraz volumétrico Clase "A" de 50,100, 200,250,500 y 1000 ml
- Vaso de precipitación de forma baja 150 y 250 ml.
- Pipeta volumétrica Clase "A" de 2, 3, 4 , 5, 10, 25, 50 ml.
- Probeta de 100 ml.
- Lunas de reloj.
- Bombilla y dosificador de ácidos.

m)- Computadora e impresora.-

Actualmente para obtener mayor productividad es importante que el equipo se encuentre conectado a una PC sobre todo en el caso de uso continuo. Actualmente existe la tendencia generalizada en el mercado de fabricar equipos operados exclusivamente a través de computadoras y por tanto se debe estar preparado. Un equipo conectado a una PC y más aún a una red proporciona mayor contribución al sistema de aseguramiento.

3.2.3 Condiciones de trabajo.

Inicialmente se describirá los aspectos prácticos instrumentales más importantes a considerar para el establecimiento de condiciones de trabajo y finalmente las condiciones propiamente dichas que pueden ser la base para la aplicación de esta técnica analítica.

a)- Evaluación de la Fuente de Energía.-

La fuente de luz es usualmente una lámpara de cátodo hueco y/o lámpara de descarga sin electrodos para los elementos volátiles. La calidad de la fuente es de importancia primaria en la obtención de mejor linealidad, sensibilidad y precisión del análisis por lo que la evaluación inicial y constante es necesaria aún si cuentan con mecanismos de control propio (contadores). En la Figura 3.2.3.1 se muestra una lámpara típica de cátodo hueco y de descarga sin electrodos.

Las características básicas de evaluación de una fuente son monocromaticidad, intensidad y estabilidad. Sin embargo ante la

existencia en algunas marcas de equipo las lámparas de descarga sin electrodos, es necesario evaluar la necesidad de adquisición para elementos como As, Sb, Bi, Se y Te principalmente .

a.1) Evaluación de características.-

Como ilustración se utilizará de manera representativa una lámpara de cátodo hueco de Oro.

a.1.1) Equipos / Materiales / Reactivos .-

- Espectrofotómetro de Absorción Atómica.
- Lámpara de Cátodo hueco de Oro .

a.1.2) Parámetros Instrumentales.-

- Longitud de Onda : Variable
- Slit : 0,7 nm
- Corriente aplicada : 10 mA

a.1.3) Procedimiento.-

- Monocromaticidad :

Instalar la lámpara en equipo.

Seleccionar el slit.

Seleccionar la longitud de onda principal teórica (242,8 nm) y afinar la selección.

Alinear la lámpara.

Realizar un barrido con flama apagada.

Identificar la longitud de onda específica .

Comparar con la referencia dada por el manual.

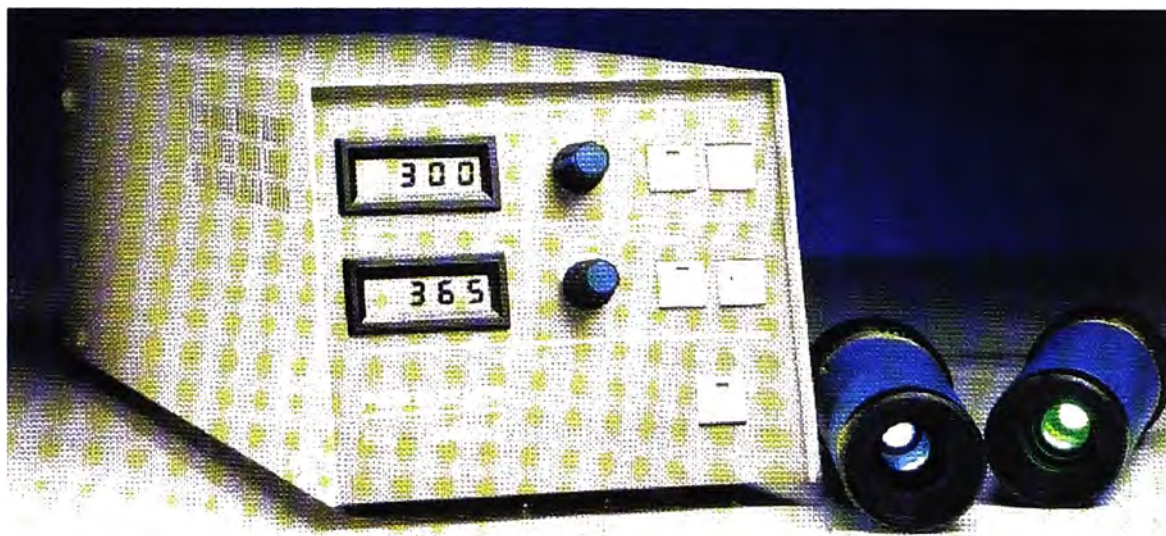
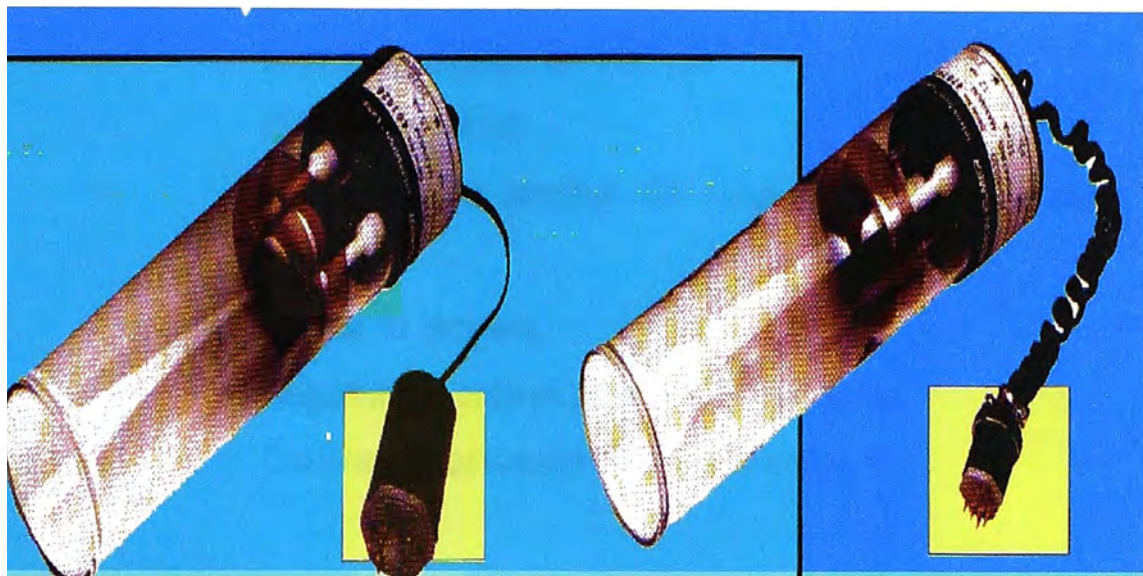


Figura 3.2.3.1 Lámpara de Cátodo Hueco , de descarga sin electrodos y Fuente de poder.

- *Intensidad* :

Comparar intensidad con la señal de ruido.

- *Estabilidad* :

Instalar la lámpara en equipo.

Seleccionar el slit.

Seleccionar la longitud de onda principal y afinar selección.

Alinear la lámpara.

Registrar los valores Absorbancia sin flama.

Calcular la desviación estándar y evaluar.

a.1.4)- Resultados.-

Monocromaticidad / Intensidad .-

Se encontraron 3 picos representativos concordantes con los descritos en el manual 242.8 , 267.6 y 274.8 nm lo suficientemente diferenciadas del nivel de ruido.

Estabilidad.

En la Tabla de Estabilidad se muestra los resultados para la lámpara de Cátodo Hueco de Oro.

a.1.5) Conclusión.-

La Lámpara de Cátodo Hueco de Oro evaluada cumple con los requisitos para una fuente de energía.

a.1.6) Comentario .-

Las lámparas deben ser sometidas a esta prueba desde el primer día de ingreso al Laboratorio y ser evaluadas

Tabla 3.2.3.1 Estabilidad de la Lámpara de Cátodo Hueco de Oro.

Día	Nº Lecturas sin flama	Absorbancia Promedio	Desviación Estándar	RSD (%)
1	20	-0.003	0.0033	118
2	20	0.002	0.0032	181
3	20	-0.003	0.0050	179
4	20	-0.001	0.0041	378
5	20	-0.004	0.0049	123
6	20	-0.002	0.0041	191
7	20	-0.001	0.0034	416
8	20	-0.004	0.0023	45
9	20	0.003	0.0031	103
10	20	-0.001	0.0046	350
Desviación estándar promedio			0.0038	Cumple
Desviación estándar óptimo *			<0.0055	

* Para verificación operatividad : Nivel de Ruido en la línea base SD < 0.0055

(Especificación Fabricante)

periódicamente por lo menos en lo que se refiere a estabilidad como parte de las "Buenas Prácticas de Laboratorio" , porque su rendimiento influirá en gran medida en la calidad de los resultados que se obtengan en términos de: *precisión, exactitud y límites de detección.*

Aún cuando actualmente existen lámparas con controladores automáticos (timer) de miliamperio - hora en un rango de 10 000 miliamperio - hora que monitorean el tiempo de vida; es necesario verificar su funcionamiento porque se han presentado casos de

ocurrencias de fallas y si no se ha realizado el seguimiento adecuado, faltarían consideraciones objetivas para mostrar lo sucedido al proveedor y solicitar reemplazo respectivo atendiendo obviamente con los costos operativos del proceso.

a.2) Evaluación adquisición EDL.-

Como se mencionó anteriormente la decisión es única y exclusivamente del usuario por lo que para que resulte una decisión técnica se muestra como ejemplo la evaluación para el As en el cual existen ambos tipos.

Los parámetros de calificación para la toma de decisión se muestra en la tabla de calificación que ha sido construida en función de la experiencia operativa.

Tabla 3.2.3.2 Parámetros de Calificación.

Calificación	Uso	Límite	Precisión	Puntaje
A	Frecuente	Bajo ó Variable	Alta	10
B	Regular	Mediano	Regular	5
C	Poco	Alto	Cualitativo	1

Para tomar la decisión se ha establecido:

Tabla 3.2.3.3 Puntaje de Evaluación.

Suma de Puntaje	Compra	Observaciones
Mayor o igual 20	EDL	Costo \$ 800*
Menor 20	LCH	Costo \$ 500*

* Sin IGV a Julio 1998

En la siguiente Tabla se muestra la calificación para el caso de un Laboratorio el el que el requerimiento analítico de arsénico es regular y que los límites de detección del método son variables debido a las diferentes muestras tratadas:

Tabla 3.2.3.4 Calificación del requerimiento .

Uso	Límites	Precisión	Puntaje	Decisión
B	A	A	25	EDL

Por tanto, para cumplir con las condiciones de requerimiento del análisis de Arsénico para este caso es conveniente la adquisición de lámpara tipo descarga sin electrodos (EDL). Asimismo, se debe considerar que la adquisición de una lámpara EDL implica también la necesidad de contar con una fuente de poder (Costo: \$ 4500 sin IGV - Julio 1998)

Para los equipos que no cuentan con este tipo de lámpara será necesario evaluar lo indicado para lámpara de cátodo hueco. De manera común tanto para las LCH y EDL es necesario considerar la oportunidad de compra, ya que no es conveniente mantener en reserva ninguna lámpara porque aún en estas circunstancias existe un desgaste que afecta el tiempo de vida. Asimismo se recomienda adquirir las multielemento, aún cuando generalmente tienen una sensibilidad 10% inferior que las monoelemento; cuando la rapidez y sencillez de operación sea valorable. También podría ser interesante disponer de una lámpara de muchos elementos como repuesto de las monoelemento, para usarlas eventualmente en casos de urgencia; considerando que son productos de importación que requieren por lo menos 45 días como mínimo para su importación. En la Tabla 3.2.3.4 se presenta la relación de los diferentes tipos de lámparas existentes en el mercado.

b) Determinación Rango Lineal.-

Antes de iniciar el análisis propiamente dicho es necesario determinar la linealidad operativa de los elementos que se analizarán en forma rutinaria considerando: equipo, rangos de trabajo, tiempo, precisión y exactitud requerida.

Para ilustrar esta determinación se presentará la estimación de linealidad para lectura de Oro en medio ácido. La prueba más fácil para determinar la linealidad es la representación gráfica de los datos de calibración y conjugarlos con los

coeficientes de correlación (R) calculados para un número variable de puntos . Alguna no - linealidad se hace evidente con la observación gráfica y el valor de R .

b.1) Equipos / Materiales / Reactivos .-

- Espectrofotómetro de Absorción Atómica Perkin Elmer Modelo 3300.
- Lámpara de Cátodo Hueco de Oro .
- Acetileno grado absorción Atómica.
- Solución Estándar Certificada de 500 ppm - Oro.
- Acido Clorhídrico p. a.
- Agua desionizada.
- Matraz volumétrico Clase A .
- Pipeta volumétrica Clase A .

b.2) Parámetros Instrumentales .-

- Longitud de Onda : 242,8 nm .
- Slit : 0,7 nm .
- Nebulizador : Alta sensibilidad.
- Flama : Aire-Acetileno.
- Corriente LCH : 10 mA.
- Quemador : 10 cm.

b.3) Procedimiento.-

- Preparar la soluciones de diferente concentración a partir de la solución de 500 ppm según:

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

Tabla 3.2.3.4 Tipo de Lámparas existentes en el mercado.

Tipo	Elementos
Lámparas de Cátodo Hueco Monoelemento	Al, Sb, As, Ba, Be, Bi, B, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Dy, Er, Eu, Gd, Ga, Ge, Au, Hf, Ho, In, Ir, Fe, La, Hg, Mo, Nd, Ni, Nb, Pd, P, K, Pt, Pr, Re, Pb, Li, Mg, Mn, Rh, Ru, Sm, Sc, Se, Si, Ag, Na, Sr, Ta, Te, Tb, Tl, Tm, Sn, Ti, W, V, Yb, Y, Zn, Zr.
Lámparas de Cátodo Hueco Multielemento	Ag, Au/Ca, Mg/Ca, Zn/K, Na/Pt, Ru/Sn, Te, Al, Ca, Mg/Ca, Mg, Zn/Cu, Fe, Ni/Al, Cu, Fe, Ti/Cu, Fe, Mn, Zn/Ag, Cr, Cu, Fe, Ni/Co, Cr, Cu, Mn, Ni/Co, Cu, Fe, Mn, Mo/Ag, Al, Cr, Cu, Fe, Mg/Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni/Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Si, Zn /Ag, Cr, Cu, Ni.
Lámparas de Descarga sin Electrodo	Sb, As, Bi, Cd, Cs, Ge, Pb, Hg, P, K, Rb, Se, Te, Tl, Sn, Ti, Zn.

* Más requeridos para el servicio al sector minero: Ag, Au, Cu, Pb, Zn, As, Sb, Mo, Bi, Cd, Fe, Mo, Mn.

donde :

C_1 = Concentración Inicial , ppm

V_1 = Volumen de alícuota , ml

C_2 = Concentración deseada , ppm

V_2 = Volumen final , ml

- Verificar operatividad de equipo con solución Cu 5 ppm.
- Fijar condiciones Instrumentales para el Oro .
- Encender flama .Leer Absorbancia para cada una de las soluciones preparadas y registrarlas.
- Establecer gráfico en función a datos.
- Calcular el factor de Regresión Lineal considerando las diferentes concentraciones de las soluciones.
- Evaluar el factor de regresión y gráfico .
- Determinar rango lineal experimental en función a R y el gráfico.

b.4) Resultados .-

Se muestran en Tabla 3.2.3.5 y Figura 3.2.3.2.

b.5) Conclusión.-

Rango Lineal experimental	10 ppm
Rango Lineal Referencial ⁽²⁰⁾	50 ppm

b.6) Comentario.-

Para tener una buena exactitud en el análisis es fundamental que las curvas de calibración de concentraciones conocidas se realicen de forma correcta. En el manual del

equipo, todos los fabricantes generalmente indican el rango lineal para cada elemento; sin embargo no tienen por qué coincidir exactamente con las soluciones ácidas, básicas o neutras que tienen las muestras reales porque son referidas a soluciones acuosas. Siempre que se pueda se intentará trabajar en el intervalo lineal de concentración **en el mismo medio que las muestras problema**. Actualmente se pueden obtener las curvas de calibración de manera directa, porque los equipos cuentan con software en los que se muestran gráficamente además de ofrecer los parámetros estadísticos básicos. Para un Laboratorio de servicio es muy importante fijar condiciones amplias para cumplir con el trabajo de concentraciones de rango variable sin afectar la exactitud y precisión del resultado y realización del análisis en el menor tiempo posible. Por esta razón normalmente se establece dos curvas de calibración :una para rango bajo - medio y otra para rango alto .

c) Evaluación de la Sensibilidad.-

- Es la concentración que hay que introducir en el equipo para que éste produzca una señal con una intensidad del 1% de absorción (0,004 unidades de Absorbancia). También denominada concentración característica.

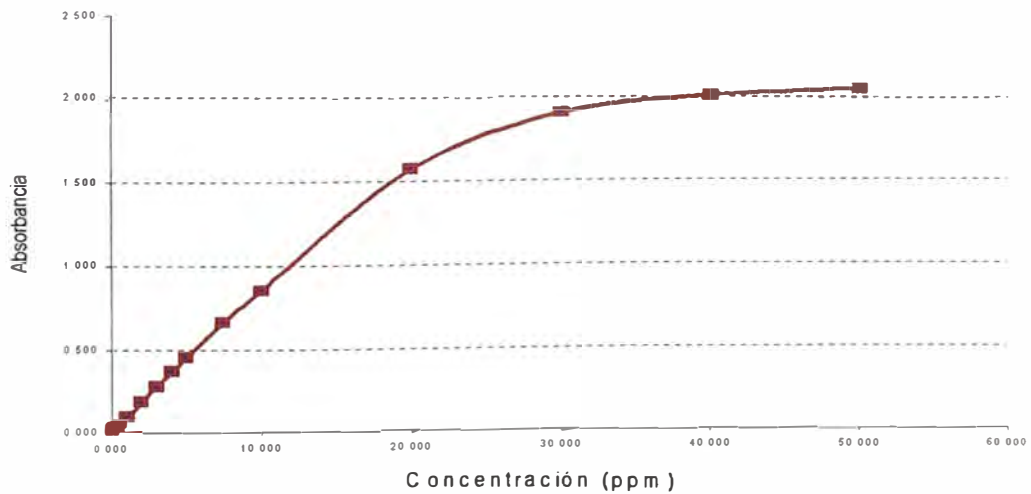
Los factores instrumentales que influyen son: longitud del mechero, ancho del haz, temperatura de la llama, relación oxidante/combustible, caudal de aspiración del nebulizador, naturaleza de la llama, resolución del monocromador, intensidad de la corriente de la lámpara, diámetro medio de

Tabla 3.2.3.5 Determinación Rango Lineal - Oro.

Estándar N°	Concentración (ppm)	Absorbancia	Estándares Considerados	R*
1	0.000	0.002		-
2	0.050	0.007	2	1.000
3	0.100	0.012	3	1.000
4	0.250	0.027	4	1.000
5	0.500	0.049	5	1.000
6	1.00	0.099	6	1.000
7	2.00	0.188	7	1.000
8	3.00	0.280	8	1.000
9	4.00	0.368	9	1.000
10	5.00	0.454	10	1.000
11	7.50	0.663	11	1.000
12	10.0	0.852	12	0.999
13	20.0	1.572	13	0.998
14	30.0	1.900	14	0.989
15	40.0	2.001	15	0.972
16	50.0	2.042	16	0.957

(*) coeficiente de correlación.

Figura 3.2.3.2 Determinación del Rango Lineal - Oro.



las gotas en el aerosol; por esta razón este parámetro se debe utilizar como indicador del estado operativo del equipo. El comportamiento girará alrededor del valor de este parámetro; utilizando el Cobre como elemento de control.

c.1) Equipos / Materiales / Reactivos.-

Espectrofotómetro de Absorción Atómica marca Perkin Elmer modelo 3300 .

Lámpara de Cátodo hueco de Cobre.

Solución estándar de Cobre 5 ppm.

Acetileno grado Absorción Atómica.

Compresor- filtro de aire.

c.2) Parámetros Instrumentales.-

Longitud de Onda	327,4 nm.
Slit	0,7 nm.
Corriente aplicada	15 mA.
Flama	Aire -Acetileno.
Tipo Nebulizador	Platino - Rodio.
Deflector de Flujo	Impact bead.
Quemador	10 cm.
Diámetro capilar	0,6 mm.
Longitud capilar	15 cm.

c.3) Procedimiento.-

Instalar lámpara. Fijar longitud de onda y slit.

Aplicar corriente y alinear posición vertical del quemador.

Encender flama y alinear posición horizontal y rotacional del quemador .

Aspirar solución blanco y hacer autocero.

Aspirar solución estándar de 5 ppm de cobre girar el tornillo de ajuste del nebulizador hasta máxima señal de absorbancia.

Retirar el capilar y enjuagar.

Aspirar el blanco y hacer autocero.

Aspirar nuevamente solución de 5 ppm de Cobre.

Leer Absorbancia y registrar.

c.4) Resultados.-

- Absorbancia mínima esperada para la solución de cobre 5ppm: 0,250 . Calculado a partir de dato de concentración característica para chequeo, manual Perkin Elmer a la longitud de onda indicada y en función a deflector de flujo utilizado.
- Los resultados se muestran en el Figura 3.2.3.3
Nota .- También se puede realizar esta verificación con Mn o Mg debido a que en la longitud de onda que se encuentran la flama de los gases no absorben luz . Se debe calcular valor esperado

c.5) Conclusión.-

El Equipo se encuentra en condiciones operativas.

c.6) Comentario.-

Esta es una forma práctica de control de operatividad del sistema en general antes de iniciar el análisis y debe efectuarse y registrarse de forma diaria previo al trabajo de rutina como parte

del sistema de aseguramiento de la calidad. Adicionalmente es utilizado para realizar seguimiento histórico y planificación del mantenimiento.

- Las condiciones bajo las cuales se establece el control de operatividad del equipo debe corresponder a las condiciones de trabajo.
- Existen algunas aplicaciones, como por ejemplo el análisis de impurezas en metales refinados; en los que es muy importante contar con máxima sensibilidad del equipo por lo que es necesario considerar el uso del impact bead ó un nebulizador de alta sensibilidad como una de las alternativas. Asimismo, existen otras, en que por el contrario se requiere de sensibilidad moderada para obtener resultados precisos, exactos y rápidos como por ejemplo el análisis de impurezas en concentrados; en los que es mejor considerar como alternativa el uso del flow spoiler.
- La definición del deflector de flujo más adecuado dependerá del nivel del analito, del contenido de sólidos en suspensión así como de la presencia de ácido fluorhídrico.

d) Aplicación Sistema Corrección Background.

- Es una interferencia en absorción atómica que el método de adición de estándares no compensa, conocido también como absorción inespecífica. Hay dos causas de absorción de fondo: luz disipada por partículas en la flama y absorción de la luz por moléculas no disociadas de los materiales

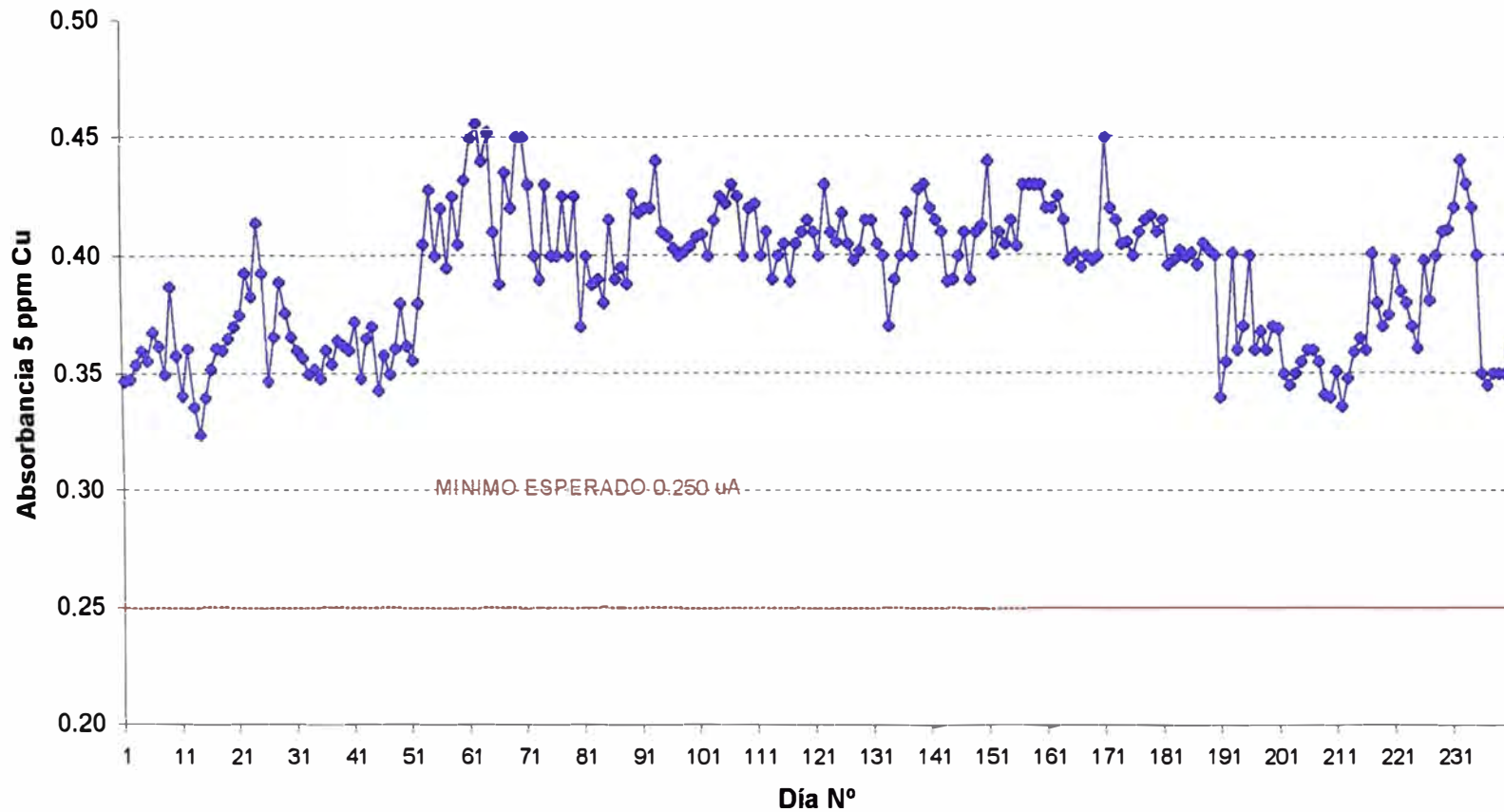


Figura 3.2.3.3 Performance AAS P. Elmer 3300. Cu 5 ppm-327,4 nm-Impact beat)

de la matriz en la flama. Este fenómeno ocasiona lecturas "falsas" sobre todo cuando se trabaja con elementos que tienen líneas de resonancia por debajo de 250 nanómetros. Se ilustrará este efecto con el análisis de Oro en soluciones cianuradas en los que **"siempre"** se debe aplicar esta corrección para determinar el valor verdadero.

d.1) Equipos / Materiales / Reactivos.-

Espectrofotómetro de Absorción Atómica, marca Perkin Elmer Modelo 3300 con Sistema Corrección BG.

Lámpara de Cátodo hueco de Oro.

Soluciones estándar de Oro en medio cianurado.

Acetileno grado Absorción Atómica.

Compresor- filtro de aire.

d.2) Parámetros Instrumentales.-

Longitud de Onda	242,8 nm .
Slit	0,7 nm.
Corriente aplicada	10 mA.
Flama	Aire -Acetileno.
Tipo Nebulizador	Platino - Rodio.
Deflector de Flujo	Impact bead.
Quemador	10 cm.

d.3) Procedimiento.-

- Verificación operatividad equipo.

- Calibración equipo para análisis de Oro.
- Lectura con y sin Background.

d.4) Resultados.-

Se muestran en la Tabla 3.2.3.6 y Figura 3.2.3.4 .

d.5) Conclusión.-

Existe efecto background en las soluciones cianuradas. La corrección es necesaria.

d.6) Comentario.-

- Es muy importante para la veracidad de los resultados tener en cuenta este efecto que a veces coincidentemente podría ser el mismo valor, sin embargo si se desconoce la matriz se recomienda aplicar siempre; especialmente en las soluciones cianuradas
- Los equipos actualmente cuentan con sistema de corrección automática AA-BG, sin embargo se recomienda verificar periódicamente, efectuando la corrección entre las lecturas sin y con background solamente de forma manual y comparar con el resultado obtenido al aplicar la corrección automática.
- Existen algunas marcas de equipo que cuentan con sistema de monitoreo digital vía software acerca del estado de la lámpara de deuterio que por encontrarse instalada internamente es difícil de realizar en otros equipos y por tanto no permite el reemplazo oportuno por agotamiento y requiere de registro continuo.

MUESTRA Nº	Au (mg/l)	
	SIN CORRECCION BACKGROUND	CON CORRECCION BACKGROUND
1	0.25	0.22
2	2.52	0.05
3	0.55	0.05
4	0.58	0.06
5	0.24	0.04
6	1.28	0.05
7	0.08	0.05
8	0.20	0.06
9	1.20	0.06
10	1.41	0.07
11	0.18	0.05
12	0.11	0.05
13	4.42	0.05
14	0.31	0.05
15	0.59	0.05
16	0.21	0.05
17	1.33	0.05
18	0.54	0.05
19	0.58	0.05
20	0.06	0.05
21	0.20	0.05
22	0.31	0.05
23	0.60	0.05
24	0.18	0.05
25	0.35	0.05
26	0.08	0.05
27	0.35	0.05
28	0.38	0.05
29	0.48	0.05

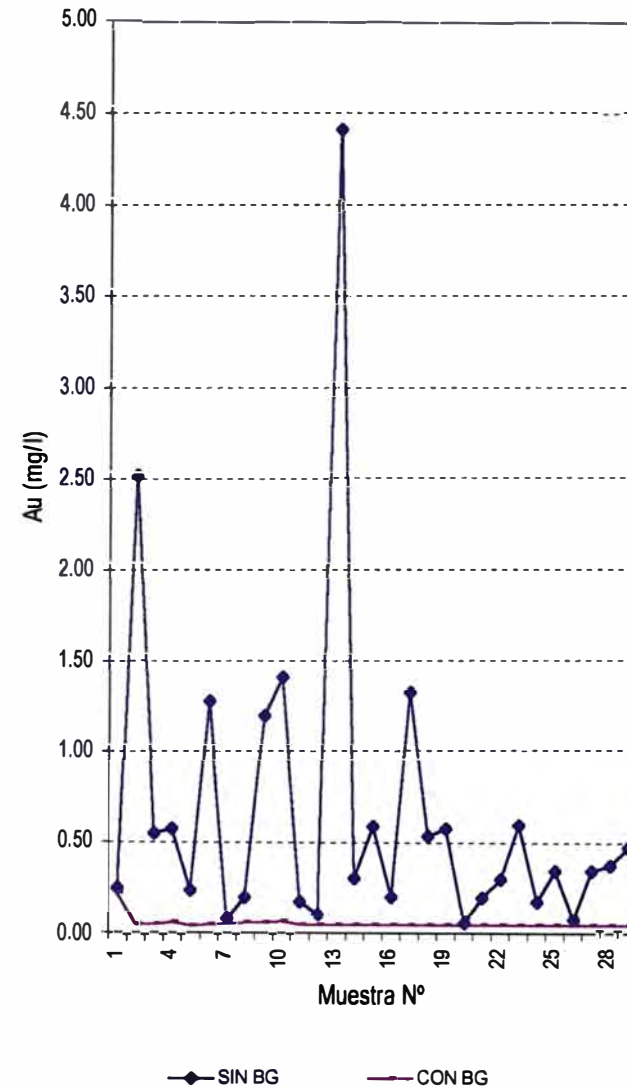


Tabla 3.2.3.6, Figura 3.2.3.4 - EFECTO CORRECCION BACKGROUND EN ANALISIS DE ORO EN SOLUCIONES CIANURADAS.

e) Determinación del límite de detección.-

Los límites de detección son objeto de controversia, principalmente por motivo de su inadecuada definición y por cierta confusión de términos. Con frecuencia el límite de detección instrumental se emplea como límite de detección del método, y viceversa.

e.1) Límite de Detección Instrumental .-

- Concentración que hay que introducir en un equipo de Absorción Atómica para que éste produzca una razón señal / ruido igual a tres ⁽²⁰⁾. Se mostrará el procedimiento a seguir y el cálculo correspondiente además de compararlos con valores referenciales del equipo.

e.1.1) Equipos / Materiales / Reactivos.-

- Espectrofotómetro de Absorción Atómica Marca Perkin Elmer Modelo 3110.
- Lámpara del elemento de interés.
- Soluciones estándar del elemento de interés.

e.1.2) Parámetros Instrumentales.-

Los parámetros corresponden a cada elemento de interés fijados en las condiciones generales de trabajo.

e.1.3) Procedimiento.-

- Preparar dos concentraciones del elemento de interés:
Primer Estándar de concentración = 5 * Valor esperado de límite de detección

Segundo Estándar de concentración = 2 * Concentración del primer estándar

- Preparar equipo para lectura.
- Leer de acuerdo a la siguiente secuencia : blanco, primer estándar de concentración, blanco, segundo estándar , blanco.
- Repetir secuencia por lo menos 10 ú 11 veces.
- Calcular el promedio de las dos lecturas de blanco tomados inmediatamente antes y después de cada estándar y sustraer de la lectura del estándar.
- Calcular el promedio y la desviación estándar para el juego de lecturas corregidas del segundo estándar . Hacer lo mismo para el primer estándar.
- Si la razón de los promedios no corresponde a la razón de la concentración preparada dentro del error estadístico, rechazar los datos.
- Si los datos pasan la razón de los promedios , calcular la concentración correspondiente al límite de detección según:

$$\text{Límite Detección} = \frac{\text{Concentración Estándar} * 3 \text{ Desviación Estándar}}{\text{Promedio}}$$

para cada concentración .

El límite detección será el promedio de los encontrados para ambas soluciones.

e.1.4) Resultados.-

Se presentan en la Tabla 3.2.3.7 .

e.1.5) Conclusión.-

Aún cuando los diferentes equipos cuentan con valores de límites de detección especificados en sus manuales es necesario determinarlos experimentalmente, compararlos y establecer un punto de partida para otras estimaciones.

e.1.6) Comentario.-

Existen otras dos formas de encontrar el límite de detección del equipo :

- Seleccionando una expansión de escala x20. Se calibra directamente el instrumento en concentración, lo cual no suele ser muy fácil, debido a la gran inestabilidad de las lecturas. Posteriormente se ajusta el cero y se mide automáticamente la desviación estándar del cero con un mínimo de diez lecturas . El valor así obtenido, multiplicado por 3 , equivale al límite de detección.
- Otro método más utilizado que el anterior, consiste en realizar al menos diez lecturas del cero con una fuerte expansión de escala. Encontrar la desviación estándar y multiplicar por 3 . La concentración que produzca una amplitud equivalente a ese número será el límite de detección. Este método resulta más tedioso.

En general el límite de detección del instrumento es considerado por todos los usuarios como un término puramente académico puesto que no resulta fácil ni sencillo el trabajar rutinariamente a estos niveles. Es de mayor utilidad el límite de detección del método.

Tabla 3.2.3.7 Resultados Límite de Detección.

Elemento	Longitud de Onda Slit (nm)	Deflector De flujo Nebulizador	Lámpara (mA)	Flama	Límite Detección Referencial* (mg/l)	Límite Detección Encontrado (mg/l)
Ag	328.1 0.7	Impact bead	LCH 10	Aire/C ₂ H ₂	0.0009	Std 0.004/0.008 (ppm) 0.001
Al	309.3 0.7	Flow Spoiler	LCH 25	N ₂ O/C ₂ H ₂	0.03	Std 0.15 / 0.30 (ppm) 0.05
As	193.7 0.7	Impact bead	EDL 300m/380sm	N ₂ O/C ₂ H ₂	0.01	Std 0.05 / 0.10 (ppm) 0.02
Au	242.8 0.7	Impact bead	LCH 10	Aire/C ₂ H ₂	0.006	Std 0.03 / 0.06 (ppm) 0.005
Ba	553.4 0.2	Flow Spoiler	LCH 25	N ₂ O/C ₂ H ₂	0.008	Std 0.04 /0.08 (ppm) 0.01
Bi	223.1 0.2	Impact bead	LCH 10	Aire/C ₂ H ₂	0.02	Std 0.10 / 0.20 ppm 0.03
Ca	422.7 0.7	Impact bead	LCH 15	N ₂ O/C ₂ H ₂	0.001	Std 0.05/0.10 ppm 0.01
Cd	228.8 0.7	Impact bead	LCH 4	Aire/C ₂ H ₂	0.0005	Std 0.001/0.002 ppm 0.001
Co	240.7 0.2	Impact bead	LCH 30	Aire/C ₂ H ₂	0.006	Std 0.03/0.06ppm 0.01
Cr	358.0 0.7	Impact bead	LCH 25	N ₂ O/C ₂ H ₂	0.002	Std 0.01/0.02 ppm 0.006
Cu	327.4 0.7	Impact	LCH 15	Aire/C ₂ H ₂	0.001	Std 0.005/0.010ppm 0.001

Tabla 3.2.3.7 Resultados - Límite de Detección (Continuación).

Elemento	Longitud de Onda Slit (nm)	Deflector De flujo Nebulizador	Lámpara (mA)	Flama	Límite Detección Referencial* (mg/l)	Límite Detección Encontrado (mg / l)
Fe	248.4 0.2	Impact bead	LCH 30	N ₂ O/C ₂ H ₂	0.003	Std 0.06/0.012 ppm 0.005
Hg	253.6 0.7	Impact bead	EDL 200	Aire/C ₂ H ₂	0.2	Std 1 / 2 ppm 0.2
K	766.5 0.7	Impact bead	LCH 12	Aire/C ₂ H ₂	0.002	Std 0.01 / 0.02ppm 0.003
Mg	285.2 0.7	Impact bead	LCH 15	Aire/C ₂ H ₂	0.00001	Std 0.00005/0.0001 0.0001
Mn	279.5 0.2	Impact bead	LCH 20	N ₂ O/C ₂ H ₂	0.001	Std 0.005/0.010ppm 0.005
Mo	317.1 0.7	Flow Spoiler	LCH 30	N ₂ O/C ₂ H ₂	0.03	Std 0.15/0.30 ppm 0.03
Na	589 0.7	Impact bead	LCH 12	Aire/C ₂ H ₂	0.002	Std 0.01/0.02 ppm 0.003
Ni	231.1 0.2	Impact bead	LCH 25	Aire/C ₂ H ₂	0.004	Std 0.02/0.04 ppm 0.005
Pb	283.3 0.7	Impact bead	LCH 10	Aire/C ₂ H ₂	0.03	Std 0.15/0.30 ppm 0.05
Pt	265.9 0.7	Impact bead	LCH 30	Aire/C ₂ H ₂	0.04	Std 0.20/0.40 ppm 0.06
Sb	217.7 0.2	Impact bead	EDL 310m/380sm	Aire/C ₂ H ₂	0.03	Std 0.15/0.30 ppm 0.05

Tabla 3.2.3.7 Resultados - Límite de Detección (Continuación).

Elemento	Longitud de Onda Slit (nm)	Deflector De flujo Nebulizador	Lámpara (mA)	Flama	Límite Detección Referencial*	Límite Detección Encontrado (mg / l)
Se	196.0 2.0	Impact bead	EDL 220m-265sm	N ₂ O/C ₂ H ₂	0.07	Std 0.5/1.0 0.10
Si	251.6 0.2	Flow Spoiler	LCH 40	N ₂ O/C ₂ H ₂	0.06	Std 0.3 / 0.6 ppm 0.10
Sn	286.4 0.7	Flow spoiler	LCH 20	N ₂ O/C ₂ H ₂	0.1	Std 0.5 / 1.0 ppm 0.10
Te	214.3 0.2	Impact bead	EDL 330m-425sm	N ₂ O/C ₂ H ₂	0.03	Std 0.15 /0.30 ppm 0.10
Ti	364.3 0.2	Flow spoiler	LCH 40	N ₂ O/C ₂ H ₂	0.05	Std 0.25 / 0.50 ppm 0.06
Zn	213.9 0.7	Impact bead	LCH 15	Aire/C ₂ H ₂	0.0008	Std 0.004 /0.008 ppm 0.001

Nota: Los resultados encontrados son referidos al medio de mayor uso .

e.2) Límite de Detección del Método .-

- Concentración mínima que puede ser medida e informada con una confianza de 99% de que la concentración del analito es mayor que cero y determinada a partir del análisis de una muestra de una determinada matriz que contiene el analito (2).
- El límite de detección del método es un parámetro muy importante cuando se trata de dar el alcance o interpretación de

los resultados por lo que es necesario se evalúe. Para esto se requiere un procedimiento analítico completo, específico y bien definido. Es esencial que todas las etapas de procesamiento de la muestra del método analítico se incluyan en la determinación del límite de detección. Se describirá el procedimiento general para el cálculo.

e.2.1) Equipos / Materiales / Reactivos.-

- Espectrofotómetro de Absorción Atómica.
- Lámpara de Cátodo hueco de Oro
- Lámpara de descarga sin electrodos .

e.2.2) Parámetros Instrumentales.-

Longitud de Onda	Variable .
Slit	0,7 nm .
Corriente aplicada	10 mA.

e.2.3) Procedimiento.-

- Hacer un estimado del límite de detección:
La concentración equivalente de 3 veces la desviación estándar de las mediciones instrumentales duplicadas del analito en el agua de grado reactivo.
- Preparar agua de grado reactivo (blanco) .
- Preparar un estándar (analito en el agua de grado reactivo) a una concentración que es por lo menos igual al límite de detección estimado del método o 5 veces el límite de detección estimado del método.

- Tomar un mínimo de 7 alícuotas de la muestra que deber ser utilizada para calcular el límite de detección del método y procesar cada una aplicando el método analítico completo. Realizar todos los cálculos de acuerdo con el método definido, indicando los resultados finales en las unidades para el informe del mismo.

Si se requiere la medición de un blanco para calcular el nivel medido del analito, obtener la medición de un blanco por separado para cada alícuota de muestra analizada. Se resta la medición de blancos promedio a las respectivas mediciones de la muestra.

- Calcular la varianza (S^2) y la desviación estándar (S) de las mediciones duplicadas:

$$S^2 = \frac{1}{n - 1} * \left[\frac{\sum_{i=1}^n X_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n X_i \right)^2}{n} \right]$$

donde:

X_i , $i = 1$ a n , son los resultados analíticos en las unidades para el informe final del método, obtenidos de las n alícuotas de la muestra y Σ se refiere a la suma de los valores de X desde $i = 1$ hasta n .

- Calcular el LDM

$$LDM = t_{(n-1, 1-\alpha=0.99)} (S)$$

donde:

LDM = El límite de detección del método

$t_{(n-1, 1-\alpha=0.99)}$ = el valor de la t de student apropiado para un nivel de confianza de 99% y una desviación estándar con (n-1) grados de libertad.

S = Desviación estándar de los análisis duplicados

e.2.4) Resultados.-

Se presentan en la tabla de aplicaciones de los métodos.

e.2.5) Comentario.-

- La práctica común identifica varios límites de detección cada uno de los cuales posee un propósito definido . Estos son el límite de detección del instrumento (LDI), el Límite inferior de detección (LID), el límite de detección del método (LDM) y el límite de cuantificación (LDC). Ocasionalmente, el límite de detección del instrumento se utiliza como guía para la determinación del LDM. La relación entre todos estos límites es aproximadamente

$$\text{LDI:LID:LDM:LDC} = 1:2:4:10$$

- Si bien el LDC resulta de utilidad práctica dentro de un Laboratorio, es mayor la utilidad del límite de cuantificación práctica (LCP) definido como el nivel inferior registrable en los límites especificados a lo largo de las operaciones rutinarias de Laboratorio. El LCP tiene una especial importancia por cuanto que laboratorios diferentes producirán LDM distintos incluso si utilizan idénticos procedimientos de análisis, instrumentos y matrices de muestra. El LCP equivale aproximadamente a cinco veces el LDM y representa un límite de

detección práctico y alcanzable de forma rutinaria con una certeza relativamente elevada de que los valores comunicados son fiables.

f) Condiciones Operativas.-

Las condiciones de trabajo para los análisis de muestras del sector minero deben contemplar condiciones de análisis a diferentes niveles por tanto es necesario conjugarlos, con las curvas de calibración y las condiciones de preparación de las muestras como peso y volumen. En la Tabla 3.2.3.8 se presentan las condiciones generales instrumentales.

Dependiendo del nivel de reporte es necesario considerar:

▪ Para Nivel de vestigios: < 0.001 %

El uso del deflector y nebulizador para máxima sensibilidad, expansión de escala, mayor tiempo de integración, curvas de calibración de rango bajo, extrema limpieza del sistema, longitud de onda principal, técnicas de concentración de muestra como por ejemplo fusión y copelación (para Oro), concentración de volumen, optimización de la relación peso/volumen, extracción del analito de interés.

▪ Para Nivel de trazas : 0.001 - 1%

Usar deflector de flujo en función al elemento, tiempo de integración promedio 2 seg, curvas de calibración de rango intermedio, sistema de corrección background para matrices concentradas, longitud onda principal ó secundaria. Para el caso de Plata el rango apropiado es hasta 500 g/TM, mayores a

este nivel es mejor considerar el método gravimétrico .

- Nivel menores: 1 - 10%

Usar deflector y nebulizador de mínima sensibilidad, longitud de onda secundaria, disminuir paso de luz (girar ó cambiar quemador) , curvas calibración altas y dilución . En general es preferible trabajar hasta niveles de 5% para mejor precisión y exactitud.

- Nivel mayores: >10%

Si bien se puede aplicar AAS a estos niveles, ampliando el rango lineal (girando o cambiando la longitud del mechero, utilizando líneas secundarias), utilizando mínima cantidad de muestra y máximo volumen y dilución; la precisión y la exactitud son menores que las obtenidas con los métodos clásicos como se muestra en la Tabla 3.2.3.9 y Figura 3.2.3.4, que por lo que en general escapan del rango normalmente aceptado en el campo comercial . En la Tabla 3.2.3.10 y Figura 3.2.3.5 se muestra la precisión entre los métodos de absorción atómica y clásico para concentrados. La mejor precisión para los elementos mayores ó principales de los concentrados es sin lugar a duda los que se obtienen con los métodos clásicos.

3.2.4 Secuencia Analítica - AAS .

En la Figura 3.2.4.1, se muestra el proceso analítico AAS para la aplicación de esta técnica que depende principalmente del tipo de la muestra y el nivel del elemento a cuantificar.

a) Muestra sólida .-

Pesar una determinada cantidad, disolverla adecuadamente, aforar a un volumen determinado, agitar y medir finalmente en el equipo. Consecuentemente, se puede analizar todas aquellas muestras capaces de ser puestas en disolución por cualquier medio, tanto acuoso, ácido fuerte ó débil, alcalino o cualquier disolvente de naturaleza orgánica . Si el nivel del analito es de vestigios probablemente será necesario pre - concentración o extracción del analito.

Tabla 3.2.3.8 Condiciones Instrumentales AAS- Flama.

N°	Elemento	Longitud Onda Slit (nm)	Concentración Característica "Check"	Lámpara (mA)	Flama	Rango* Curvas Trabajo (ppm)	Interferencias
1	Ag	328.1 0.7	2.5	LCH 10	Aire/C ₂ H ₂	0.25-10	Grandes excesos de Al ó ácidos.
2	Al	309.3 0.7	50	LCH 25	N ₂ O/C ₂ H ₂	10-75	Ionización :Se debe agregar La
3	As	193.7 0.7	45	EDL 300m/380 sm	N ₂ O/C ₂ H ₂	20-150	Contenido sales >1%.Aplicar BG
4	Au	242.8 0.7	15	LCH 10	Aire/C ₂ H ₂	0.5-10	Matriz:Muestras y std deben ser iguales
5	Ba	553.4 0.2	20	LCH 25	N ₂ O/C ₂ H ₂	10-50	Ionización: Se debe agregar La
6	Bi	223.1 0.2	20	LCH 10	Aire/C ₂ H ₂	2.5-30	-
7	Ca	422.7 0.7	4	LCH 15	N ₂ O/C ₂ H ₂	2.5-30	Ionización:Se debe agregar La.
8	Cd	228.8 0.7	1.5	LCH 4	Aire/C ₂ H ₂	0.5-10	Alto contenido de Silicatos
9	Co	240.7 0.2	7	LCH 30	Aire/C ₂ H ₂	2.5-30	Matriz
10	Cr	358.0 0.7	4	LCH 25	N ₂ O/C ₂ H ₂	2.5-30	Fe, Ni
11	Cu	327.4 0.7	8	LCH 15	Aire/C ₂ H ₂	2.5-100	-
12	Fe	248.4 0.2	5	LCH 30	N ₂ O/C ₂ H ₂	2.5-100	Eliminadas con flama N ₂ O ₂ /C ₂ H ₂
13	Ge	265.1 0.2	100	LCH 30	N ₂ O/C ₂ H ₂	50-150	-

Tabla 3.2.3.8 Condiciones Instrumentales AAS - Flama(Continuación).

Nº	Elemento	Longitud Onda Slit (nm)	Concentración Característica "Check"	Lámpara (mA)	Flama	Rango* Curvas Trabajo (ppm)	Interferencias
14	Hg	253.6 0.7	200	EDL 200	Aire/C ₂ H ₂	100-300	Co
15	In	303.9 0.7	35	LCH 20	Aire/C ₂ H ₂	2.5-30	100 veces presencia Al,Mg,Cu,Zn.
16	K	766.5 0.7	2	LCH 12	Aire/C ₂ H ₂	2-10	Ionización
17	Mg	285.2 0.7	0.3	LCH 15	Aire/C ₂ H ₂	0.5-5	Ionización:Agregar La
18	Mn	279.5 0.2	2.5	LCH 20	N ₂ O/C ₂ H ₂	2.5-100	Si
19	Mo	317.1 0.7	30	LCH 30	N ₂ O/C ₂ H ₂	10-50	Requiere agregar Al
20	Na	589 0.7	0.5	LCH 12	Aire/C ₂ H ₂	5-20	Ionización
21	Ni	231.1 0.2	7	LCH 25	Aire/C ₂ H ₂	2.5-30	Fe, Cr
22	Pb	283.3 0.7	20	LCH 10	Aire/C ₂ H ₂	5-100	Fe
23	Pd	247.8 0.2	10	LCH 30	Aire/C ₂ H ₂	2.5-30	-
24	Pt	265.9 0.7	100	LCH 30	Aire/C ₂ H ₂	10-30	Ionización:Agregar La.
25	Sb	217.7 0.2	25	EDL 310m/380sm	Aire/C ₂ H ₂	5-40	Matriz

Tabla 3.2.3.8 Condiciones Instrumentales AAS- Flama (Continuación).

Nº	Elemento	Longitud Onda Slit (nm)	Concentración Característica "Check"	Lámpara (mA)	Flama	Rango* Curvas Trabajo (ppm)	Interferencias
26	Se	196.0 2.0	30	EDL 220m-265sm	N ₂ O/C ₂ H ₂	20-50	Absorción inespecífica: Usar BG
27	Si	251.6 0.2	100	LCH 40	N ₂ O/C ₂ H ₂	25-100	Precipita en soluciones ácidas
28	Sn	286.4 0.7	150	LCH 20	N ₂ O/C ₂ H ₂	20-150	-
29	Sr	460.5 0.2	5	LCH 20	N ₂ O/C ₂ H ₂	2.5-20	Ionización
30	Te	214.3 0.2	20	EDL 330m-425sm	N ₂ O/C ₂ H ₂	2.5-30	Matriz
31	Ti	364.3 0.2	80	LCH 40	N ₂ O/C ₂ H ₂	25-50	Ionización
32	Zn	213.9 0.7	1	LCH 15	Aire/C ₂ H ₂	1-30	-

* Pueden subdividirse hasta en 03 curvas de trabajo en función a la exactitud y precisión requerida.

- Concentración característica "Check" : Concentración (mg/L) en solución acuosa que dará una lectura de aproximadamente 0.2 unidades de absorbancia.

Fuente : Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrometry Perkin Elmer 1994

- LCH : Lámpara de cátodo hueco / EDL : Lámpara de descarga sin Electrodo
- Rango Curva de trabajo : Amplitud calibración
- m : Corriente modulada / sm: Sin modulación

Table 3.2.3.9 % Diferencia entre Método AAS y Clásico para Concentrados

N°	Tipo Muestra	Ley* AAS %	Ley Via Clásica %	Diferencia AAS-Clásico	% Diferencia
1	Concentrado de Cobre	22.98	22.05	0.93	4.2
2	Concentrado de Cobre	19.81	19.87	-0.06	-0.3
3	Concentrado de Cobre	21.23	21.49	-0.26	-1.2
4	Concentrado de Cobre	22.63	22.54	0.09	0.4
5	Concentrado de Zinc	55.68	56.09	-0.41	-0.7
6	Concentrado de Zinc	49.77	51.01	-1.24	-2.4
7	Concentrado de Zinc	44.8	45.31	-0.51	-1.1
8	Concentrado de Zinc	49.94	50.69	-0.75	-1.5
9	Concentrado de Plomo	56.47	56.3	0.17	0.3
10	Concentrado de Plomo	56.22	56.76	-0.54	-1.0
11	Concentrado de Plomo	53.29	52.27	1.02	2.0
12	Concentrado de Plomo	56.98	57.14	-0.16	-0.3

Figura 3.2.3.4 % Diferencia entre Método AAS y Clásicos para Concentrados

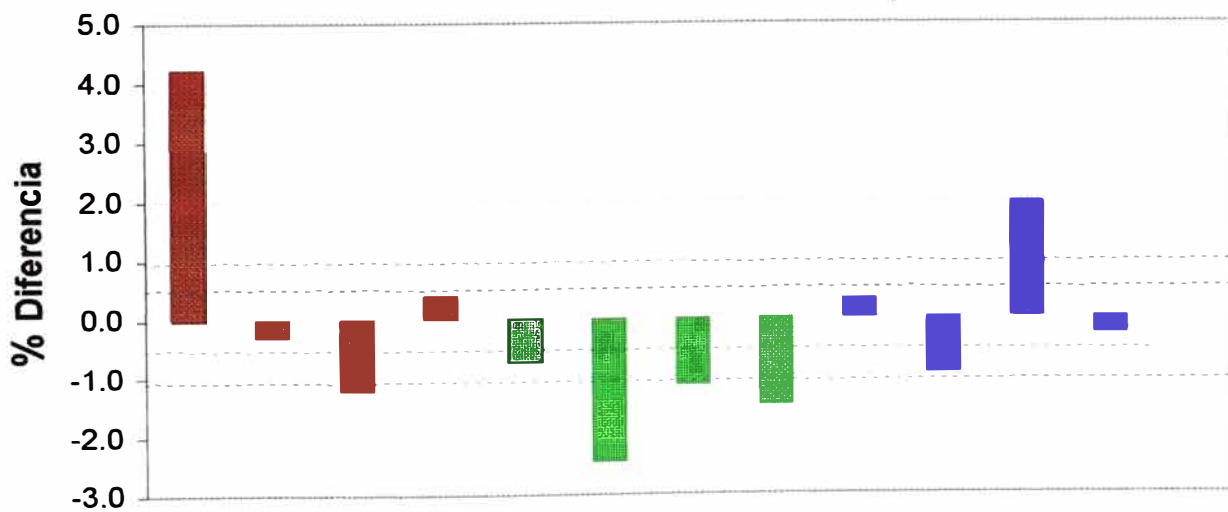
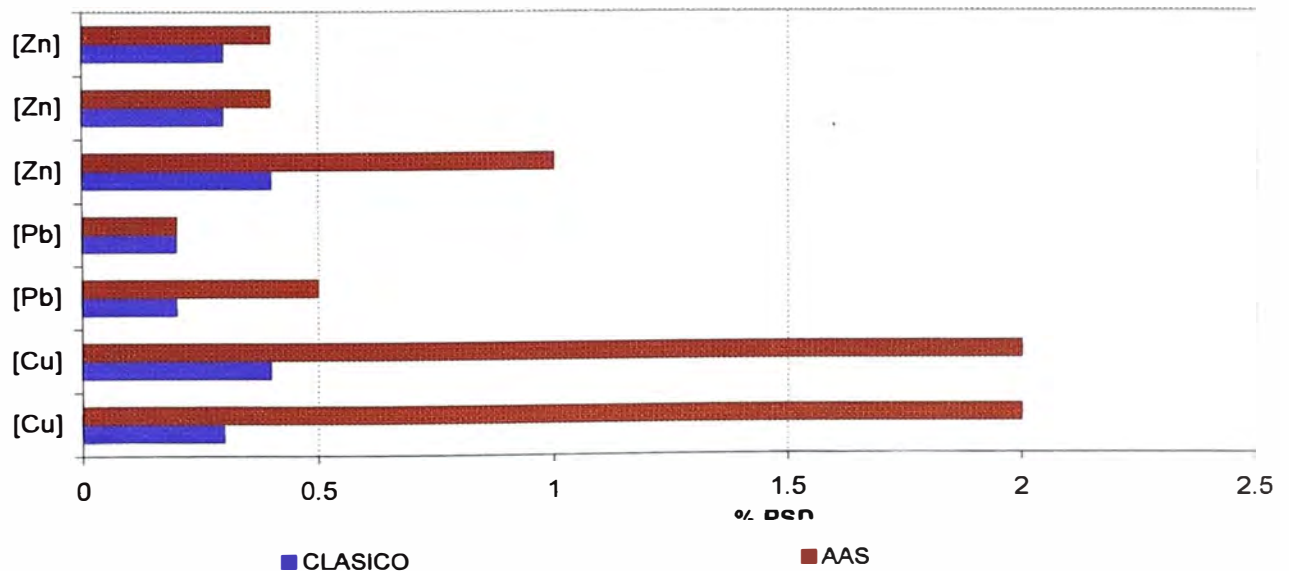


Tabla 3.2.3.10 PRECISION METODO AAS vs METODOS CLASICOS PARA CONCENTRADOS

Producto → Dias	Concentrado Cobre		Concentrado Plomo		Concentrado Zinc		
	AAS		AAS		AAS		
1	23.02	18.35	58.34	61.91	33.74	50.62	55.9
2	24.06	18.72	58.82	61.87	33.66	50.11	55.76
3	23.18	18.5	58.79	61.89	33.12	50.45	55.63
4	24.02	19.07	59.02	62.06	34	50.62	56.16
5	23.64	18.9	58.97	62.09	33.33	50.25	56.15
s	0.5	0.3	0.3	0.1	0.3	0.2	0.2
%RSD	2	2	0.5	0.2	1.0	0.4	0.4
	Gravimetría		Gravimetría		Volumetría		
	24.14	19.25	58.95	61.96	34.65	51.75	55.92
s	0.07	0.07	0.1	0.1	0.13	0.15	0.15
%RSD	0.3	0.4	0.2	0.2	0.4	0.3	0.3

Figura 3.2.3.5 COMPARACION PRECISION METODO AAS vs METODO CLASICO PARA CONCENTRADOS



% RSD = Desviación estándar*100 / Promedio : Desviación estándar relativa
s : Desviación estándar

b)- Muestra Líquida.-

En función del nivel del analito será necesario concentrar ó diluir la solución a volumen definido, darle el medio adecuado y cuantificar en equipo. En ambos casos el tiempo del análisis generalmente suele venir condicionado al tiempo de tratamiento de la muestra que actualmente está siendo optimizado para algunos casos con sistemas de digestión cerrados (micro-ondas) muy prácticos para volúmenes pequeños de muestras por el costo, capacidad y operativa del equipo.

3.2.5 Aplicaciones .-

Los principales procesos analíticos desarrollados para el sector minero han comprendido generalmente a:

a)- Muestras de Exploración Geoquímica.-

Para este tipo de producto no existen normas internacionales por lo que los métodos aplicados son métodos validados* es decir que se ha establecido por medio de estudios experimentales las características funcionales y que éstos satisfacen los requerimientos para la aplicación analítica. Las características funcionales son expresadas en términos de los atributos del método: Linealidad, especificidad, límite de cuantificación, límite de detección, robustez, precisión y exactitud*.

* Validación: confirmación por examen y aporte de evidencias objetivas de los requisitos particulares para un uso específico previsto han sido satisfechos. (2.18 NTP-ISO 8402, 1995)

a.1)- Disolución.

Los tipos de disolución que se aplican en el proceso de análisis por absorción atómica para muestras de exploración

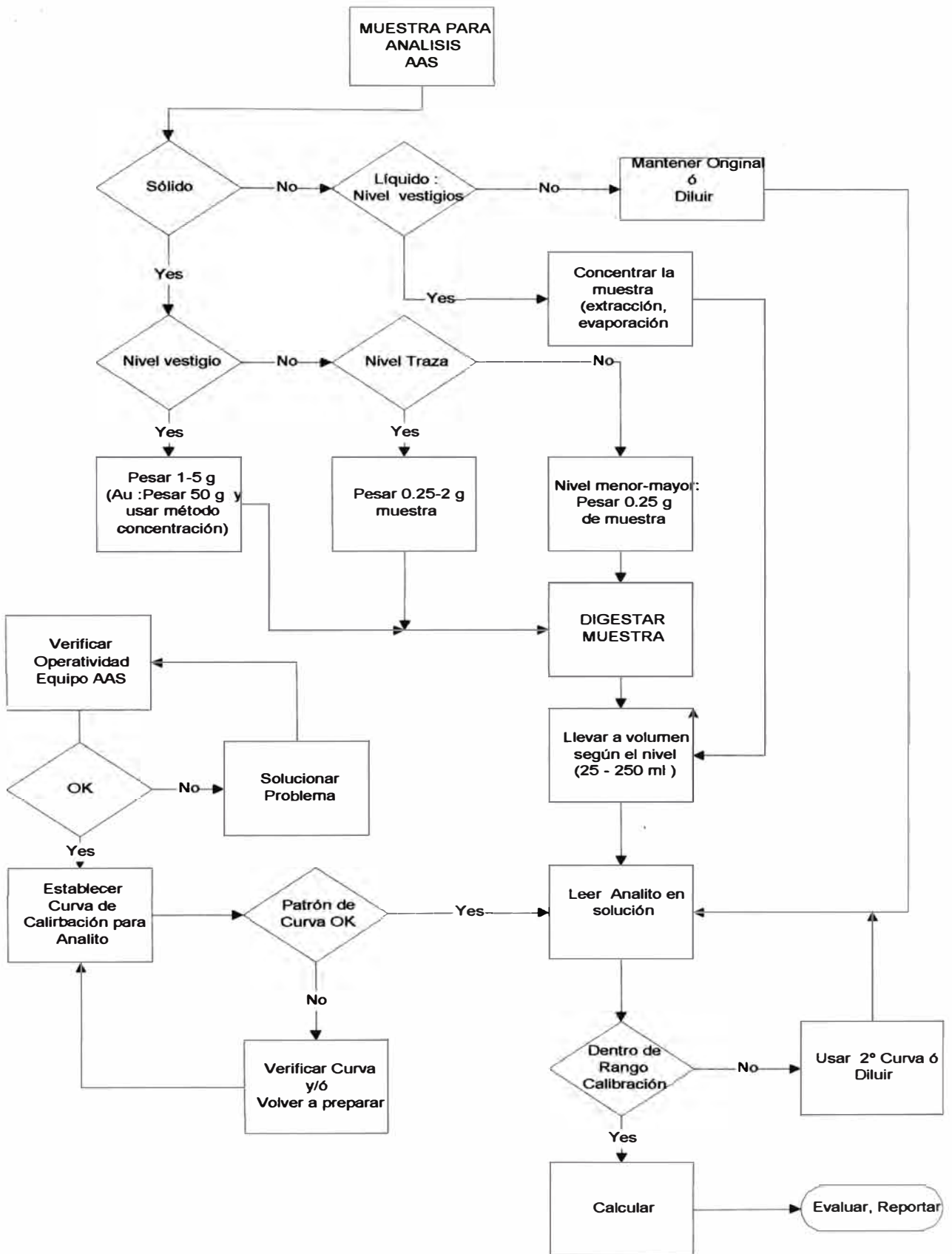


Figura 3.2.4.1 Proceso Analítico - AAS .

geoquímica se pueden clasificar como :

a.1.1) Disolución ácida .

El uso de ácidos para el ataque de muestras geoquímicas pueden ser efectuados bajo procedimientos diferentes :

- Ataque con ácido débil.

Referido generalmente como "soluble" ó "lixiviable", utilizado para determinar la extracción cuantitativa del elemento de interés, permaneciendo insoluble el resto de la muestra. Se usan una serie de soluciones de lixiviación dependiendo del objetivo del proceso, siendo el más común: Solución de ácido sulfúrico. Otros reactivos con los que se efectúa la extracción selectiva : acetato de amonio, ácido acético, cianuro de sodio. Cuando se realiza una extracción seguida de otra se conoce como "Secuencial". En la Tabla 3 .2.5.1 se muestra un ejemplo del Análisis Secuencial de cobre por AAS, en el que se determinó inicialmente el Cobre total y luego se determinó de manera secuencial: el cobre soluble en 20 ml de solución de H_2SO_4 al 5% a temperatura ambiente por 60 minutos con agitación , centrifugado , decantado , el residuo lavado y la solución cuantificada por AAS. En segundo lugar el residuo de lixiviación anterior es tratado con 20 ml de solución NaCN al 10% a temperatura ambiente por 30 minutos con agitación , centrifugado , decantado, el residuo lavado y la solución cuantificada por AAS . Finalmente el residuo es digerido con HCl, HNO_3 , $HClO_4$ y cuantificado por AAS. El Cobre total analizado confirma los resultados del análisis secuencial . Factores de Regresión Lineal :

R = 0,99 ; Intercepto = - 2,45 , pendiente = 1,06 .

Tabla 3.2.5.1 Análisis Secuencial de Cobre por AAS.

Muestra	%Cu Total	%Cu Soluble en H₂SO₄	% Cu Soluble en NaCN	%Cu Residual	% Cu*Total Sumado
1	0.90	0.26	0.69	0.058	1.01
2	1.62	1.19	0.51	0.153	1.85
3	1.15	0.32	0.70	0.090	1.11
4	2.36	1.18	1.07	0.163	2.41
5	0.81	0.21	0.57	0.015	0.80
6	0.47	0.11	0.28	0.049	0.44
Notas	Digestión HCl,HNO ₃ , HClO ₄ . 0.5 g	20 ml H ₂ SO ₄ al 5% 0.5 g muestra	20 ml NaCN al 10%	Digestión HCl,HNO ₃ , HClO ₄	

(*) Suma de Cobre Soluble en H₂SO₄, Soluble en NaCN y Residuo de cobre .

- Ataque con ácidos concentrados.

Normalmente se refieren a este tipo de disolución como "**Digestiones**" siendo más fuertes que los "lixiviantes". Se denomina a este tipo de digestiones como "Parcial" o "Total" dependiendo de su capacidad de disolver los elementos de interés. Los más comunes son :

Digestión con HCl y HNO₃ .

Digestión con HCl, HNO₃, HClO₄ .

Digestión con HCl, HNO₃, HClO₄, HF

Tabla 3.2.5.2 Tipos de Digestión - Muestras Exploración Geoquímica para Análisis AAS - Flama .

	HCl - HNO ₃	HCl - HNO ₃ - HClO ₄	HCl - HNO ₃ - HClO ₄ - HF	FUSION
APLICACIÓN	<ul style="list-style-type: none"> Minerales oxidados, sulfurados y carbonatados. Trazas de elementos adsorbidos sobre sólidos resistentes a ácidos. Metales base. Recomendable para etapas de prospección geoquímica. 	<ul style="list-style-type: none"> Disuelve parcialmente los silicatos. Ideal para muestras con alto contenido orgánico. Disuelve material arcilloso Disuelve olivina, serpentina y productos secundarios (hematita, amorfos). 	<ul style="list-style-type: none"> Destruye matrices silicatadas. Minerales altamente sulfurados. Muestras altamente mineralizadas. Representa digestión total ácida . 	<ul style="list-style-type: none"> Disuelve totalmente las muestras. Representa el contenido total del elemento en la muestra . Fundentes comunes : CaCO₃, Na₂O₂ y preferentemente LiBO₂. Disuelve minerales altamente resistentes a los ácidos, refractarios.
ESCALA TIEMPO	1x	2x	4x	3x
ESCALA COSTO	1x	1.5x	3x	3.5x
OBSERVACIONES	<ul style="list-style-type: none"> Extracción parcial para elementos formadores de rocas Limitada solubilidad para muestras mineralizadas (>1%) Extracción mínima de elementos refractarios. Extracción parcial para silicatos. 	<ul style="list-style-type: none"> Extracción parcial para elementos difícilmente solubles. 	<ul style="list-style-type: none"> Puede Existir pérdida de elementos volátiles:As, Ge, Sb. No aplicable para muestras de magnetita y barita . Disgregación incompleta de cromita, casiterita. Requiere material de teflón. Si existe grandes cantidades de Sulfuro se formarán sulfatos causando prematura precipitación de sulfatos insolubles como Ba y Pb. 	<ul style="list-style-type: none"> Limites de detección se ven afectados negativamente. Aplicable preferentemente a elementos menores y mayores (>1%).

x : Unidad de escala

Las aplicaciones específicas para estos tipos de digestión y las precauciones a considerarse se presentan en la Tabla 3.2.5.2.

Los sistemas en los cuales se efectúan las digestiones se conocen como sistemas abiertos porque se usan planchas de calentamiento, vasos y material común de Laboratorio. Existen otros tipos de digestión para aplicaciones muy específicas:

- Digestión con Agua regia en reversa ($3\text{HNO}_3\text{-HCl}$), para descomponer los sulfuros
- Digestión con HCl-KClO_3 , para producir un ambiente altamente oxidante capaz de disolver muchos elementos de interés y sin la pérdida de elementos como el As y Sb.

a.1.2) Disolución alcalina.

La solución lixivante más importante en este tipo de digestión es el cianuro de sodio para la extracción y cuantificación de Oro .

a.1.3) Fusión

Pueden ser:

- **Colección con Plomo.**

En el proceso de fusión se colecta con plomo los metales preciosos que luego de copelación (eliminación del plomo) y partición ó disolución del doré, se cuantifica por AAS . Este método es conocido como método combinado Ensayos al Fuego con AAS ó con finalización instrumental, en el que

se pueden tratar hasta 50 gramos de muestra y obtener volumen final 5 ml de solución par alcanzar niveles de detección hasta de 5 ppb. Aplicable normalmente hasta 2000 ppb después del cual es recomendable por precisión y exactitud utilizar el método gravimétrico.

- **Fusión con Peróxido de sodio.**

Ideal para disolución de minerales sulfurados de alto grado de mineralización y refractarios. Ideal para elementos que se encuentran en niveles mayores a >1%

- **Fusión con Metaborato de Litio.**

Preferible para análisis completo de roca en los cuales la caracterización puede ser hecha a través de un análisis de elementos en niveles de menores - mayores y los niveles de detección por AAS se ven menos afectados que con otros fundentes.

Al seleccionar el tipo de disolución para muestras de exploración geoquímica, del cual depende en gran parte los resultados que se obtengan del proceso analítico; se debe considerar: el objetivo del proceso de exploración, límites de detección, precisión, nivel del elemento de interés, tiempo y finalmente no por ser menos importante el costo que involucrará la ejecución. En las Tablas 3.2.5.3 y 3.2.5.4 se presentan como ilustración; resultados del proceso analítico para este tipo de muestra en el que la variabilidad es parte del campo al cual se aplica.

Tabla 3.2.5.3 Ilustración - Resultados de muestras de Exploración Geoquímica.

Muestra	Ag ppm	Cu ppm	Pb ppm	Zn ppm	Mo ppm	As ppm	Sb ppm	Mn ppm	Fe (%)
1	2.6	1180	246	793	118	246	66	926	1.5
2	1.9	500	1270	621	27	1120	38	650	5.6
3	0.3	250	190	300	45	185	20	145	2.1
4	0.5	145	58	35	15	15	25	54	1.9

a.2) Interferencias

Las interferencias más comunes para este tipo de muestra:

Interferencia de matriz.

Causada principalmente por la diferencia de viscosidad (medio de la solución) entre las muestras y los estándares de calibración, ya que con las condiciones de trabajo mencionadas en el capítulo 3.2.3 las interferencias de carácter químico ó espectral son poco comunes. Por esta razón es de vital importancia el control de calidad a diferentes niveles porque de lo contrario podría pasar inadvertida la inexactitud por la existencia de varios niveles .

Tabla 3.2.5.4 Ilustración - Comparación de resultados de diferentes tipo de digestión para muestras de Exploración Geoquímica.

Muestra	Ag (ppm)			As (ppm)		
	HCl + HNO ₃	HCl+HNO ₃ +HClO ₄	HCl+HNO ₃ +HClO ₄ +HF	HCl +HNO ₃	HCl+HNO ₃ +HClO ₄	HCl+HNO ₃ +HClO ₄ +HF
1	0.5	0.5	1.2	142	137	160
2	1.0	1.2	2.4	328	361	358
3	0.6	0.8	1.4	159	173	161
4	0.3	0.3	0.5	154	160	161
5	<0.3	0.3	0.3	63	79	75
6	<0.3	<0.3	<0.3	<15	<15	<15
7	<0.3	<0.3	<0.3	<15	<15	<15
8	<0.3	<0.3	<0.3	33	34	34
9	1.8	2.0	2.1	31	35	45
10	0.4	0.4	0.7	75	71	72
11	0.4	0.3	0.5	161	148	181
12	0.3	0.4	0.5	194	182	218
13	0.6	0.6	0.7	25	30	25
14	0.4	0.4	0.4	49	59	57
15	0.8	0.9	1.5	328	336	329
16	0.8	0.8	0.9	125	129	124
17	0.4	0.4	0.4	67	76	63
18	0.4	0.3	0.4	66	76	68
19	0.3	0.4	0.4	25	25	27
20	0.3	0.3	0.3	219	239	223
OBS	1 g / 25 ml	1 g / 25 ml	1 g / 25 ml Sin insolubles	1 g / 25 ml	1 g / 25 ml	1 g / 25 ml Sin insolubles

Comentario:

En este caso específico se comprobó que cuando en la digestión total se trató primero con HNO₃ y aseguró el enfriamiento de las sales formadas después del tratamiento se evitó la volatilización del As, resultando la mejor digestión para los elementos de interés.

Este efecto se ilustra en las Tablas 3.2.5.5 y Figura 3.2.5.2 en los se observa el efecto del contenido variable de NaCN en las soluciones de calibración de Oro y que pueden ocasionar inexactitud en la cuantificación cuando el medio de las soluciones no corresponden a la de las soluciones utilizadas para establecer la curva de calibración especialmente en el caso de 0,3 y 1 % de NaCN.

- Absorción inespecífica .

Normalmente se presenta en este producto cuando el peso de la muestra tratada es mayor ó igual a 1 gramo y el volumen de la solución es 25 ml . En la Tabla 3.2.5.6 se presenta el efecto en el análisis de Ag, el cual es variable y función exclusiva del tipo de material tratado por lo que a fin de eliminar riesgos de inexactitud es necesario aplicar siempre.

b)- Muestras para estudios Técnico - Económicos .-

Los resultados de los proceso analíticos en general servirán para calcular las reservas o cubicar la mena, tonelaje y ley. Según estos datos y los costos calculados para la extracción y el tratamiento se deduce si el proyecto es factible ó no. En este caso el tratamiento de la muestra es similar que anterior con la diferencia que todos los parámetros son definidos con mayor exactitud para minimizar el error: peso, volumen, digestión(es), curvas de calibración , diluciones si son necesarias; todos en función del nivel de cada elemento de interés y ampliando el sistema de control de calidad.

Tabla 3.3.5.5 Efecto del % NaCN en Curvas de Calibración de Oro

ESTANDAR	UNIDADES DE ABSORBANCIA				
	1% NaCN	0.3 %NaCN	0.1% NaCN	0.05% NaCN	0.04% NaCN
Curva ppm					
0.5	0.033	0.034	0.034	0.034	0.034
1	0.064	0.067	0.067	0.069	0.068
2.5	0.158	0.163	0.162	0.162	0.165
5	0.313	0.321	0.322	0.325	0.322
CORRELACION					
Intercepto	0.00117	0.00177	0.00186	0.00161	0.00215
Pendiente	0.06246	0.06402	0.06430	0.06466	0.06425
Factor Regresión	0.99998	0.99995	0.99991	0.99991	0.99989

Unidades Absorbancia Medidas	RESULTADO (ppm en solución) A PARTIR DE CURVA				
	1% NaCN	0.3 %NaCN	0.1% NaCN	0.05% NaCN	0.04% NaCN
0.010	0.14	0.13	0.13	0.13	0.12
0.020	0.30	0.28	0.28	0.28	0.28
0.030	0.46	0.44	0.44	0.44	0.43
0.040	0.62	0.60	0.59	0.59	0.59
0.050	0.78	0.75	0.75	0.75	0.74
0.060	0.94	0.91	0.90	0.90	0.90
0.070	1.10	1.07	1.06	1.06	1.06
0.080	1.26	1.22	1.22	1.21	1.21
0.090	1.42	1.38	1.37	1.37	1.37
0.100	1.58	1.53	1.53	1.52	1.52
0.110	1.74	1.69	1.68	1.68	1.68
0.120	1.90	1.85	1.84	1.83	1.83
0.130	2.06	2.00	1.99	1.99	1.99
0.140	2.22	2.16	2.15	2.14	2.15
0.150	2.38	2.32	2.30	2.29	2.30
0.160	2.54	2.47	2.46	2.45	2.46
0.170	2.70	2.63	2.61	2.60	2.61
0.180	2.86	2.78	2.77	2.76	2.77
0.190	3.02	2.94	2.93	2.91	2.92
0.200	3.18	3.10	3.08	3.07	3.08
0.210	3.34	3.25	3.24	3.22	3.24
0.220	3.50	3.41	3.39	3.38	3.39
0.230	3.66	3.56	3.55	3.53	3.55
0.240	3.82	3.72	3.70	3.69	3.70
0.250	3.98	3.88	3.86	3.84	3.86
0.260	4.14	4.03	4.01	4.00	4.01
0.270	4.30	4.19	4.17	4.15	4.17
0.280	4.46	4.35	4.33	4.31	4.32
0.290	4.62	4.50	4.48	4.46	4.48
0.300	4.78	4.66	4.64	4.61	4.64
0.310	4.94	4.81	4.79	4.77	4.79
0.315	5.02	4.89	4.87	4.85	4.87

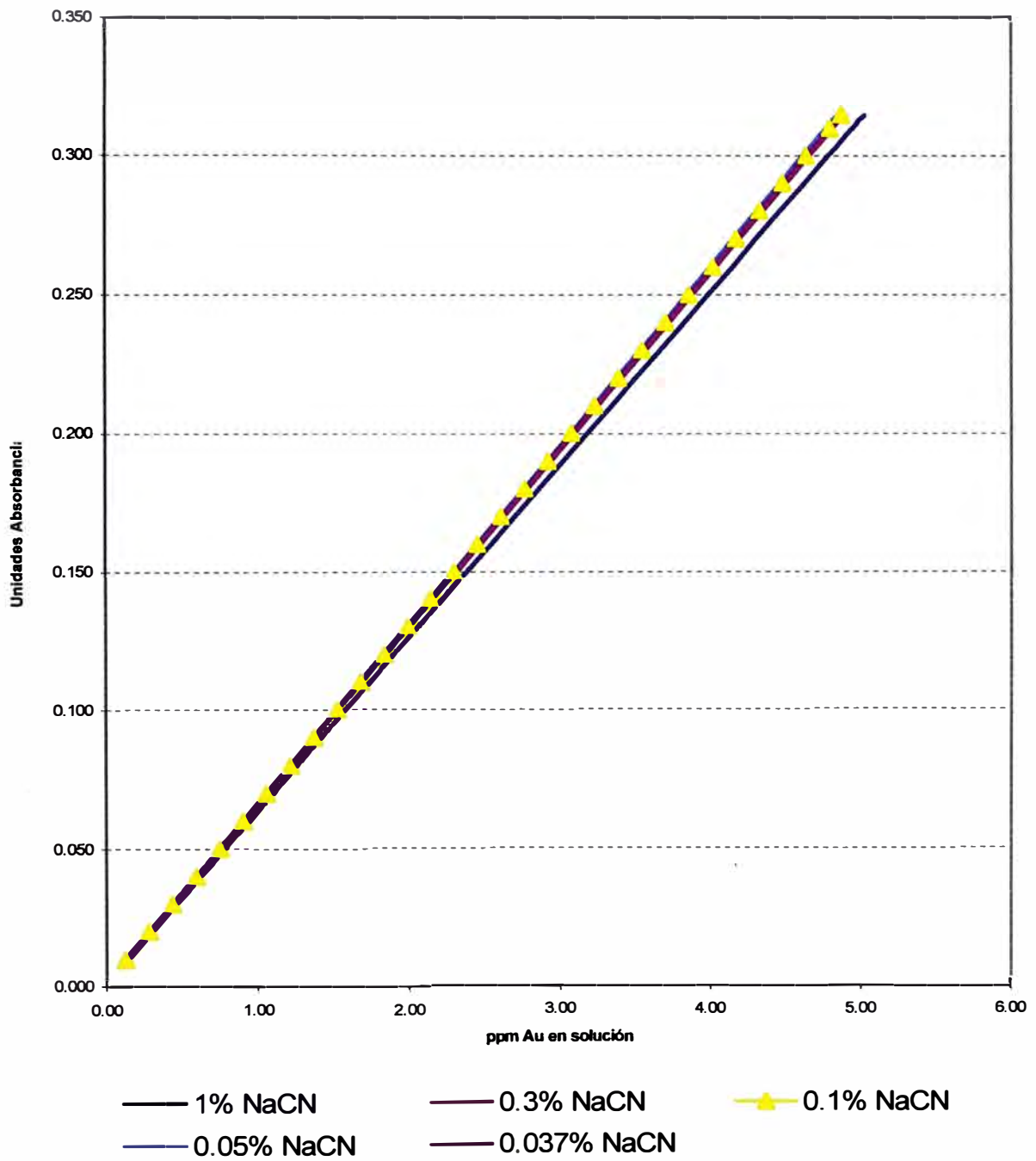


Figura 3.2.5.2 Efecto del (%) NaCN en Curvas de Calibración de Oro.

Tabla 3.2.5.6 Aplicación Sistema Corrección BG - Análisis Ag .

Muestra	ppm sin BG	ppm efecto BG	ppm con BG*	% Efecto
1	1.125	1.000	0.125	89
2	1.425	0	1.425	0
3	1.450	0	1.450	0
4	1.500	0	1.500	0
5	1.500	0	1.500	0
6	1.775	0	1.775	0
7	1.875	0	1.875	0
8	2.075	0	2.075	0
9	2.075	0.400	1.675	19
10	2.250	2.250	0	100
11	2.325	0.900	1.425	39
12	2.475	2.250	0.225	91
13	2.925	0.250	2.675	8
14	3.025	0.825	2.200	27
15	3.325	0.250	3.075	8
16	3.400	0.225	3.175	7
17	3.700	0.250	3.450	7
18	3.825	0.250	3.575	6
19	3.875	0.075	3.800	2
20	4.200	2.500	1.700	60
21	4.250	0.125	4.125	3
22	4.300	2.250	2.050	52
23	4.375	0	4.375	0
24	4.375	0.850	3.525	19
25	5.025	0.125	4.900	2

Nota: 1 gramo muestra digerida con HCl+HNO₃ a 25 ml

* ppm sin BG - ppm BG = ppm con BG , %Efecto = ppm con BG *100 / ppm sin BG

BG: Background

c)- Muestras de proceso de Concentración de Minerales.-

El mineral extraído generalmente recibe un tratamiento metalúrgico para aumentar su pureza con fines comerciales. Se generan muestras para análisis tanto de Control de proceso (Balance metalúrgico) como de calidad del producto final. Si bien existen Normas Internacionales para estos productos, muchas veces no se adecuan a las necesidades de tiempo de respuesta, por lo que la alternativa es usar métodos validados, es decir cuya confiabilidad ha sido demostrada.

c.1) De las muestras de proceso.

El tipo de muestra tratada por AAS corresponde a: cabeza ó alimentación, concentrados intermedios , concentrados finales (impurezas) y relaves . Los resultados servirán para efectuar balances metalúrgicos, controles o ajustes del proceso de concentración. En la Tabla 3.2.5.7 se observa el contenido variable en Concentrados comercializados internacionalmente. Para el mineral peruano se presenta algunas **leyes de cabeza** que sin ser referenciales pueden mostrar la variabilidad del mineral tratado y la importancia del **análisis por AAS** para establecerlas; Tabla 3.2.5.8 Los resultados obtenidos por análisis AAS y los obtenidos por métodos clásicos son aplicados al balance de manera conjunta como se muestra en la Tabla 3.2.5.9 para un sistema de tres productos: concentrado de zinc, concentrado de plomo y relave. Las muestras analizadas por AAS: cabeza (Pb,Zn) y relave (Ag,Zn,Pb) , Zn en concentrado de Plomo, Pb en concentrado de Zinc; los demás son resultados de procesos analíticos clásicos.

c.2) Del Producto final.

Los resultados tienen alta implicancia económica, porque en función a estos se efectuará la actividad comercial . Los elementos más importantes como: **As, Sb, Bi, Cd, Co, Hg, Pb**, (impurezas), **Zn** (impureza) y **Mg** son considerados como penalidades o descuentos en el precio del concentrado. **Todos los elementos mencionados son determinados por AAS** , de allí la importancia del proceso analítico en este campo. En la Tabla 3.2.5.10 se muestra un ejemplo de la implicancia económica del análisis de impurezas .

En la tabla 3.2.4.11 se presentan los parámetros a ser considerados para la digestión, que están en función de las impurezas a determinar en los concentrados. En general el peso y volumen de la muestra deben conjugarse con la curva de calibración a utilizar, recomendándose que correspondan a concentraciones en solución cercanas a las dos terceras partes centrales de la curva de calibración.

Tabla 3.2.5.7 Rango Concentración de elementos en Concentrados Comercializados Internacionalmente.

Elemento	Concentrado Cobre		Concentrado Plomo		Concentrado Zinc	
	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.
Cu %	10.0	44	0.02	10	0.05	3.8
Pb %	0.01	1.4	12	82	0.03	24
Zn %	0.005	4.3	0.08	25.8	29.2	57.5
Au g/t	1.4	100	0.15	14	0.02	2.68
Ag g/t	18	8000	0.03	9000	14	962
S %	10	36	2	35	21.1	34.4
As %	0.01	0.5	0.01	0.7	0.009	0.79
Sb %	0.0001	4.5	0.01	0.9	0.001	0.16
Sn %	0.004	0.012	0.002	0.25	0.001	0.15
Bi %	0.001	0.16	0.0001	0.96	0.0001	0.071
Fe %	12	30	0.2	30	2.7	15.6
Si %	0.4	20	0.1	30	0.28	5.4
Al %	0.05	2.5	0.2	0.26	0.03	1.43
Ca %	0.05	4	0.01	13	0.02	1.07
Mg %	0.02	2	0.006	4.1	0.02	0.34
Mn %	0.009	0.1	0.006	0.23	0.0001	5.81
Cr %	0.0001	0.1	0.001	0.01	0.0001	0.018
Co %	0.0005	0.2	0.0005	0.02	0.0005	0.2
Ni %	0.0001	0.08	0.0001	0.01	0.0001	0.31
Mo %	0.002	0.25	0.0001	0.002	0.0001	0.002
Ba %	0.003	0.1	0.003	0.09	0.003	1.43
Hg g/t	0.05	50	1	200	1	124
F %	0.001	0.1	0.001	2.8	0.001	0.09
Cl %	0.001	0.006	0.0001	0.045	0.0001	0.142
C %	0.1	0.9	0.05	1.0	0.1	0.9
Cd %	0.0005	0.04	0.0001	0.4	0.05	0.71

Fuente : Internationally Traded Cu, Pb y Zn concentrates summary of concentration ranges of elements. Technical Committee ISO/TC 183 . N265E International Organization for Standardization. 1989.

xx : Determinables por AAS

3.2.5.8 Recuperación Metalúrgica del Cu, Pb, Zn.

Empresa	Concentrado Cobre		
	Ley Cabeza %Cu	Ley de Conc. %Cu	Rec.met.conc.*
BHP TINTAYA	1.85	31.24	86.71
SOUTHERN DEL PERU	0.83	27.77	85.40
CENTROMIN PERU	0.52	25.63	81.05
CERRO VERDE	1.40	37.60	82.62
CONDESTABLE	1.35	26.03	92.46
PATIVILCA	1.47	25.82	87.10
SAYAPULLO	1.75	18.75	82.85
AUSTRIA DUVAZ	0.61	24.60	67.00
CHUNGAR	0.61	24.62	58.88
NOR PERU	0.24	16.58	54.20
RAURA	0.35	14.76	27.57
HUARON	0.44	23.33	14.10
	Concentrado de Zinc		
	Ley Cabeza %	Ley Conc. %Zn	Rec.met.conc.*
PERU BAR	12.74	52.59	91.83
CHUNGAR	14.65	57.03	93.61
SIMSA	9.47	62.15	92.30
MILPO	5.33	55.80	93.50
RAURA	6.59	55.17	86.34
ATACUCHA	4.78	55.11	88.20
NORPERU	4.50	57.11	89.32
VOLCAN	5.99	53.98	80.57
SANTA LUISA	9.80	50.60	87.60
SANTA RITA	7.86	57.59	88.30
BROCAL	6.00	39.01	81.55
AUSTRIA DUVAZ	4.42	55.20	85.20
YAULI	4.69	51.56	77.30
CASAPALCA	3.19	57.86	77.30
HUARON	4.36	49.06	68.63
ARCATA	1.55	57.31	68.94

Tabla 3.2.5.8 Recuperación Metalúrgica del Cu, Pb, Zn (Continuación).

	Concentrado de Plomo		
	Ley Cabeza %	Ley Conc. %Pb	Rec.met.conc.*
MILPO	2.99	71.17	92.60
ATACOCHA	3.87	70.35	87.10
CHUNGAR	4.81	70.09	85.82
BUENAVENTURA	1.36	25.10	83.20
CASAPALCA	3.03	66.83	82.07
EL BROCAL	3.18	49.00	81.55
SANTA LUISA	3.80	64.00	85.43
NORPERU	1.58	62.01	85.43
SANTA RITA	1.77	60.03	83.88
YAULI	2.60	56.58	83.54
SIMSA	1.16	69.05	77.40
PERU BAR	1.37	71.28	72.83
CAROLINA	1.60	31.57	75.70
AUSTRIA DUVAZ	1.08	68.70	70.40
RAURA	1.11	60.90	68.63
ARCATA	0.74	58.84	68.04

FUENTE: Anuario Minero del Perú 1996. Ministerio de Energía y Minas

- (*) RECUPERACION METALICA DE CONCENTRADO : Indica la cantidad de metal en la cabeza que se reporta en el concentrado. Se expresa en % . $(\text{Cantidad concentrado} \times \text{Ley Concentrado} \times 100 / (\text{Cantidad de cabeza} \times \text{Ley cabeza}))$
- XX : ANALISIS POR AAS

Tabla 3.2.5.9 BALANCE METALURGICO.

Producto	Peso	Leyes			Contenidos			Recuperación			Ratio de Concentración
		Ag(*)	(%) Pb	(%) Zn	(Oz) Ag	Pb(TM)	Zn (TM)	Ag	Pb	Zn	
Cabeza	1 500.00	5.00	2.00	8.00	7 500.00	30.00	120.00	100.00	100.00	100.00	
Concentrado Pb	38.48	160.00	65.00	2.00	6 156.6	25.01	0.77	82.09	83.37	0.64	38.98
Concentrado Zn	178.63	5.00	1.50	61.00	893.2	2.68	108.97	11.91	8.93	90.81	8.40
Relave	1 282.89	0.35	0.18	0.80	450.2	2.31	10.26	6.00	7.70	8.55	

- (*) Ley en onzas por tonelada métrica
- RATIO DE CONCENTRACION : Se define como la relación entre el peso de mineral al peso del concentrado. Indica las toneladas de mineral de cabeza necesarias para producir una tonelada de concentrado.
- RECUPERACION : Término que indica la cantidad de metal en la cabeza que se reporta en el concentrado.

Tabla 3.2.5.10 Valorización de un Concentrado de Cobre.

Leyes

Cu : 28.28 %	Pb : 12.10 %	Zn : 9.20 %	Ag : 515.5 onzas/TC
As : 6.08 %	Au : 0.025 onzas/TC	Sb : 12.89 %	

Precios Internacionales (Oct 99)

Descuentos

Precio

Por Refinación

Neto

Cu : Centavos dólar/libra	= 73	8.5	66,795
Ag : Centavos dólar /onza	= 526	30.0	368,2
Au : US\$/ onza	= 254,30	7.0	236,499

Cantidades Pagables

Cu : Libras/TC = (28.28 % - 1.1 %)/100*2000.00lb/TC	= 543.60
Ag : onzas/TC = 515.5 * (0.96)	= 494.88
Au : onzas/TC = 0.025-0.044	= 0.00

Valor del contenido metálico

Cu : 543.60 libras * 0,66795 US\$ / lb	= 363,098
Ag : 494.88 onzas * 3,682 US\$/onza	= 1 822,148
Au :	= 0.0
TOTAL:	2 185,246

Deducciones

Maquila de Fundición : US\$/TC	= 122,47			
Penalizaciones :	= 149,83			
Ley	Límite	Cantidad	penalidad	
Pb : 12.10%	5.0%	7.1%	2US\$/1%	= 14,20
As : 6.08%	0.8%	5.28%	0.72US\$/0.1%	= 38,02
Sb : 12.89%	0.5%	12.39%	0.72US\$/0.1%	= 89,21
Zn : 9.2%	5.0%	4.20%	2 US\$/1%	= 8,40
VALOR TOTAL US\$/TC				1 763,1161

Tabla 3.2.5.11 Aplicación del Proceso AAS en Concentrados.

Tipo	Elemento	Digestión	Límite de detección	Observaciones
Impurezas en Concentrado Cobre	<ul style="list-style-type: none"> • Bi Pb Zn • As Sb • Cd Se • Al Ca Mg • Hg* 	<ul style="list-style-type: none"> • HCl,HNO₃,HClO₄ • HCl ,HNO₃ • HCl,HNO₃,HClO₄,HF • HCl,HNO₃,HClO₄,HF • HCl, HNO₃ (En frío) 	En función al elemento: 0.001% - 0.005% * 0.05 ppm	Peso 0.25-2g Volumen 50-250 ml Dilución 5- 10x
Impurezas en Concentrado Plomo	<ul style="list-style-type: none"> • Bi Cu Zn Fe • As Sb Bi • Cd Se Co Sn • Al Mg Ca • Hg* 	<ul style="list-style-type: none"> • HCl,HNO₃,HClO₄ • HCl ,HNO₃ • HCl,HNO₃,HClO₄,HF • HCl,HNO₃,HClO₄,HF • HCl, HNO₃ (En frío) 	En función al elemento: 0.001% - 0.005% *0.05 ppm	Peso 0.25-2g Volumen 50-250 ml Dilución 5- 10x
Impurezas en Concentrado Zinc.	<ul style="list-style-type: none"> • Cu Pb Fe Cd • As Sb Mn Cd • Bi Se Co Ni Ge • Al Ca Mg • Sn • Hg* 	<ul style="list-style-type: none"> • HCl ,HNO₃ • HCl ,HNO₃ • HCl,HNO₃,HClO₄,HF • HCl,HNO₃,HClO₄,HF • FUSION Na₂O₂ • HCl,HNO₃ (En frío) 	En función al elemento: 0.001% - 0.005% *0.05 ppm	Peso 0.25-2g Volumen 50-250 ml Dilución 5- 10x

d) Productos Refinados.-

Existen Normas Internacionales, sin embargo muchas veces no se adecuan a las necesidades de rapidez y más aún para muchos elementos hasta el día de hoy se consideran técnicas colorimétricas que demandan mayor inversión en reactivos y tiempo (ASTM, NTP) con los límites de detección muchas veces similares a los obtenidos por AAS. Por esta razón se aplican en su mayoría métodos internos validados, es decir cuya confiabilidad ha sido demostrada. Los productos más comunes son : Plomo y Zinc refinados para los que será necesario disolución de 2 - 5 gramos de muestra y

llevados a volumen de 50 ml filtrar la solución y cuantificar las impurezas con sistema de corrección BG, para valores mayores a 0,01% se debe utilizar menor peso. El elemento mayoritario es obtenido por diferencia como se muestra en Tabla 3.2.5.12 Actualmente, si bien el proceso AAS es aplicable tiene la desventaja de que el tiempo requerido para los análisis no concuerdan con el proceso productivo por lo que se está usando cada vez más la Espectroscopía de emisión por Chispa especialmente en fundiciones y principalmente en refinerías por su mayor productividad ya que no requiere disolución de la muestra y los resultados de las diferentes impurezas se obtienen simultáneamente en una sola "quemada" . Sin embargo, esta técnica es muy específica porque requiere que la calibración del equipo se efectúe con el producto tipo y que sólo estará en capacidad de respuesta para el producto calibrado, mientras que AAS es más versátil ya que lo único que se necesita es poner en solución la muestra y las curvas de calibración son generales, independientes del producto. Las fundiciones y refinerías que cuentan con ambas técnicas usan de todas maneras AAS para efectos de confirmación de resultados en casos de impurezas específicas que hayan sobrepasado el límite ó cuando existe duda de respuesta en equipo de emisión.

Tabla 3.2.5.12 Aplicación del Proceso AAS en Refinados.

Tipo	Digestión	LD	Observaciones	Ejemplo Resultados
Plomo Refinado	HNO₃ Diluido	0.001%	Peso : 2 - 5 g Volumen : 50 ml Filtrar si es necesario	Pb (*) 99.99 % Ag <0.001 As <0.001 % Bi 0.002 % Cu <0.001 Fe 0.001 Sb 0.001 Sn 0.001 Zn <0.001 (*) Por diferencia
Zinc Refinado	HNO₃	0.001 %	Peso 5 g Volumen : 50 ml	Zn (*) 99.99 Pb 0.001 % Ag <0.001 % Cu <0.001 % Cd 0.001 % Fe 0.001 % As <0.001 % Sb <0.001 % Bi <0.001 % (*) Por diferencia

LD : Límite de Detección

Nota: En todos los casos el medio de las soluciones debe ser el mismo que las soluciones de calibración y aplicar sistema de corrección Background.

e)- Aleaciones .-

Diversos son los tipos de aleaciones en los que se usa esta técnica: latón, bronce, zamak, plomo antimoniado, discos de zinc, aleaciones de zinc, aleaciones de aluminio, etc. La técnica que actualmente está ganando mayor aceptación para estos productos es la espectrometría de emisión óptica por su rapidez comparada con AAS. En la Tabla 3.2.5.13 se presenta resultados de algunas aplicaciones. El campo es indudablemente amplio, sin embargo en todos los casos el proceso general AAS es aplicable (pesar, digerir, llevar a volumen y cuantificar).

g)- Soluciones en General.-

Pueden ser desde agua de proceso hasta soluciones cianuradas . Es por tanto muy importante conocer el tipo de solución (ácida ó básica) y su procedencia, para preparar los estándares en función a los mismos y mantener siempre la misma matriz que podría ser necesario eliminar. Si el nivel del analito es menor a 0,001% es recomendable concentrar la solución por simple evaporación (menor costo que por extracción con solventes). El reporte de las soluciones siempre será en mg/l . La aplicación del sistema de generación de hidruros es sencillo especialmente cuando se trabaja con sistemas de inyección de Flujo debido a que normalmente no se encuentran interferentes, lográndose niveles muy bajos respecto al sistema de atomización con flama para el As, Sb, Se, Te, Bi ;como se muestra en Tabla 3.2.5.14 .

Para la aplicación de AAS-Flama ó Generación de hidruros se requiere cumplir con ciertos requisitos

- Volumen de muestra entre 1 - 2 litros, para efectos de concentración .

3.2.5.13 Aplicaciones AAS - Aleaciones y Productos Afines.

Discos de Zinc		
Elemento	Unidades	Resultado
Zinc (*)	%	99.581
Pb	%	0.384
Cu	%	<0.001
Fe	%	0.002
Cd	%	0.033
Latón		
Fe	%	0.013
Pb	%	1.86
Ni	%	<0.001
Sn	%	0.008
Sb	%	<0.002
Cu(**)	%	59.32
Zamak - Nº 3		
Al	%	3.92
Cd	%	0.002
Cu	%	0.075
Fe	%	0.050
Mo	%	0.035
Pb	%	0.002
Sn	%	0.001
Zn(*)	%	95.915

3.2.5.13 Aplicaciones AAS - Aleaciones y Productos Afines.

(Continuación)

Bronce		
Elemento	Unidades	Resultado
Al	%	0.002
Cu(**)	%	77
Fe	%	0.39
Ni	%	0.95
Pb	%	06.8
Sb	%	0.20
Si	%	0.003
Sn	%	2.1
Zn	%	15.75
Zinc - Aleado Zn al Pb		
Al	%	0.45
Cd	%	0.01
Cu	%	0.001
Fe	%	0.008
Pb	%	0.10
Sn	%	0.001
Zn(*)	%	99.43
(*) Por diferencia (**) Determinación gravimétrica		

Tabla 3.2.5.14 Aplicación AAS - Análisis de Aguas.

Parámetro	Técnica	Límite Detección mg / l
Ag	AAS-FLAMA	0.005
Al	AAS-FLAMA	0.2
As	AAS-FLAMA	0.1
	AAS-G.HIDRUROS	0.005
Ba	AAS-FLAMA	0.1
Bi	AAS-FLAMA	0.01
	AAS-G.HIDRUROS	0.005
Ca	AAS-FLAMA	0.05
Cd	AAS-FLAMA	0.005
Cr	AAS-FLAMA	0.02
Cu	AAS-FLAMA	0.03
Fe	AAS-FLAMA	0.03
Hg	AAS-ARRASTRE VAPOR	0.001
K	AAS-FLAMA	0.01
Li	AAS-FLAMA	0.2
Mg	AAS-FLAMA	0.01
Mn	AAS-FLAMA	0.03
Mo	AAS-FLAMA	0.1
Na	AAS-FLAMA	0.03
Ni	AAS-FLAMA	0.03
Pb	AAS-FLAMA	0.03
Sb	AAS-FLAMA	0.05
	AAS-G.HIDRUROS	0.005
Se	AAS-FLAMA	0.1
	AAS-G.HIDRUROS	0.005
Si	AAS-FLAMA	0.5
Sn	AAS-FLAMA	0.1
Sr	AAS-FLAMA	0.05
Ti	AAS-FLAMA	0.3
Co	AAS-FLAMA	0.03
Zn	AAS-FLAMA	0.01

Límites de Detección del método : Obtenidos experimentalmente bajo las condiciones de trabajo AAS

- Preservación de la muestra con HNO_3 ($\text{pH} < 2$) a fin de prevenir precipitación de elementos metálicos. Debe llevarse blanco de ácido con agua de alta pureza para ser descontando del análisis . Para 2 litros de muestra adicionar 2 ml HNO_3 concentrado.
- Envase de plástico nuevo.

El proceso de tratamiento de la muestra se ilustra en el Figura 3.2.5.3. El tratamiento está en función del contenido del analito a cuantificar como en las otras aplicaciones. La técnica alternativa con mayor productividad y mejores límites de detección es indudablemente Espectroscopía de emisión atómica por plasma acoplado Inductivamente - Espectroscopía de Masa (ICP-MS) cuyos límites de detección y productividad son mejores que los que se obtienen con un sistema de atomización de Horno de Grafito que se caracteriza por ser lento. Indudablemente que el costo de inversión es alto, sin embargo a medida que las regulaciones en este campo resulten más exigentes cada día, será necesario en un futuro no muy lejano utilizar ICP-MS como herramienta de control de rutina por la implicancia ambiental de este recurso. Por ahora AAS resulta barato y se ajusta a los requerimientos actuales al igual que espectroscopía de emisión por plasma acoplado inductivamente.

h)- Otros Productos.-

- Fertilizantes.

Resulta francamente útil esta técnica puesto que la mayoría de los mismos son muy fácilmente solubles en agua ó ácidos débiles. Se analizan en esta solución : Fe, Cu, Mn, Zn, Sr, Co , Mo y Cd.

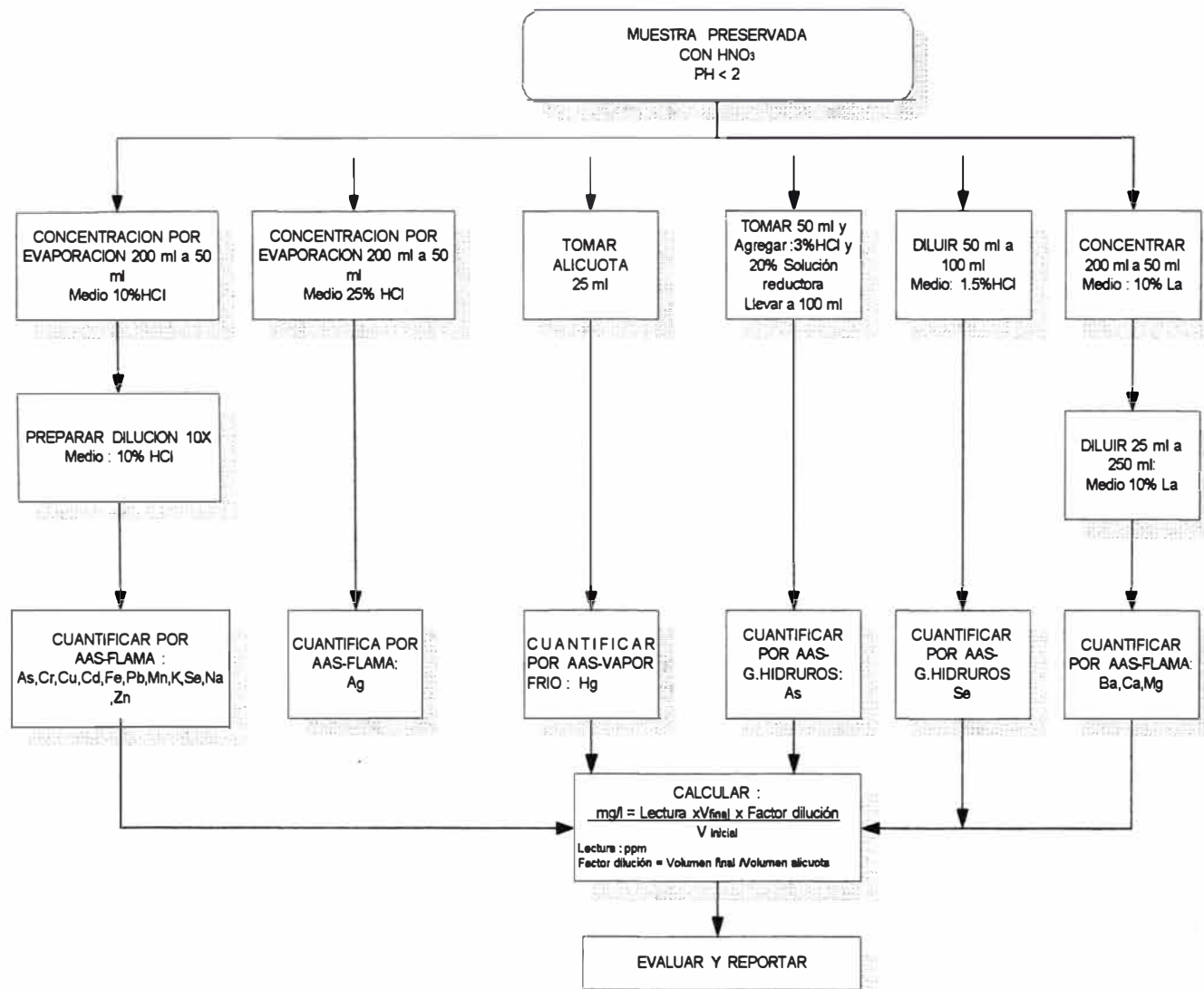


Figura 3.2.5.3 PROCESO ANALITICO AAS - AGUAS

- **Productos Químicos.**

Generalmente las impurezas metálicas en estos productos son cuantificables por esta técnica como por ejemplo : impurezas en sulfato de cobre, oxiclورو de cobre. Resultados para este tipo de productos se ilustran en la Tabla 3.2.5.15 .

La técnica de AAS tiene una amplia gama de aplicaciones adicionales a las mencionadas como por ejemplo en análisis de metales en el campo:

- Farmacéutico : inyecciones, tabletas, sales sódicas, cremas, colirios, bactericidas, preparados vitamínicos, tónicos y alimentos infantiles, antiácidos, sueros, etc.
- Bioquímica y Toxicología : suero sanguíneo u orina, líquido cerebro-espinal, etc
- Edafología: suelos, vegetales,
- Alimentos y Vinos
- Petroquímica : combustibles, aceites, destilados, etc.
- Plásticos y Fibras sintéticas
- Vidrios y Productos cerámicos arcillas, caolines, feldspatos, carbonatos, dolomitas, etc.

Por lo que una de sus grandes ventajas es la versatilidad de aplicación con mínimos cambios en el proceso analítico.

Tabla 3.2.5.15 Ilustración Aplicación AAS - Otros productos .

Roca Fosfórica

Ensayo	Unidades	Resultado
P₂O₅(*)	%	30,02
Cd	ppm	12
As	ppm	12
Pb	ppm	14
Hg	ppm	0,1

Sulfato de Cobre

Ensayo	Unidades	Resultado
Cu(*)	%	23,3
Fe	%	0,19
Sb	%	0,02
Bi	%	<0,01
As	%	0,12

Fuente: American Chemical Society Specifications/ 1993/Cupric Sulfate Pentahydrate-pp.288

Oxicloruro de Cobre

Ensayo	Unidades	Resultado
Pb	ppm	37
As	ppm	< 5
Cd	ppm	< 5
Cu(*)	%	< 58.87

(*) Gravimetría

3.2.6 Modalidad de Análisis.-

Para todas las aplicaciones mencionadas existen comúnmente las siguientes modalidades analíticas:

Reconocimiento .- Denominado al análisis realizado en simple.

Tipo Exploración .- Duplicado al 10% de las muestras.

Lote .- Denominado al análisis realizado por duplicado.

Dirimencia .- Denominado al análisis realizado en triplicado.

Cuadruplicado .- Recomendado para estandarización de soluciones .

Cualquier otra modalidad es factible desde que concuerde con el objetivo del análisis .

3.2.7 Ventajas y Desventajas.-

Finalmente en resumen las ventajas y desventajas que nos ofrece son:

a)- Ventajas .-

- **Amplia** versatilidad de aplicación en diferentes campos como se observó en el capítulo de aplicaciones.
- **Condiciones** ambientales de operación no son tan rígidas comparativamente con otros equipos de su misma naturaleza.
- **Específico** al cuantificar el elemento de interés por tanto todos los parámetros son optimizados para obtener resultados precisos y exactos sin que se deba llegar a ningún compromiso con otro elemento.
- **Interferencias**: inespecífica, física , espectral, matriz, ionización, química. Han sido estudiadas ampliamente por lo que son factibles de ser corregidas.

- Límites de detección son inferiores a ppm cuando se usan técnicas de alta combinan con otras técnicas con ensayos al fuego para el análisis de oro ó cuando se utilizan técnicas de extracción con solvente.
- **Madurez analítica** por lo que existe amplitud de documentación al respecto.
- **Puede analizar hasta 68 elementos de una forma directa** , esto es directamente el elemento de interés.
- **Precisión del orden del 1-3 % RSD** cuando se trabaja en el rango lineal.

Precio de adquisición del equipo es el más bajo comparativamente a las otras técnicas analíticas instrumentales que se utilizan en la minería e industrias afines.

b)- Desventajas.-

- **Sólo pueden analizarse las muestras cuando están en disolución.**
- **Se puede analizar elementos de uno en uno resultando imposible el análisis simultáneo.**

No se pueden analizar todos los elementos del sistema periódico como por ejemplo halógenos, Carbono, Nitrógeno, Fósforo, Azufre, Oxígeno y Gases Nobles.

- **Por ser una técnica de absorción, sus curvas de calibración sólo son lineales en un corto rango de concentración por lo que sobrepasado éste, requiere disminución de sensibilidad del equipo ó dilución de la solución muestra ó aumento de la relación volumen /peso.**

3.3 Espectroscopia de Emisión con Plasma Acoplado Inductivamente. (ICP - AES)

3.3.1 Introducción.-

Esta es una de las técnicas espectroscópicas multielementales que se aplica al análisis cuantitativo de diversos productos y actualmente está en etapa de desarrollo aplicativo en nuestro país. A la fecha, existen cinco equipos a nivel nacional dedicados a diferentes sectores (ambiental, metalúrgico, servicio, petroquímico).

La espectroscopia de emisión atómica tiene su origen en la propiedad inherente a los átomos en estado fundamental de absorber ciertas cantidades de energía, pasando los electrones a situarse en estados energéticos superiores (E_1, E_2, E_3, \dots). La cantidad de energía necesaria para promover un átomo del fundamental al estado excitado se llama "energía de excitación" y viene dada por la expresión: $\Delta E = E_1, E_2, E_3, \dots - E_0$ donde E_0 es la energía correspondiente al estado fundamental.

Dicha energía puede suministrarse de diferentes formas: térmicamente, eléctricamente, rayos láser, fuentes de radiofrecuencia, plasmas, etc. En el caso de la espectroscopia de emisión tradicional la fuente de suministro fué la eléctrica mediante arco o con un sistema de chispa.

Los átomos una vez excitados, tienden a volver a su estado fundamental o de mínima energía; cediendo la cantidad de energía previamente recibida en forma de radiaciones de longitudes de onda determinadas. Las mencionadas radiaciones en su conjunto constituyen los llamados "Espectros de emisión" representación gráfica de intensidad de la energía emitida versus longitud de onda en los que los elementos presentan sus máximos de energía a diferentes longitudes de onda y con distinta

intensidad. Este fenómeno tiene un carácter cuantificado, viniendo expresado por la fórmula de Planck: $M^* \leftrightarrow M^0 + h\nu_1 + h\nu_2 + h\nu_3 + \dots$

La diferente distribución electrónica de los átomos hace que cada especie atómica tenga su espectro característico, pudiéndose considerar el mismo como la huella dactilar del elemento.

Dos hechos fundamentales hacen que la espectroscopía de emisión atómica pueda ser aplicada al análisis elemental cuantitativo:

- Existe dependencia entre la intensidad de las líneas y la probabilidad del salto energético que las origina.
- La anterior dependencia da lugar a una relación lineal entre la intensidad de emisión y la concentración del elemento hasta ciertos niveles y queda representado en una "**Curva de calibración**".

En Espectroscopía de emisión una de las fuentes que pueden utilizarse para la excitación de los átomos es el **plasma**, un gas parcialmente ionizado, pero que en su conjunto se comporta como eléctricamente neutro. Desde una óptica analítica la particularidad más interesante de los plasmas son las temperaturas que generan (4 000 a 10 000 K). Estas temperaturas son muy superiores a las alcanzadas con otras fuentes de excitación espectroscópicas (llama, chispa, arco). El **argón** es el gas plasmógeno más extensamente utilizado, aunque actualmente se realizan investigaciones encaminadas a emplear otros gases o mezclas (N₂, Ar-N₂, etc). En el seno del Ar tiene lugar el siguiente proceso: $Ar \leftrightarrow Ar^+ + 1 e^-$

Para conseguir la ionización, y mantener el anterior equilibrio, es necesario un constante aporte de energía. Existen diversas maneras de suministrar esta energía, pero la más extendida en la actualidad es la producida por una corriente inducida acoplada al gas que constituye el plasma.

Mecanismo :

Se inicia la ionización por medio de una chispa de argón que se desplaza por un cilindro. Esta ionización se efectúa bajo la influencia de un campo magnético generado por el flujo de corriente alterna en una bobina conectada a un generador de Radio frecuencia y colocada alrededor de la desembocadura del cilindro. Este campo magnético acelera los electrones y la colisión con nuevos átomos de argón, provocando un efecto de ionización en cadena que sustenta el plasma. El movimiento rápido de las especies ionizadas es la fuente de la alta temperatura y de la excitación efectiva de los iones y átomos. La transferencia de energía desde la bobina a los electrones se conoce como acoplamiento inductivo. De aquí el nombre de plasma acoplado inductivamente ó por inducción .

El anterior proceso de formación del plasma se lleva a cabo en una parte del espectrofotómetro llamada antorcha, que en esencia es una serie de tubos concéntricos de cuarzo que se encuentran rodeados por las espiras de la bobina de inducción y por cuyo interior circulan diferentes caudales de Ar. Concretamente, el exterior es el que conduce al gas que origina el plasma. El aspecto de este plasma es el de una llama brillante y sin fluctuaciones que posee una forma toroidal.

En la Figura 3.3.1.1 se presenta el plasma, el dispositivo generador y en la Figura 3.3.1.2 el plasma.

a) Mecanismo de cuantificación.-

Contempla las siguientes etapas :

- La muestra es transportada al interior del equipo como un flujo líquido de la muestra.
- Dentro del equipo, el líquido es convertido en un aerosol a través de un

proceso conocido como "nebulización".

- El aerosol de la muestra es transportado al plasma donde es desolvatado, vaporizado, atomizado, excitado y/o ionizado por el plasma.
- Los átomos excitados y iones emiten sus radiaciones características las que son colectadas por un dispositivo que ordena las radiaciones en función a la longitud de onda.
- La radiación es detectada y convertida en señales electrónicas .
- Las señales electrónicas son a su vez convertidas en información de concentración a partir de curvas de calibración como se muestra en la Figura 3.3.1.3 Curvas de Calibración.

b) Instrumentación básica.-

El Espectrofotómetro de emisión con fuente de plasma acoplado inductivamente consta principalmente de los siguientes sistemas componentes como se ilustra en la Figura 3.3.1.4 "Componentes Básicos ICP" .

b.1) Introducción de la muestra.-

- *Nebulizador.-*

Son dispositivos que convierten el líquido en un aerosol que puede ser transportado al plasma. El proceso de nebulización es uno de los pasos más críticos del proceso porque debe aportar una cantidad suficiente de aerosol, pero a una velocidad de arrastre lenta, con objeto de que permanezca el mayor tiempo posible en contacto con el plasma y de esta forma conseguir una excitación correcta de la muestra. El procedimiento de obtención del aerosol más utilizado en los equipos comerciales, y que ha

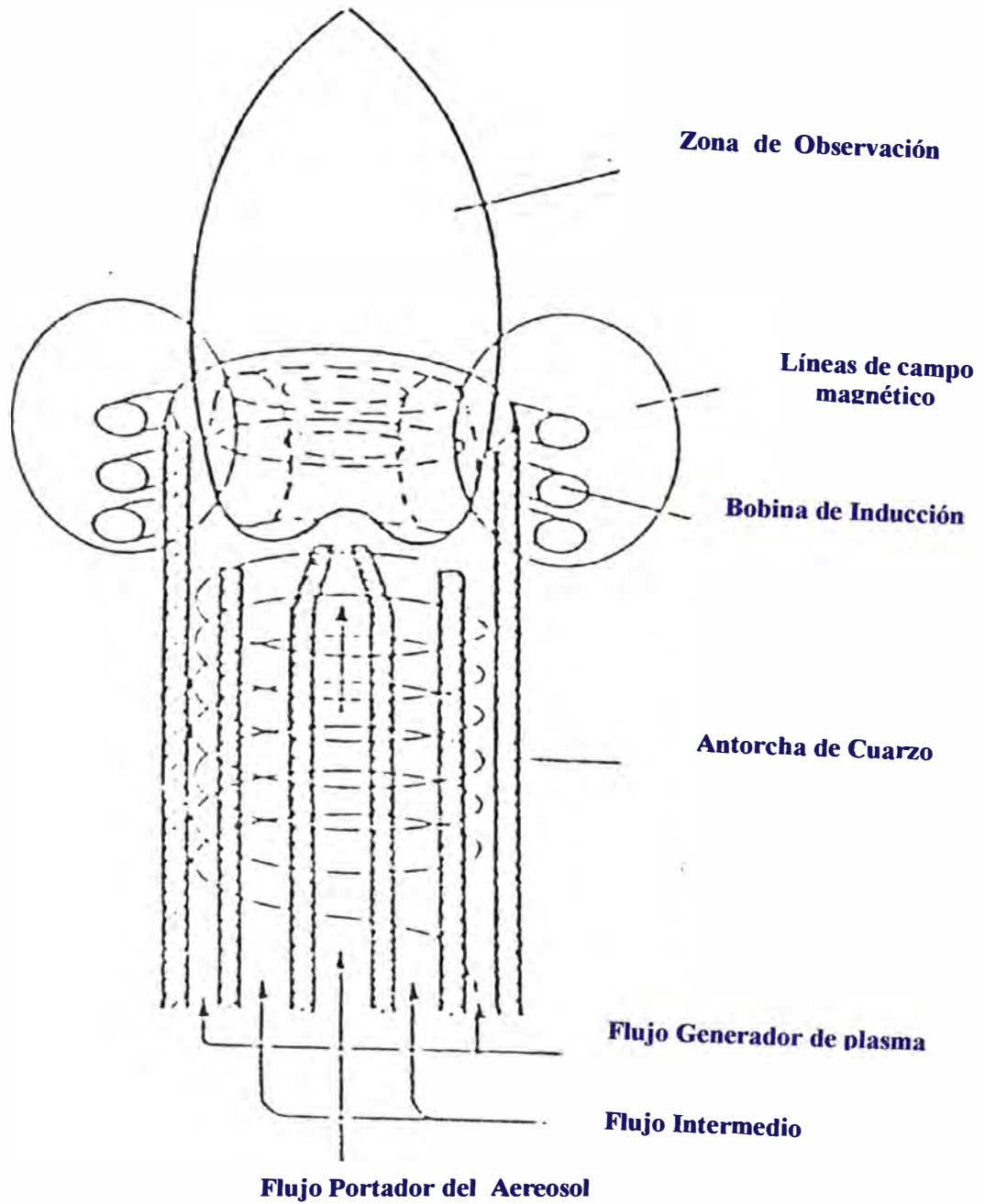


Figura 3.3.1.1 Dispositivo Generador de plasma.



Figura 3.3.1.2 PLASMA

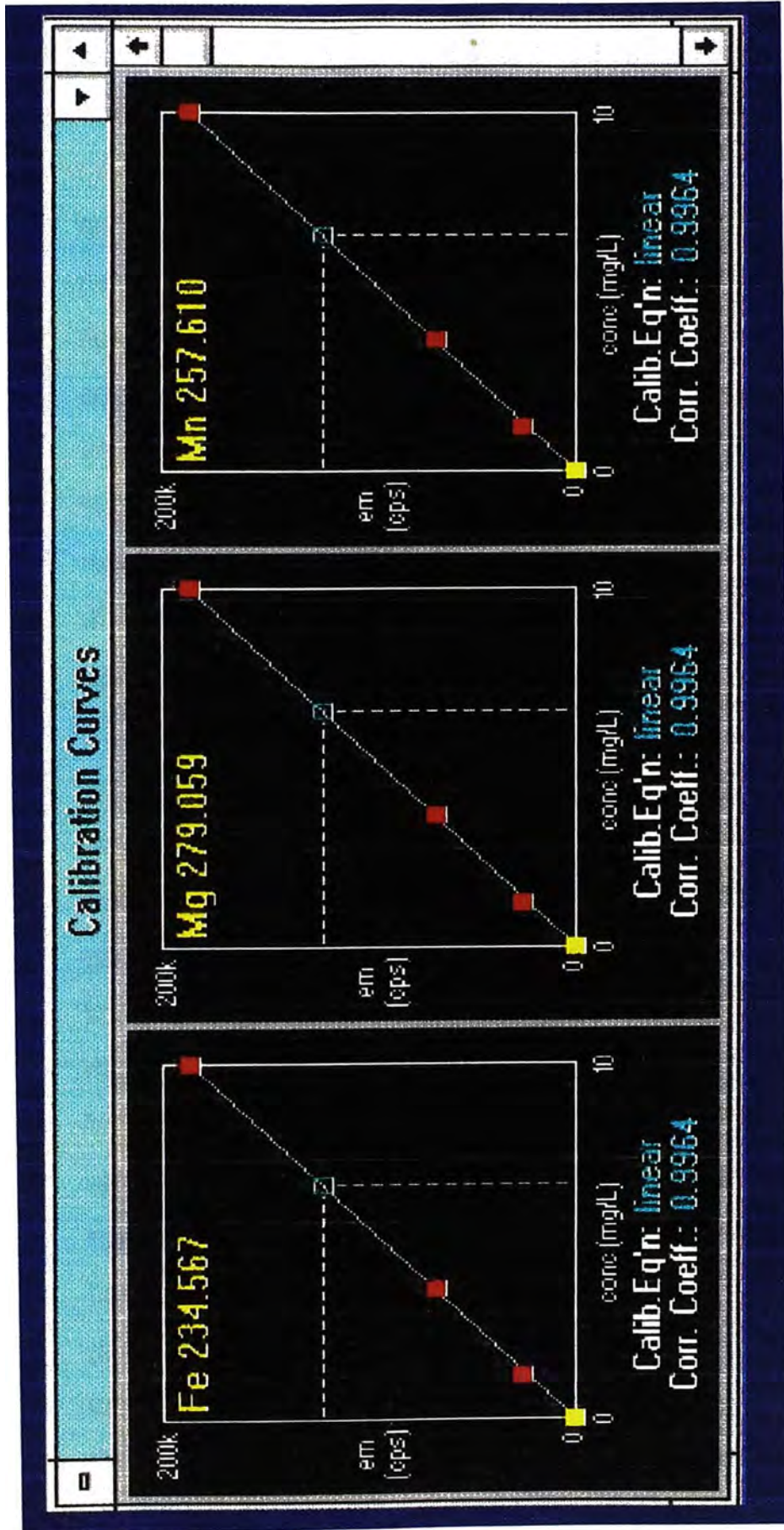


Figura 3 3.1.3 Curvas de Calibración

sido utilizado en los trabajos desarrollados por su resistencia a los ácidos y menos riesgos de obstrucción, es el de nebulización neumática del tipo ángulo recto ó flujo cruzado (cross-flow) en el que una corriente de argón a alta velocidad es direccionado perpendicularmente a la punta del tubo capilar en contraste con el tipo concéntrico en el que el flujo de gas es paralelo al capilar. En cualquier caso el contacto entre el gas a alta velocidad y la corriente líquida ocasiona que el líquido se rompa convirtiéndose en aerosol. Este tipo de nebulizador se usa generalmente para muestras de exploración geoquímica.

Bomba.-

Utilizados para llevar la solución de la muestra dentro del nebulizador por proceso de "aspiración", ver Figura 3.3.1.5. Con una solución bombeada, la razón de flujo de la solución al nebulizador es fijo y no es dependiente de los parámetros tales como viscosidad y tensión superficial de la solución. El flujo controlado del líquido también permite el lavado más rápido del nebulizador y cámara. Estas bombas utilizan una serie de rodillos que empujan la solución muestra a través de tuberías usando un proceso conocido como "peristáltico". La bomba no llega a estar en contacto con la solución, solamente con la tubería que transporta la solución del recipiente que contiene la muestra al nebulizador. La tubería que se usa con la bomba peristáltica debe ser compatible con la muestra que está pasando a través de esta: ácidos ó solventes orgánicos. Estas tuberías requieren ser reemplazadas frecuentemente, en promedio después de 24 horas de operación y verificadas siempre antes de iniciar el trabajo. Es conveniente al final de la jornada dejarlas

sueltas para evitar estrangulamiento.

Cámara de nebulización.-

Una vez que la muestra en aerosol es creada por el nebulizador, debe ser transportada a la antorcha para ser inyectada al plasma. Debido a que solamente unas pequeñas gotas del aerosol son adecuadas para inyectar al plasma, una cámara de nebulización es colocada entre el nebulizador y la antorcha. La función primaria de la cámara de nebulización es remover gotas grandes del aerosol. Una segunda función es suavizar las pulsaciones que ocurren durante la nebulización, a menudo debido al bombeo de la solución. En general las cámaras de nebulización son diseñadas para dejar pasar gotas con diámetros menores ó iguales a 10 μm . Con nebulizadores típicos el rango de las gotas constituyen cerca del 1-5% de la muestra que es introducida al nebulizador. La diferencia 95-99 % de la muestra es drenada en un recipiente de drenaje. El material de la cámara es resistente a la corrosión

Drenaje.-

Aparentemente podría ser simple esta parte en el sistema de introducción de la muestra, sin embargo el drenaje que lleva exceso de muestra desde la cámara de nebulización al recipiente colector puede tener un impacto sobre la performance del equipo. Además de llevar fuera el exceso de la muestra el sistema de drenaje proporciona la presión de respaldo para forzar la muestra en aerosol y el flujo gas de transporte a través del tubo inyector de la antorcha y descargarlo dentro del plasma. Si el sistema de drenaje no drena

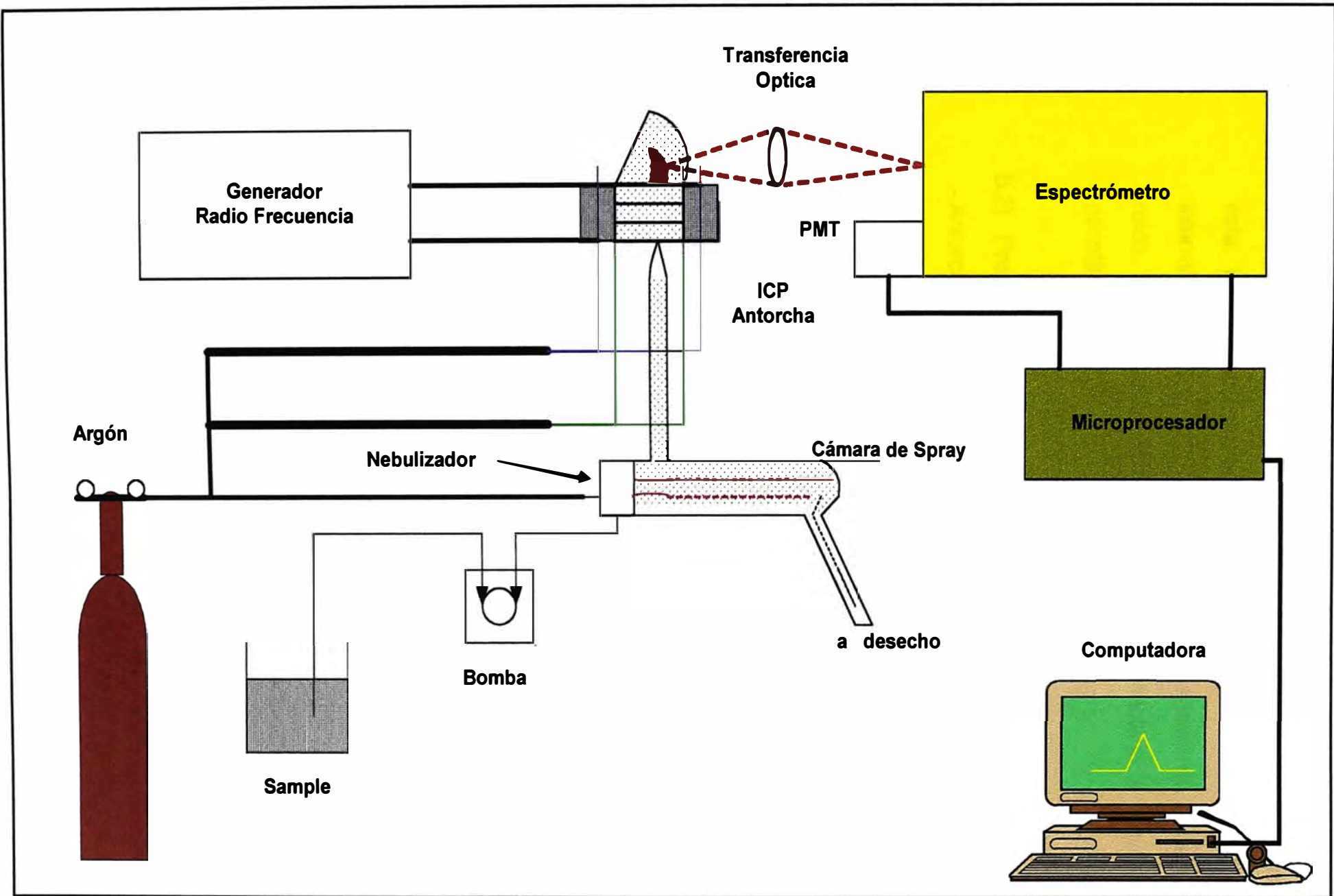


Figura 3.3.1.4 Componentes Básicos - ICP

de manera uniforme ó si permite que las burbujas pasen a través de ésta, la inyección de la muestra dentro del plasma podría ser interrumpido y por tanto pueden resultar señales de emisión de ruido. Para este caso el drenaje está conectado a la bomba peristáltica.

b.2) Producción de emisión.-

- Antorcha.-

Es el dispositivo en cuyo interior tiene lugar la formación del plasma. Debido a las altas temperaturas que eventualmente tiene que soportar, es fabricada de un material refractario. Consta de tres tubos concéntricos. Por el exterior circula el Ar, que origina el plasma. El intermedio conduce el Ar como aporte auxiliar. El tubo interior por donde asciende el aerosol para ser excitado, puede ser de cuarzo, alúmina o circonita, dependiendo de la solución que se pretende analizar. El tubo exterior está rodeado en su parte superior por una bobina de inducción colocada de manera que, pese a su proximidad no origine contactos. Los tubos intermedio e interior suelen llegar al nivel inferior de la bobina, siendo por tanto de menor longitud que el exterior.

El plasma se origina precisamente a partir del extremo intermedio. Su forma más conveniente es la toroidal y se puede variar modificando el flujo del gas plasmógeno y la potencia de la fuente de corriente de alta frecuencia que genera el plasma. Una disminución excesiva del flujo de este gas conduce a un desplazamiento del plasma hacia las paredes del tubo exterior, con el consiguiente peligro de deterioro del mismo.

La antorcha puede ser fija o desmontable. Ambos tipos de antorcha presentan ventajas e inconvenientes: La facilidad de limpieza está a favor de la desmontable y la constancia en el mantenimiento de la altura de los tubos, factor que influye en la reproducibilidad de la formación del plasma, apunta hacia la antorcha fija. La zona de observación que se produce en el extremo de la antorcha debe encontrarse alineada con la rendija de entrada del espectrómetro.

- *Generadores de Radio Frecuencia.*-

El generador de radio frecuencia es el dispositivo que proporciona la potencia para la generación y sustento de la descarga del plasma. Esta fuerza típicamente en el rango de 600 - 1800 W, es transferida al plasma a través de una bobina que circunda la parte superior de la antorcha. La bobina cargada que actúa como una antena para transferir la potencia de la alta - frecuencia al plasma, es usualmente hecha de tubería de cobre y es enfriada por agua o gas durante la operación.

Muchos generadores de RF usados para ICP-AES operan a frecuencias entre 27-56 MHz.

b.3) Colección y detección de la emisión.-

Transferencia óptica.-

La emisión de la radiación a partir de la región del plasma conocida como zona analítica normal es muestreada para la medición espectrométrica. Esta radiación es usualmente colectada por una concentración óptica tal como un lente convexo ó un espejo cóncavo. Esta óptica focaliza la imagen de la pluma del plasma

sobre la rendija del dispositivo que dispersa la longitud de onda. En algunos instrumentos, el sistema óptico de enfoque es utilizado en conjunto con los espejos que permiten la medición de la emisión a diferentes alturas dentro del plasma.

- *Dispositivos para dispersar la longitud de onda.*-

El próximo paso en ICP-AES es la diferenciación de las radiaciones de emisión a partir de un elemento de una radiación emitida por otros elementos y moléculas. Esta discriminación de estas emisiones pueden ser efectuadas de varias formas. La dispersión física de las diferentes longitudes de onda por la difracción del grating es el más común. Otros dispositivos menos usados incluyen filtros e interferómetros.

Un grating de difracción y reflexión es simplemente un espejo con líneas minuciosamente espaciadas y ordenadas ó grabadas sobre su superficie. Muchos gratings usados en instrumentos de ICP-AES tienen una línea de densidad de cerca de 600 - 4200 líneas por milímetro. Cuando luz choca un grating, la luz es difractada a un ángulo que es dependiente de la longitud de onda de la luz y la densidad lineal del grating. Para separar la luz policromática predecible, el grating es incorporado en un instrumento óptico llamado espectrómetro. La función del espectrómetro es formar la luz dentro de un haz bien definido, dispersarlo de acuerdo a su longitud de onda con un grating y enfocar la luz dispersada dentro de una salida plana o circular. Una ó más rendijas de salida sobre una salida plano o circular son entonces usadas para permitir que pasen al detector mientras se bloquean otras.

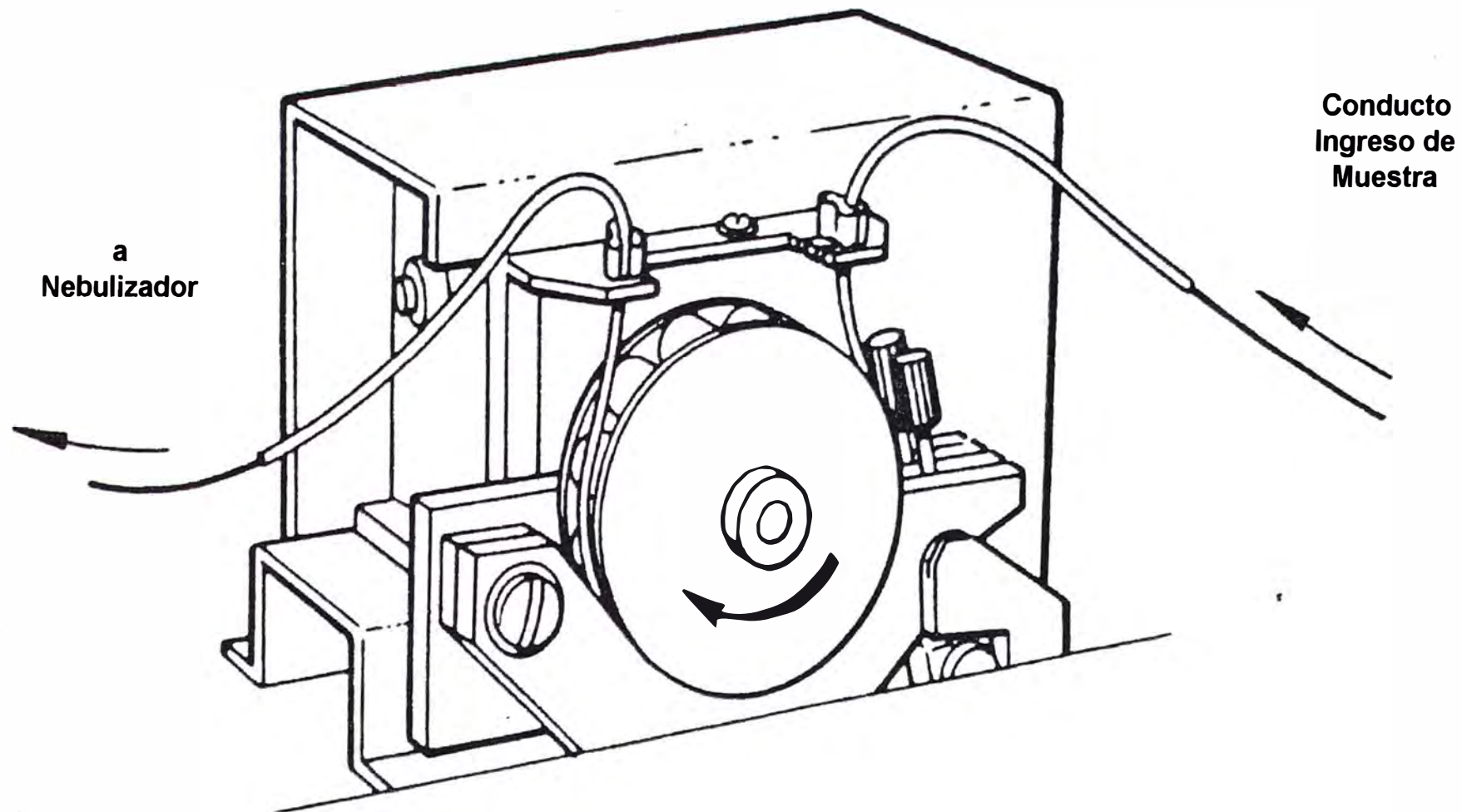


Figura 3.3.1.5 Bomba

- *Detector.*

Una vez que la línea de emisión apropiada ha sido aislada por el espectrómetro, el detector y su electrónica asociada son usados para medir la intensidad de la línea de emisión.

b.4) Procesamiento de la señal y control del instrumento.-

Procesamiento de la señal.-

La corriente eléctrica medida es convertida en información que puede ser usada por una computadora. El primer paso es convertir la corriente del ánodo, la cual representa la intensidad de emisión, en una señal de voltaje. La señal de voltaje luego es convertida en información digital vía un convertidor de analógico a digital ó convertidor A/D. Esta información puede ser entonces usada en la forma de un número que representa ya sea la intensidad de emisión ó concentración.

Computadoras y Procesadores.-

Una parte importante de cualquier equipo ICP-AES es el control computarizado incorporado al instrumento. La mayoría de las funciones de un ICP -AES son directamente controlados por una computadora. Muchos de los equipos de ICP-EAS usan una computadora externa en interfase entre el analista y el equipo. Además de los obvios beneficios de usar computadoras para la colección de datos y reporte, tienen otra importante ventaja: automatización instrumental. Por ejemplo chequeos, encendido de plasma, ajustes de potencia, alineamiento de antorcha , etc. que realizados manualmente significan inversión de tiempo no productivo.

Software .-

Significan un grado importante en la automatización del ICP-AES

porque se puede controlar el equipo totalmente y permite al operador evaluar los resultados con mayor eficacia y dedicarse a otras tareas..

b.5) Accesorios.-

Muestreador automático.-

Accesorio ampliamente utilizado, tienen capacidad variable que puede llegar a 150 muestras y en algunos modelos las gradillas se colocan directamente en serie superando la cifra anterior. La función principal es liberar al analista del trabajo manual y sólo cargar el muestreador con estándares y muestras, programar el equipo e iniciar el análisis y dejar en funcionamiento automático hasta que se complete para luego evaluar los resultados y reportarlos vía la computadora.

Accesorios para introducción de las muestras.-

Se pueden acoplar sistemas formadores de generación de hidruros y hornos de grafito. Sin embargo son poco frecuentes para análisis de rutina.

3.3.2 Condiciones de Instalación de Equipo.

En la Figura 3.3.2.1 se muestra un Espectrofotómetro de Emisión de Plasma Típico. Para la instalación óptima del equipo es necesario contar con :

a) Area.-

Espacio suficiente para instalar equipo y accesorios mínimo 8 metros cuadrados

Temperatura ambiente 15 - 35 °C con un cambio máximo de 2.8 °C por

hora. Experimentalmente la temperatura óptima de trabajo es :
20 + 2 ° C mantenido con un sistema de aire acondicionado.

- Humedad relativa 20 - 80% no condensante, ideal 35-50% para minimizar efectos de corrosión.
- Mínima cantidad de polvo . Niveles máximo permisible 36 millones de partículas (> 0,5 u) por metro cúbico de aire.
Libre de vapores corrosivos y sin vibraciones.

b) Sistema de Ventilación.-

Se requiere uno para la antorcha y otro para el calor originado por el generador de radio frecuencia. Esta condición es muy importante porque:

- Protegerá al analista de vapores tóxicos .
- Minimizará el efecto de los vapores en el área .
- Protegerá el equipo de vapores corrosivos.
- Ayudará a disipar el calor producido por la antorcha y el generador de radio frecuencia que pueden causar temperaturas hasta 200 °C y 80 °C respectivamente.

El sistema de ventilación debe proporcionar los siguientes flujos:

- Generador de radio frecuencia 2 800 l/min .
- Antorcha 1 400 l/min .

Las salidas de ventilación deben estar lejos de las ventanas, ser directos, de acero inoxidable . Asimismo se debe proveer un ingreso de aire en la misma cantidad que el sistema de ventilación elimina.

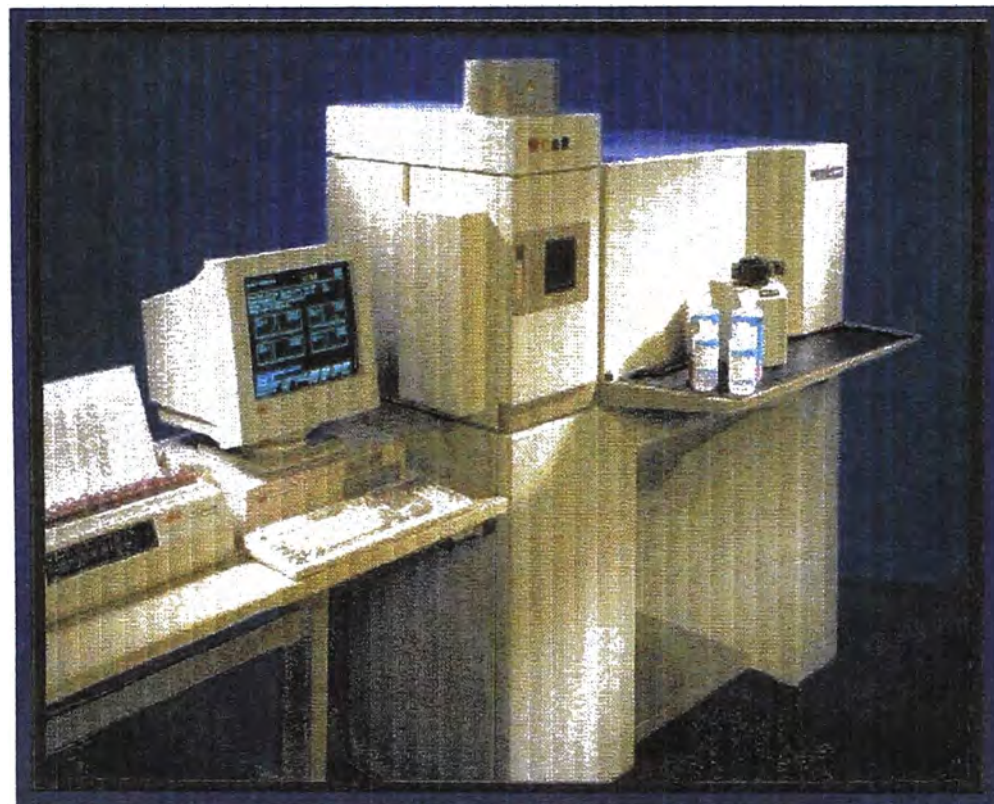


Figura 3.3.2.1 Típico Espectrofotómetro de Emisión con Fuente de Plasma Acoplado Inductivamente

c) Gases.-

Lo más recomendable es usar gases con las especificaciones que se muestran en la Tabla 3.3.2.1 en la que también se presentan alternativas cuyo uso debe estar conjugado con la cantidad de los análisis a efectuar:

- Gran cantidad de muestras continuas (>100 muestras por día) es recomendable instalar un sistema de alimentación continuo de argón preferentemente en estado líquido (requiere sistema regulador especial) cambio del termo con lo que la continuidad operativa quede garantizada . En el caso del Nitrógeno será suficiente contar con un sistema de instalación en serie de 5 cilindros. De esta manera se podrá trabajar en forma productiva.
- Si el número de muestras es menor a 100 y en forma discontinua es mejor utilizar argón gaseoso por su mayor duración durante almacenamiento a diferencia del líquido. En el caso de nitrógeno será suficiente contar con 03 cilindros.

Actualmente existe en nuestro país disponibilidad de estos gases en la pureza deseada debido a que existen dos plantas bien establecidas desde hace aproximadamente dos años. Anteriormente se importaban, ocasionando riesgos de discontinuidad operativa por falta de estos. Respecto a las líneas de alimentación de gases éstas deben estar libres de contaminantes y no ser de plástico.

d) Sistema de Enfriamiento.-

Previene congelamiento y corrosión. El sistema es llenado con 50% de agua desionizada y 50% de ethylen glicol, rango pH 6,5-8,5 ; temperatura 15 - 25 °C.

temperatura 15 - 25 °C.

Tabla 3.3.2.1 Especificación de Gases para ICP-AES.

Gas	Requerimiento		Suministro ⁽¹⁾	Consumo ⁽²⁾ (l/min)	Costo ⁽³⁾ (\$)
	Grado	Pureza Mínima			
Nitrógeno	UHP	99,999 %	Pureza mínima 99,999% Tipo Ultra Alta Pureza (UHP) H ₂ O < 5 ppm , O ₂ < 5 ppm Cilindros de 10 m ³ Control contenido 2 700 - 2900 psi	5	90,68
Argón	HP	99,996 %	Pureza mínima 99,998% Tipo Alta Pureza (HP) H ₂ O < 5 ppm , O ₂ < 5 ppm N ₂ <10ppm Cilindros de 10 m ³ Control contenido 2 700 - 2900 psi	25	74,00
Argón	HP	99,996 %	Pureza mínima 99,998% Tipo Alta Pureza (HP) H ₂ O < 5 ppm , O ₂ < 5 ppm N ₂ <10ppm Termos de 130 m ³ Control contenido 212 - 227 kg	25	962,00

(1) Fuente : AGA S.A. Proveedores de gases.

(2) Experimental , en función de condiciones de trabajo.

(3) Agosto 1998 (Sin IGV) - Tipo de cambio 3,03.

e) Controlador.-

Se requiere de una computadora de gran capacidad de procesamiento acompañada de una impresora. Es de suma importancia contar con un sistema de estabilización del fluido eléctrico de $\pm 3\%$ con supresor de pico para garantizar el óptimo performance del equipo en caso contrario se genera inestabilidad y como resultado una pobre precisión.

3.3.3. Condiciones Generales de Trabajo.

Las condiciones de trabajo se establecen en función a:

- Tipo de análisis (cualitativo ó cuantitativo),
- Tipo de muestra (geoquímica, ambiental, metalúrgica, lubricantes, etc.)
- Nivel a determinar (trazas, componentes menores ó mayores)
- Precisión y exactitud requerida
- Número de muestras .

Inicialmente, es necesario conocer la respuesta del equipo que se dispone bajo condiciones preliminares: linealidad, interferencias, sensibilidad y límites de detección; que permitan seleccionar ó optimizar las condiciones para establecer definitivamente las de rutina para una aplicación específica:

1. Parámetros de Tratamiento de muestra:

Peso de muestra, digestión, medio de la solución, volumen final

2. Parámetros Instrumentales:

Longitud de onda, plasma, lectura, bomba, muestreador, cuantificación, calibración, nebulizador.

3. Control de Calidad analítica:

Tolerancias, chequeos.

En este capítulo se tratará respecto a la determinación experimental de los parámetros: Linealidad , sensibilidad, interferencias y límites de detección que pueden ser utilizados como base para establecer las condiciones de trabajo de muestras específicas.

a) Linealidad.-

Es la relación lineal entre la intensidad de la emisión a una longitud de onda determinada y la concentración también denominado rango lineal dinámico (LDR). Usualmente el LDR es 10^4 a 10^6 veces el límite de detección para una línea de emisión particular por lo que el requerimiento de dilución de la solución a tratar es mínimo. Teóricamente esta relación existe hasta determinados niveles de concentración y depende de las condiciones instrumentales (longitud de onda) aplicadas así como de los componentes utilizados (tipo de nebulizador, cámara, visión :radial ó axial).

En función al LDR a utilizar de acuerdo a lo requerido, se define:

- *El número de estándares a utilizar.-*

Cuando se trabaja en el rango lineal será necesario utilizar tan sólo dos estándares de calibración como máximo además de resultar la calibración un proceso simple . Si se desea trabajar en rangos no-lineales se requerirán varios estándares por lo que normalmente no es recomendable.

- *El peso de muestra ó volumen a considerar de la muestra a tratar.*

Las pruebas preliminares se realizan hasta 100 ó 200 ppm y si se espera que el producto a analizar contenga elementos mayoritarios se extiende la prueba para estos a soluciones de mayor concentración en solución.

a.1) Procedimiento .

- Preparar dos soluciones para calibración de equipo además del blanco de curva. La solución de mayor concentración debe ser diez veces la primera . El valor de las mismas debe corresponder a valores estimados obtenidos de prueba preliminares de intensidad a diferentes concentraciones con soluciones de 5 , 50 ó 100 ppm y cuyos valores de regresión y representación gráfica lo comprueben. Esta tarea es fácil de realizar debido a que el equipo cuenta con un software en el que se obtienen todos los parámetros para evaluar la correlación.

Preparar y validar ó adquirir soluciones de alta concentración ó
Soluciones de prueba: 200, 500, 1000, 2000, 5000 ppm
(difícilmente las muestras a analizar sobrepasarán estos niveles) de
los elementos que se consideren sobrepasarán el nivel de 100
ppm en solución.

- Verificar condiciones ambientales de trabajo Temperatura, sistema de extracción, humedad; importantes en la performance del equipo.
- Verificar condiciones operativas de equipo .

Flujo de gases, alineamiento de antorcha, estado de la cámara, presión de gases, mangueras, bomba, drenaje, inyector, purga de compresor, sistema de enfriamiento, etc.

Fijar las condiciones instrumentales generales a utilizar.

Longitud de onda, tipo de nebulizador, condición del plasma (flujo de gases, potencia RF), flujos, visión del plasma (axial ó radial), resolución, tiempo de lectura, proceso de cuantificación de pico (algoritmo, puntos por pico, puntos BG), estándares de calibración.

Establecer curva de Calibración con los dos estándares preparados y el

blanco de curva.

- Leer las SOLUCIONES PRUEBA como muestra.
- Registrar los resultados.
- Establecer correlación gráfica ó numérica entre lo obtenido y lo esperado de las soluciones prueba.
- Evaluar resultados y definir rango lineal .

a.2) Resultados .

En la Tabla 3.3.3.1 se presenta los resultados de la aplicación del procedimiento anterior para los elementos que normalmente en el sector se pueden encontrar en niveles altos y en los que es necesario conocer la capacidad lineal de la técnica - equipo para determinar además el límite superior de un caso específico.

a.3) Comentarios .

A partir de los valores obtenidos se puede definir la necesidad de ampliar ó disminuir el rango lineal a fin de cubrir el rango esperado en la muestra conjugando con el límite de detección esperado de los diferentes elementos a determinar. Como se observa hay un compromiso entre rango lineal y límite de detección : Mientras más alto sea el rango lineal también el límite de detección será mayor lo cual es desventajoso para el análisis de trazas pero muy útil para el análisis de componentes mayoritarios. Generalmente se puede ampliar el rango lineal de manera específica (sólo el elemento de interés) utilizando una longitud de onda menos sensible ó cambiando la forma de visión de plasma a otra menos sensible durante el proceso de lectura (esto puede tener influencia en el tiempo del análisis). En resumen, dependerá de la aplicación específica

la optimización ó disminución del RLD y una vez definida la necesidades se debe volver a realizar esta prueba para fijar definitivamente las condiciones de aplicación a la muestra.

b) Sensibilidad.

El término que refleja la sensibilidad del equipo es La concentración Equivalente de Background (BEC) definida como la concentración del analito requerida para producir la misma intensidad de la señal de fondo (background) del plasma a una longitud de onda determinado.

Debido a que este parámetro se ve influenciado por las condiciones operativas se utiliza para verificar el comportamiento y estado del equipo. Se puede determinar a partir de:

- Curva de calibración .

Por interpolación de la curva de calibración en el eje x para un valor "cero" de intensidad.

- Valor de Intensidad para el blanco y estándar.

$$\text{BEC (mg/l)} = \frac{\text{Intensidad del blanco} \times \text{Concentración del Estándar}}{\text{Intensidad del Estándar} - \text{Intensidad del blanco}}$$

El resultado obtenido se compara con los valores esperados de acuerdo a especificaciones de equipo.

Tabla 3.3.3.1 Estimación Rango Lineal Dinámico - ICP (Sistema Radial).

Elemento	Muestra (ppm)	Encontrado (ppm)	R ⁽¹⁾	RLD Experimental	Referencial⁽²⁾
Calcio 317.933 nm	500	499	0.999	2000	4000
	1000	1008			
	2000	2014			
	3000	2588			
Fierro 234.349 nm	500	505	0.999	1500	1000
	1000	1025			
	1500	1496			
	2000	1748			
Manganeso 294.920 nm	250	246	0.999	1000	400
	500	505			
	1000	1005			
	1500	1350			
Arsénico 193.696 nm	250	253	0.999	1000	2000
	500	495			
	1000	1006			
	1500	1300			
Magnesio 279.079 nm	1000	997	0.999	3000	1000
	2000	2005			
	3000	2994			
	5000	4500			
Aluminio 396,152 nm	1000	1001	0.999	2500	4000
	2000	1990			
	2500	2491			
	3000	2800			
Sodio 589.592 nm	250	245	0.999	1000	4000
	500	497			
	1000	993			
Potasio 766.491 nm	1000	1004	0.999	3000	5000
	2000	1992			
	3000	2985			
	5000	4500			

(1) R : Factor de Correlación Lineal

(2) 10⁶ veces el límite detección instrumental teórico

b.1) Procedimiento.

- Preparar las soluciones de calibración (incluye el blanco de curva).
- Verificar condiciones ambientales de trabajo.
- Fijar y verificar todas las condiciones instrumentales a utilizar.
- Establecer curva de Calibración con los dos estándares preparados.
- Registrar la intensidad y parámetros de curva.
- Calcular el BEC y comparar BEC obtenido con los valores esperados .

b.2) Resultados.

En la Tabla 3.3.3.2 se presenta la Sensibilidad Experimental - ICP para 32 elementos, valores esperados BEC para establecer la performance general del equipo y parámetros calculados de la curva de calibración que nos permite evaluar el estado del equipo además de ser un punto de partida para la optimización de los parámetros a necesidades específicas.

b.3) Comentario.

- En función a estos valores se pueden inicialmente clasificar la sensibilidad del equipo para los diferentes elementos, aún cuando posteriormente requieran ser adecuados a necesidades específicas cambiando los parámetros como por ejemplo longitud de onda, vista, potencia, puntos BG principalmente:

- Elementos de baja sensibilidad (pendiente < 500 cps) :
Al, As, Bi, K, Mg, Mo, Ni, P, Pb, Sb, Sn, W, Tl .
- Elementos de sensibilidad media (pendiente 500 -5000 cps) :
Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, La, Mn, Na, V, Zn .
- Elementos de alta sensibilidad (pendiente > 5000 cps):
Ag, Be, Sc, Sr, Ti, Y, Zr

- Para verificación de operatividad del equipo se utiliza el valor de **BEC** del elemento de interés. Se recomienda realizar sólo para Mn a 257,610 nm, cuyo valor debe ser menor ó igual a 0,045 mg/l o para el elemento de interés.
- De acuerdo a los resultados obtenidos el BEC obtenido es menor que el esperado, cumpliendo por tanto con el requisito de sensibilidad esperado por lo que bajo estas condiciones el equipo se encontrara apto.
- El BEC está en función de las condiciones operativas del equipo y cuando éstas son óptimas varía principalmente en función de la longitud de onda.
- Con el valor del BEC se puede calcular el valor esperado de intensidad para una determinada concentración y estimar lo esperado.
- Se recomienda realizar medidas del BEC para un elemento cada vez que se use el equipo y llevar un histórico.
- Se puede optimizar notablemente la sensibilidad (mejor BEC) para algunos elementos a las longitudes de onda principal utilizando el sistema de visión Axial.

c) Interferencias.-

Una interferencia es algo que causa que la señal del analito en una muestra resulte diferente de la señal para la misma concentración del analito en una solución de calibración produciendo una señal errónea del analito en la muestra y por tanto inexactitud del resultado. Por esta razón es necesario identificarlas y corregirlas para obtener resultados exactos.

Los tipos de interferencias están dadas como :

- Físicas, debido a diferencias entre las muestras y estándares de calibración de todo lo que afecta el transporte de la muestra y la generación de aerosol como por ejemplo viscosidad, contenido ácido, tensión superficial y contenido de

sólidos disueltos.

Espectrales, provocado por la presencia de líneas espectrales de otros elementos que afectan las del analito (s) de interés.

- Químicas, caracterizadas por la formación de compuestos moleculares, efectos de ionización y vaporización del soluto. Normalmente estos efectos no son pronunciados con la técnica de ICP.

Las interferencias espectrales son las de mayor importancia en ICP-AES por lo que deben ser determinadas ó estimadas previa la aplicación de la técnica y luego para la aplicación específica corregirlas de manera óptima.

- Las correcciones de interferencias espectrales están basadas sobre el principio de que todos los elementos dan luz a longitudes de onda específica para cada elemento, sin embargo pueden ser cientos a miles de longitudes de onda que ocurren para cada elemento y lo que interesa para la cuantificación exacta es que a la longitud de onda de interés la intensidad refleje solamente la concentración del analito de interés y no se vea afectado por el reflejo de otros. En teoría se debería medir la contribución de cada elemento sobre otro sin embargo esto significaría evaluar toda la tabla periódica y a todas las longitudes de onda lo que obviamente resultaría un estudio por demás extenso y más allá del objetivo de la aplicación del proceso. En la práctica se reduce a la evaluación de algunos elementos que se estiman presentes en la matriz de la muestra ó que se encuentra en una proporción alta a la longitud de onda de interés y con los que se encuentra el factor de corrección espectral interelemental (IEC). Por ejemplo para muestra de exploración geoquímica se restringe el estudio de interferencias espectrales a los elementos : Mn, Si, Al, Ca, Na, K, Fe y Mg porque los valores de estos elementos son normalmente altos respecto a los otros y por tanto es necesario evaluar su contribución sobre todo en los elementos de mayor interés como por ejemplo Ag, Cu, Pb, Zn, As.

Tabla 3.3.3.2 Sensibilidad Experimental - ICP (Sistema Radial)

N°	Elemento Longitud de Onda (nm)	Concentración (ppm)	Intensidad (cps)	BEC Encontrado	BEC Esperado (*)	Pendiente Intercepto
1	Ag 328.068	0	-3,65	0,0007	0,26	5284,11
		1	5 280,46			-3,65
2	Al 308,215	0	10,75	0,02	1,52	430,15
		50	21 518,34			10,75
3	As 193,696	0	- 0,83	0,01	1,79	83,97
		5	419,03			-0,83
4	Ba 233,527	0	- 7,10	0,003	0,13	2334,134
		5	11 663,56			-7,10
5	Be 313,107	0	18,47	0,0003	0,02	54 256,67
		5	271 301,83			18,47
6	Bi 223.061	0	- 0,17	0,003	1,15	65,99
		5	329,78			-0,17
7	Ca 317.933	0	261,56	0,15	0,33	1776,31
		50	89 077,12			261,56
8	Cd 228,802	0	-0,14	0,0001	0,09	1213,67
		5	6 068,23			-0,14
9	Co 230,786	0	-0,83	0,001	0,32	786,14
		5	3 929,87			-0,83
10	Cr 205.560	0	0,19	0,0003	0,20	703,424
		5	3 517,31			0,19
11	Cu 327,396	0	0,11	0,00003	0,32	3861,07
		5	19 305,44			0,11
12	Fe 234,349	0	39,01	0,05	0,34	773,00
		50	38 689,13			39,01
13	K 766.491	0	-430,72	6,7	7,10	64,51
		50	2 794,78			
14	La 408,672	0	15,58	0,005	0,33	3148,11
		5	15 756,15			15,58
15	Mg 279.079	0	8,05	0,04	1,00	212,61
		50	10 638,38			8,05

Tabla 3.3.3.2 Sensibilidad Experimental - ICP / Sistema Radial (continuación)

N°	Elemento Longitud de Onda (nm)	Concentración (ppm)	Intensidad (cps)	BEC Encontrado	BEC Esperado (*)	Pendiente Intercepto
16	Mn	0	-3,00	0,001	0,26	3004,83
	294,920	5	15 021,16			-3
17	Mo	0	- 0,70	0,002	0,26	415,80
	202.030	5	2 078,32			-0,70
18	Na	0	127,43	0,096	2,33	1324,29
	589.592	50	66 341,88			
19	Ni	0	3,91	0,008	0,33	469,066
	231,604	5	2 349,24			
20	P	0	1,90	0,03	2,56	58,60
	213.618	50	2 932,06			1,90
21	Pb	0	0,80	0,007	1,43	107,306
	220.353	5	537,33			0,80
22	Sb	0	0.16	0,004	1,10	42,19
	206.833	5	211,13			0,16
23	Sc	0	0,05	0,000002	0,05	3 0542,34
	361.384	5	152 711,77			0,05
24	Sn	0	0,88	0,009	0,83	96,87
	189.933	5	485,23			0,87
25	Sr	0	40,51	0,0006	0,03	72 583,38
	421,552	5	362 957,42			40,51
26	Ti	0	46,69	0,006	0,22	7 176,57
	337,280	50	358 875,43			46,69
27	Tl	0	-0,54	0,008	1,35	71,888
	190,800	5	358,90			-0,54
28	V	0	-0,98	0,0004	0,25	2340,916
	292.402	5	11 703,60			-0,98
29	W	0	1,14	0,01	1,49	109,402
	224,875	5	548,15			
30	Y	0	2,11	0,00007	0,12	30 191,59
	371.030	5	150 960,04			2,11
31	Zn	0	88,20	0,046	0,06	1 930,97
	213,856	5	9 743,04			88,20

Tabla 3.3.3.2 Sensibilidad Experimental - ICP / Sistema Radial (continuación)

Nº	Elemento Longitud de Onda (nm)	Concentración (ppm)	Intensidad (cps)	BEC Encontrado	BEC Esperado (*)	Pendiente Intercepto
32	Zr 343.823	0	1,36	0,0002	0,24	6434,89
		5	32 175,83			1,36
Medio : 25% HCl Alta resolución Visión Radial 1350 W Plasma 15 l/min (*) Fuente Manual ICP Perkin Elmer 3000 DV						

c.1) Procedimiento.-

- Preparar las soluciones de calibración (incluye el blanco de curva).
- Preparar y validar ó adquirir solución de concentración variable (Soluciones prueba) cuyo efecto sobre otros elementos se requiera evaluar.
- Verificar condiciones ambientales de trabajo.
- Fijar y verificar todas las condiciones instrumentales a utilizar.
- Establecer curva de Calibración con los dos estándares preparados.
- Correr las SOLUCIONES PRUEBA como muestras.
- Evaluar y calcular el efecto de la concentración de la solución prueba en los otros elementos.
- Evaluar la linealidad del factor para aplicación en análisis de rutina .
- Fijar los factores de corrección.
- Verificar aplicación del factor comparando el elemento con otra técnica ó patrón certificado.

c.2) Resultados.-

En la Tabla 3.3.3.3 y Figura 3.3.3.1 se presentan los resultados encontrados

de la evaluación de la interferencia de calcio y manganeso en plata .

c.3) Comentarios .-

- En este caso aún cuando el nivel de interferencia es pequeño para el calcio sobre la plata, un nivel alto de calcio si afectaría sustancialmente la señal de plata para el caso de muestras geoquímicas en las que normalmente la plata se encuentra a nivel de vestigios -trazas y el Calcio en niveles menores-mayores en la generalidad de las muestras. Por esto la importancia de la corrección.
- Aún cuando se pueda estimar un interferente, el único camino de asegurar inexistencia ó corrección adecuada es a través de un adecuado programa de control de calidad el que variará en función del tipo de muestra , el grado de precisión y exactitud requerida y las consecuencias anticipadas si el error excede los niveles de aceptación. La forma general de aplicar es trabajo las muestras no conocidas con muestras estandarizadas de la misma matriz y el rango de concentración de los elementos analizados.

d) Límite de Detección Instrumental.-

Es la concentración más baja que puede ser medida y claramente diferenciada del blanco. Se mide la señal base para una solución blanco, el límite de detección es calculado como 3 veces la desviación estándar del blanco.

d.1) Procedimiento.

- Preparar las soluciones de calibración (incluye el blanco de curva).
- Verificar condiciones ambientales de trabajo.
- Fijar y verificar todas las condiciones instrumentales a utilizar.
- Establecer curva de Calibración con los dos estándares preparados y el blanco como muestra blanco de curva. Realizar 10 réplicas y calcular.

Tabla 3.3.3.3 Interferencias de Mn y Ca sobre Ag - ICP.

ELEMENTO INTERFERENTE	CONCENTRACION INTERFERENTE (ppm)	EFECTO SOBRE LINEA DE AG (328,068 nm)							
		PRUEBAS						Coeficiente Correlación R	ECUACION DE CORRECCION
		Nº 1	Nº 2	Nº 3	Nº 4	Nº 5	Promedio		
CALCIO	500	0.006	0.004	0.004	0.005	0.004	0.00460	0.995080161	ppm Ag _{Ca} = 0.000009 ppm Ca + 0.00205
	1000	0.012	0.011	0.011	0.012	0.011	0.01140		
	2000	0.022	0.021	0.022	0.021	0.021	0.02140		
	3000	0.031	0.031	0.031	0.030	0.030	0.03060		
	5000	0.046	0.045	0.046	0.046	0.045	0.04560		
MANGANESO	100	0.016	0.019	0.015	0.017	0.016	0.01675	0.99856819	ppm Ag _{Mn} = 0.000108 ppm Mn + 0.00338
	200	0.023	0.023	0.023	0.025	0.024	0.02350		
	500	0.056	0.056	0.054	0.053	0.053	0.05475		
	1000	0.114	0.112	0.109	0.114	0.108	0.11225		

CORRECCION INTERELEMENTAL (IEC) : ppm Ag = ppm Ag_{observada} - ppm Ag_{Ca} - ppm Ag_{Mn}

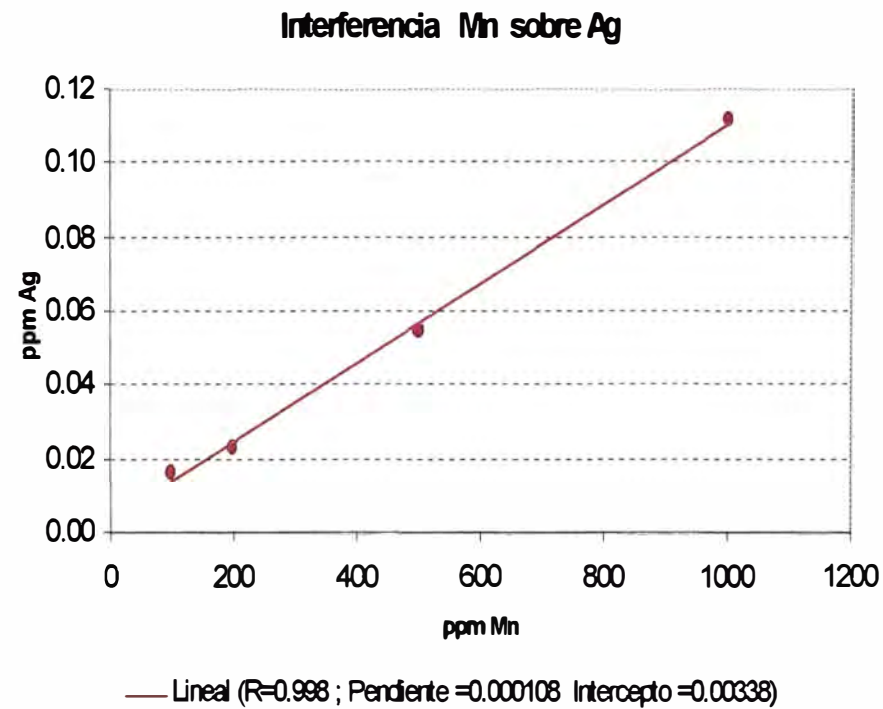
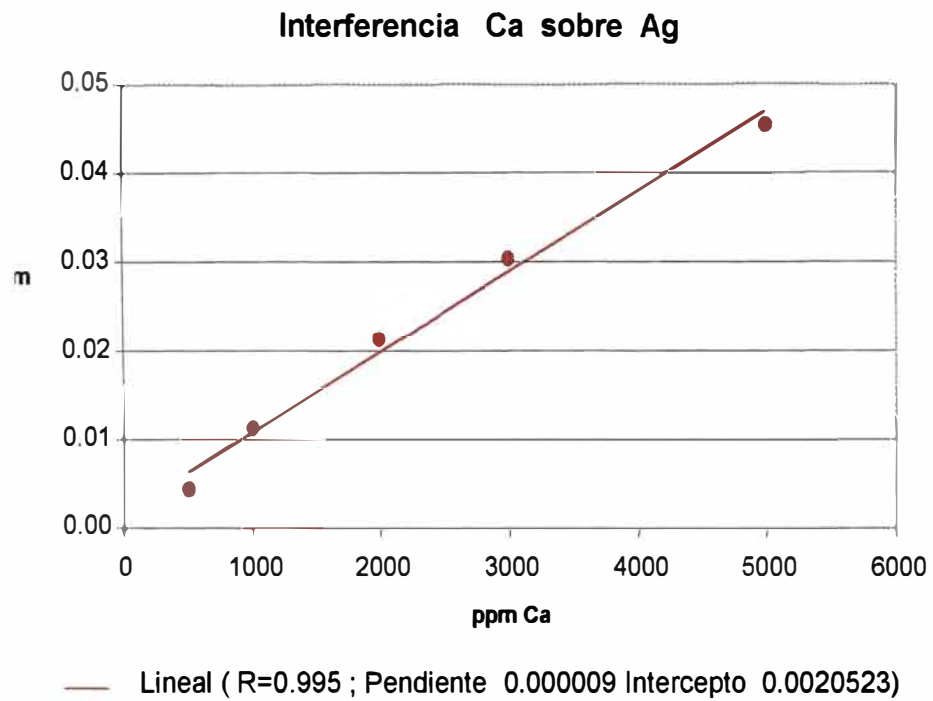


Figura 3.3.3.1 Interferencias Ca sobre Ag y Mn sobre Ag.

d.2) Resultados .

Se muestran en la Tabla 3.3.3.4

d.3) Comentarios

- En el sistema radial aplicado, el Titanio es el elemento con mejor límite de detección y el Potasio el de mayor límite de detección.
- De los resultados obtenidos para el Límite de detección instrumental se puede obtener los estimados del límite de detección para un método particular y a partir de estos realizar el procedimiento indicado en 3.2.3.e.2 .
- Es necesario realizar el Límite de Detección Instrumental (LDI) bajo las condiciones de operación del equipo y en el medio de cuantificación de las soluciones muestra para que de esta manera se puedan utilizar como base de la determinación del Límite de Detección del método (LDM). normalmente los proveedores presentan los LDI en sistema acuoso que deben ser considerado cuando se evalúa la factibilidad de adquisición y que no necesariamente se alcanzará bajo condiciones de trabajo rutinario.
- Los valores encontrados son susceptibles de ser optimizados utilizando principalmente la longitud de onda más sensible, visión axial, nebulizador de mayor eficiencia. Todo dependerá del producto al cual se aplicará la técnica y los objetivos analíticos fijados. En la Tabla 3.3.3.4, los valores del límite de detección corresponden a parámetros que se usarán para el análisis de muestras de exploración geoquímica.

3.3.4. Aplicaciones .

Esta técnica puede ser utilizada en campos como: químico, geológico y metalúrgico, ambiental, orgánica y petroquímica, agrícola y alimentos, investigación y forense , etc. De todos estos, el campo ambiental es a la

fecha el mayor campo de aplicación seguido por Geología y metalurgia. De manera local el tipo de muestra en los que más ampliamente se ha utilizado esta técnica está referida a muestras de exploración geoquímica, por lo que será materia de detalle.

Al igual que para espectroscopía de Absorción Atómica, la muestra debe encontrarse en solución para ser cuantificada por esta técnica siendo los tipos de digestión más aplicados para muestras de exploración geoquímica:

- Digestión ó disolución con agua regia
- Digestión multiácida
- Digestión por fusión

Tanto el agua, como los reactivos deben ser de pureza tal que permitan minimizar el número y cantidad de impurezas en los estándares que se usarán para calibrar el equipo.

En las siguientes tablas se presentan de manera resumida el resultado de la aplicación de los conceptos referidos en el capítulo de condiciones generales de trabajo, que fijan las condiciones de aplicación para muestras de exploración geoquímica como por ejemplo: límite de detección del método y límite superior .

De otro lado, en la Tabla 3.3.4.1 se presenta a manera de ejemplo un reporte de análisis ilustrativo de lo indicado en este capítulo.

a.1) Digestión Regia.-

Aplicable en general para suelos, sedimentos y trozos de rocas. Sin embargo los elementos que se marcan en rojo serán parcialmente lixiviados por lo que los resultados deben ser considerados cualitativamente. En la Tabla 3.3.4.2 se muestra los alcances de este tipo de digestión.

Tabla3.3.3.4 Límite de Detección Instrumental - ICP Sistema Radial.

Elemento	Longitud de onda (nm)	Corrida	Concentración (mg/l)										Promedio (mg/l)	Desviación Estándar (s) (mg/l)	%RSD	Límite Detección Instrumental (3s) (mg/l)	Límite Detección Instrumental * Promedio (mg/l)	
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10						
Ag	328.068	1	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.0007	0.0009	136	0.003	0.003
		2	0.001	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.001	-0.001	-0.001	0.000	0.0001	0.0012	1197	0.004	
Al	396.152	1	-0.004	0.017	-0.013	-0.023	-0.034	0.004	0.006	0.002	0.006	-0.002	-0.0041	0.0152	-371	0.046	0.044	
		2	0.002	-0.012	-0.018	-0.002	-0.023	-0.010	0.020	-0.018	-0.028	-0.001	-0.0090	0.0142	-157	0.042		
As	193,696	1	0.020	0.023	0.007	0.020	0.012	0.062	0.027	0.033	0.011	0.055	0.0270	0.0184	68	0.055	0.058	
		2	0.019	0.007	0.042	-0.011	0.027	-0.010	0.015	0.021	0.029	0.051	0.0190	0.0201	106	0.060		
Ba	233,527	1	0.004	0.006	0.000	0.005	0.003	0.000	0.005	0.002	0.001	0.001	0.0027	0.0022	82	0.007	0.007	
		2	0.004	0.004	0.001	0.002	0.003	-0.002	0.002	-0.001	0.000	-0.001	0.0012	0.0021	179	0.006		
Be	313,107	1	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.004	0.004	0.003	0.003	0.0027	0.0008	30	0.002	0.003	
		2	0.004	0.004	0.003	0.002	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.0017	0.0015	88	0.004		
Bi	223.061	1	-0.007	0.007	0.025	0.003	0.016	0.001	0.001	0.002	-0.009	0.008	0.0047	0.0101	215	0.030	0.038	
		2	0.002	-0.015	0.000	-0.021	-0.029	-0.012	-0.016	-0.018	0.005	0.022	-0.0082	0.0152	-185	0.046		
Ca	317.933	1	0.066	0.067	0.065	0.069	0.053	0.049	0.060	0.052	0.052	0.053	0.0586	0.0076	13	0.023	0.043	
		2	0.065	0.057	0.042	0.035	0.025	0.018	0.017	0.002	0.008	0.012	0.0281	0.0211	75	0.063		
Cd	228,802	1	0.001	0.002	0.003	0.003	0.000	0.002	0.004	0.003	0.003	0.003	0.0024	0.0012	49	0.004	0.003	
		2	0.004	0.001	0.003	0.001	0.001	0.002	0.001	0.002	0.002	0.001	0.0018	0.0010	57	0.003		
Co	230,786	1	0.002	0.002	0.000	0.005	0.000	0.002	0.004	-0.001	-0.002	0.003	0.0015	0.0022	148	0.007	0.007	
		2	0.002	0.002	0.000	0.005	0.000	0.002	0.004	-0.001	-0.002	0.003	0.0015	0.0022	148	0.007		
Cr	205.560	1	0.001	0.003	0.001	0.003	-0.001	0.001	-0.001	-0.003	-0.002	-0.002	0.0000	0.0021	n.a.	0.006	0.006	
		2	-0.001	0.003	0.001	0.004	0.000	0.003	0.003	0.000	0.006	0.001	0.0020	0.0022	108	0.006		
Cu	327,396	1	-0.002	0.000	-0.001	0.002	-0.002	0.000	0.002	0.004	0.000	0.000	0.0003	0.0019	630	0.006	0.005	
		2	0.002	-0.002	-0.003	-0.001	-0.001	-0.001	-0.002	0.000	-0.002	-0.002	-0.0012	0.0014	-117	0.004		
Fe	234,349	1	0.000	0.005	0.003	-0.001	0.009	0.006	0.004	0.021	0.008	0.007	0.0062	0.0061	99	0.018	0.018	
		2	0.001	-0.005	0.009	-0.001	0.003	0.003	0.003	0.006	-0.007	-0.011	0.0001	0.0062	6154	0.018		
K	766.491	1	0.083	0.186	0.177	0.167	0.036	-0.102	0.144	0.374	-0.030	0.018	0.1053	0.1347	128	0.404	0.388	
		2	0.145	0.042	-0.014	0.117	-0.041	0.125	0.254	0.357	0.002	0.142	0.1129	0.1241	110	0.372		
La	408,672	1	0.006	0.006	0.000	0.002	0.001	0.006	0.008	0.006	0.006	0.009	0.0050	0.0030	60	0.009	0.008	
		2	0.007	0.006	0.003	0.005	0.000	0.002	0.005	0.004	0.000	0.000	0.0032	0.0026	82	0.008		
Mg	279.079	1	-0.004	0.039	0.031	0.021	0.038	0.007	0.023	0.031	0.021	0.013	0.0220	0.0137	62	0.041	0.048	
		2	0.042	0.013	-0.020	0.017	0.029	0.001	-0.008	0.016	0.011	-0.005	0.0096	0.0183	190	0.055		
Mn	294,920	1	0.002	0.004	0.003	0.004	0.004	0.005	0.005	0.005	0.004	0.004	0.0040	0.0009	24	0.003	0.005	
		2	0.003	0.008	0.003	0.001	0.004	0.004	0.001	0.001	0.001	0.003	0.0029	0.0022	75	0.007		
Mo	202.03	1	-0.004	-0.008	-0.002	-0.006	-0.006	-0.004	0.000	-0.001	-0.001	-0.008	-0.0040	0.0029	-74	0.009	0.012	
		2	-0.004	-0.001	-0.012	-0.013	-0.004	-0.009	-0.009	-0.007	-0.012	0.002	-0.0069	0.0050	-73	0.015		
Na	589.592	1	0.022	0.008	0.024	0.010	0.025	0.020	0.019	0.012	0.027	0.015	0.0182	0.0066	36	0.020	0.039	
		2	0.020	0.008	0.003	-0.001	-0.024	-0.028	-0.031	-0.036	-0.019	-0.030	-0.0138	0.0196	-142	0.059		
Ni	231,604	1	0.003	0.001	0.004	0.005	0.007	-0.001	0.004	-0.003	0.009	0.005	0.0034	0.0036	106	0.011	0.011	
		2	-0.005	0.001	0.000	-0.004	0.005	-0.003	-0.005	0.001	0.003	0.000	-0.0007	0.0034	-490	0.010		
P	213.618	1	0.000	-0.027	-0.053	-0.006	0.018	-0.013	-0.031	0.030	-0.022	0.035	-0.0069	0.0282	-409	0.085	0.094	
		2	0.014	0.018	-0.026	0.035	-0.035	-0.003	0.053	0.041	-0.036	0.051	0.0112	0.0346	309	0.104		
Pb	220.353	1	0.001	-0.013	0.039	0.025	0.049	-0.002	0.029	-0.014	0.032	-0.016	0.0130	0.0244	188	0.073	0.066	
		2	0.007	0.003	-0.017	0.011	0.019	-0.023	0.033	0.013	0.026	-0.023	0.0049	0.0199	407	0.060		

Tabla 3.3.3.4 Límite de Detección Instrumental - ICP Sistema Radial (Continuación)

Elemento	Longitud de onda (nm)	Corrida	Concentración (mg/l)										Promedio (mg/l)	Desviación Estándar (s) (mg/l)	%RSD	Límite Detección Instrumental (3s) (mg/l)	Límite Detección Instrumental * Promedio (mg/l)
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10					
Sb	206.833	1	0.006	-0.022	-0.006	-0.010	-0.001	0.033	-0.031	-0.041	-0.045	-0.008	-0.0125	0.0234	-187	0.070	0.073
		2	-0.036	-0.008	-0.026	-0.006	-0.004	0.014	0.013	-0.004	-0.066	0.011	-0.0112	0.0251	-225	0.075	
Sc	361.384	1	0.001	0.002	0.002	0.001	0.002	0.003	0.003	0.003	0.003	0.002	0.0022	0.0008	36	0.002	0.003
		2	0.003	0.003	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.0012	0.0011	95	0.003	
Sn	189.933	1	-0.008	0.013	0.004	0.002	0.036	0.019	0.022	-0.014	0.019	0.008	0.0101	0.0149	147	0.045	0.040
		2	0.023	0.015	-0.008	0.017	-0.010	0.012	0.008	0.010	0.005	-0.009	0.0063	0.0117	185	0.035	
Sr	421,552	1	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.003	0.004	0.003	0.0026	0.0007	27	0.002	0.003
		2	0.004	0.004	0.003	0.002	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.0016	0.0016	96	0.005	
Ti	337,280	1	0.000	0.000	-0.001	-0.001	-0.001	0.000	-0.001	0.000	0.000	0.000	-0.0004	0.0005	-129	0.002	0.002
		2	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.002	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	-0.002	-0.0008	0.0008	-99	
Tl	190,800	1	0.030	0.010	-0.030	0.000	-0.014	-0.010	0.003	0.000	0.005	0.003	-0.0003	0.0158	-5257	0.047	0.052
		2	-0.020	0.011	-0.019	0.020	-0.008	-0.016	0.026	-0.019	0.019	0.018	0.0012	0.0192	1598	0.058	
V	292.402	1	0.000	0.002	0.001	-0.003	0.000	0.004	0.000	0.001	0.003	0.002	0.0010	0.0019	194	0.006	0.004
		2	0.004	0.001	0.003	0.001	0.001	0.002	0.001	0.002	0.002	0.001	0.0018	0.0010	57	0.003	
W	224,875	1	0.015	0.014	0.045	-0.012	0.006	0.009	0.001	-0.010	0.007	-0.010	0.0065	0.0168	258	0.050	0.042
		2	-0.001	0.013	0.006	-0.011	-0.003	-0.004	0.002	0.015	-0.005	0.025	0.0037	0.0110	298	0.033	
Y	371.03	1	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.004	0.004	0.003	0.003	0.0027	0.0008	30	0.002	0.003
		2	0.004	0.003	0.002	0.002	0.004	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.0018	0.0015	82	0.004	
Zn	213,856	1	0.004	0.005	0.005	0.007	0.004	0.005	0.007	0.007	0.005	0.006	0.0055	0.0012	21	0.004	0.006
		2	0.006	0.008	0.004	0.005	0.004	0.002	0.001	-0.001	-0.001	0.000	0.0028	0.0031	110	0.009	
Zr	343.823	1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.001	-0.001	0.001	0.000	0.000	-0.0001	0.0006	-568	0.002	0.003
		2	0.002	0.001	0.000	-0.002	-0.001	-0.002	-0.002	-0.001	-0.002	-0.001	-0.0008	0.0014	-175	0.004	

(*) United States Environmental Protection Agency - Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometric Method for Trace element Analysis of water and Wastes - Method 200.7

(**) Métodos normalizados APHA-AWWA-WPCF , Métodos Normalizados para el Análisis de aguas potables y residuales 1992 - 1030.E

LDI : Límite Detección Instrumental LDM : Límite Detección Método LCP : Límite Cuantificación Práctico

n.a. :No aplicable %RSD :%Desviación Estándar Relativa = s *100/promedio

Equipo : ICP Perkin Elmer OPTIMA 3000 DV - Nebulizador Cross flow . Muestreador AS90

PLASMA:Flujo plasma 15 l/min, Flujo auxiliar 0.5 l/min, Flujo nebulizador 0,8 l/min , Potencia RF 1350 watts

Blanco : 25% HCl

Tabla 3.3.4.1 Ilustración de Resultados ICP en Muestras de Exploración Geoquímica.

Elemento L.D. Unidad	Ag 0.2 ppm	Al 0.01 %	As 3 ppm	Be 0.5 ppm	Bi 5 ppm	Ca 0.01 %	Cd 1 ppm	Co 1 ppm	Cr 1 ppm	Cu 0.5 ppm	Fe 0.01 %	K 0.01 %	La 0.5 ppm	Mg 0.01 %	Mn 2 ppm	Mo 1 ppm	Na 0.01 %	Ni 1 ppm	P 0.01 %	Pb 2 ppm	Sb 5 ppm	Sc 0.5 ppm	Sn 10 ppm
1	<0.2	0.17	31	<0.5	<5	0.03	<1	<1	80	4.9	1.96	0.14	10.5	0.01	44	3	0.01	4	0.02	15	<5	<0.5	<10
2	>10	0.03	1536	<0.5	<5	1.96	77	<1	130	8	3.55	0.02	1.6	0.02	958	11	<0.01	4	0.04	>1%	953	<0.5	<10
3	<0.2	0.22	58	<0.5	<5	0.02	<1	<1	31	1.4	0.58	0.22	32	0.01	29	2	0.03	1	0.02	88	7	<0.5	<10
4	<0.2	0.25	29	<0.5	<5	0.02	<1	<1	35	2.5	0.77	0.18	36.6	0.01	37	2	0.03	1	0.02	43	6	<0.5	<10
5	<0.2	0.26	77	<0.5	<5	0.06	<1	<1	33	2.5	0.64	0.2	36.6	0.03	39	2	0.03	2	0.02	17	6	<0.5	<10
6	4.2	0.08	35	<0.5	<5	0.01	<1	<1	186	4	1.01	0.04	8.1	<0.01	66	10	<0.01	5	0.01	172	96	<0.5	<10
7	0.5	0.18	140	<0.5	<5	0.01	<1	<1	47	2.9	0.93	0.19	34.6	0.01	27	4	0.01	2	0.05	18	9	<0.5	<10
8	<0.2	0.17	1017	<0.5	<5	0.01	<1	<1	78	8.8	1.67	0.3	14	<0.01	54	3	0.01	3	0.03	15	41	0.9	<10
9	<0.2	0.15	1524	<0.5	<5	0.01	<1	<1	48	11.3	2.16	0.31	16.5	<0.01	40	4	0.02	2	0.04	13	43	1.4	<10
10	<0.2	0.16	1510	<0.5	<5	0.01	<1	2	47	12.8	1.97	0.26	11.6	<0.01	63	5	0.01	3	0.03	13	69	1.3	<10
11	<0.2	0.18	979	<0.5	<5	0.01	<1	<1	49	11.6	2.73	0.46	18	<0.01	100	7	0.04	3	0.09	84	174	1.5	<10
12	<0.2	0.21	1008	<0.5	<5	0.02	<1	<1	63	6.8	1.78	0.36	20.9	<0.01	67	7	0.03	3	0.04	13	72	0.8	<10
13	<0.2	0.13	1390	<0.5	<5	0.02	<1	1	54	8.9	2.07	0.31	15.2	<0.01	79	6	0.02	3	0.04	11	77	0.7	<10
14	<0.2	0.12	923	<0.5	<5	0.03	<1	2	132	10.4	1.55	0.18	8.9	<0.01	146	10	0.01	6	0.04	7	41	0.6	<10
15	<0.2	0.26	381	<0.5	<5	0.05	<1	<1	134	8.9	1.02	0.19	17.1	0.01	75	16	0.01	5	0.05	12	13	0.5	<10
16	<0.2	0.24	640	<0.5	<5	0.02	<1	1	84	15.3	1.36	0.21	19.9	<0.01	43	8	0.02	4	0.02	13	22	<0.5	<10
17	<0.2	0.22	278	<0.5	<5	0.02	<1	2	100	10	1.32	0.31	25.6	0.03	60	10	0.02	5	0.03	16	10	<0.5	<10
18	<0.2	0.22	257	<0.5	<5	0.01	<1	1	98	10.4	1.35	0.28	20.9	0.02	67	7	0.02	4	0.03	14	14	<0.5	<10
19	<0.2	0.02	38	<0.5	<5	0.01	<1	1	253	5.5	0.65	0.01	0.8	<0.01	174	30	<0.01	8	0.01	11	<5	<0.5	<10
20	0.4	0.07	260	<0.5	<5	0.01	<1	<1	239	7	1.29	0.05	0.8	0.01	109	38	0.01	8	0.03	23	29	<0.5	<10
21	<0.2	0.2	204	<0.5	<5	0.02	<1	<1	73	4.6	0.75	0.14	17.1	0.01	45	5	0.06	4	0.01	9	8	<0.5	<10
22	<0.2	0.22	147	<0.5	<5	0.01	<1	<1	61	2	0.57	0.14	20.7	0.01	38	2	0.05	2	0.01	7	7	<0.5	<10
23	<0.2	0.04	16	<0.5	<5	0.01	<1	<1	193	19.3	0.59	0.03	2.1	<0.01	66	4	0.01	7	<0.01	4	<5	<0.5	<10
24	<0.2	0.24	28	<0.5	<5	0.02	<1	<1	88	4.3	0.84	0.17	19.7	0.01	51	18	0.04	4	0.03	11	<5	<0.5	<10
25	<0.2	0.32	33	<0.5	<5	0.01	<1	<1	44	2.7	0.57	0.2	13	0.01	19	2	0.02	2	<0.01	9	<5	<0.5	<10
26	0.8	0.08	349	<0.5	<5	0.02	<1	<1	240	6.4	0.71	0.07	5.1	0.01	70	15	0.01	9	<0.01	85	7	<0.5	<10
27	<0.2	0.18	13	<0.5	<5	0.01	<1	<1	52	4.7	1.21	0.19	8.9	<0.01	34	5	0.01	2	<0.01	8	<5	<0.5	<10
28	0.5	0.05	33	<0.5	<5	0.01	<1	<1	215	4.4	0.7	0.04	2.5	<0.01	60	4	<0.01	7	<0.01	63	<5	<0.5	<10
29	<0.2	0.23	354	<0.5	<5	0.01	<1	4	48	216	1.35	0.29	19	0.02	51	6	0.02	11	0.03	27	20	1.7	<10
30	<0.2	0.28	598	<0.5	<5	0.05	<1	4	91	22.2	1.81	0.4	27.2	0.05	140	8	0.03	8	0.08	18	15	0.7	<10
31	<0.2	0.19	436	0.5	<5	0.01	<1	<1	50	2.5	0.61	0.15	26.8	0.01	35	2	0.04	2	0.04	6	8	<0.5	<10
32	<0.2	0.3	238	<0.5	<5	0.01	<1	<1	55	2.9	0.58	0.23	25.8	0.01	34	2	0.06	2	0.01	8	7	<0.5	<10
33	<0.2	0.25	299	<0.5	<5	0.01	<1	<1	31	1.4	0.73	0.3	31.9	<0.01	17	<1	0.06	1	0.01	8	11	<0.5	<10
34	<0.2	0.28	265	<0.5	<5	0.01	<1	<1	56	3.7	1.08	0.31	15.3	<0.01	38	3	0.03	3	0.05	15	14	0.5	<10
35	<0.2	0.37	451	<0.5	<5	0.07	<1	2	29	21.3	2	0.21	40.9	0.02	103	<1	0.01	8	0.11	13	21	2.7	<10
36	<0.2	0.32	210	<0.5	<5	0.46	<1	7	73	17	1.46	0.28	29.4	0.15	1255	<1	0.01	13	0.08	9	12	3.1	<10
37	<0.2	0.15	1045	<0.5	<5	0.03	<1	<1	81	6	1.88	0.38	22.6	0.01	48	8	0.01	3	0.1	15	45	0.9	<10
38	<0.2	0.16	1210	<0.5	<5	0.03	<1	<1	115	6.5	1.65	0.23	8.7	<0.01	52	6	<0.01	5	0.13	9	42	0.5	<10
39	1.7	0.21	843	<0.5	<5	0.02	<1	<1	30	3.6	1.04	0.32	16.2	0.01	25	6	0.01	2	0.06	9	31	1.1	<10
40	>10	0.17	469	<0.5	<5	0.02	<1	2	138	9.5	1.35	0.25	13.1	<0.01	66	8	0.01	7	0.05	20	18	0.6	<10
41	1.5	0.16	381	<0.5	<5	0.01	<1	1	68	10	1.36	0.19	11.6	<0.01	73	7	0.01	4	0.01	11	43	<0.5	<10
42	<0.2	0.18	169	<0.5	<5	0.01	<1	<1	61	2.8	0.55	0.17	23	<0.01	52	3	0.04	3	0.01	5	<5	<0.5	<10
43	<0.2	0.2	172	<0.5	<5	0.01	<1	<1	62	2.6	0.6	0.17	22.8	<0.01	114	7	0.05	2	<0.01	4	<5	<0.5	<10
44	<0.2	0.16	155	<0.5	<5	0.01	<1	<1	48	2.2	0.51	0.14	18.4	<0.01	45	3	0.05	2	<0.01	12	<5	<0.5	<10
45	<0.2	0.25	56	<0.5	<5	0.06	<1	<1	26	1.2	0.28	0.39	22.2	0.02	37	2	0.07	2	0.01	9	<5	0.7	<10
46	<0.2	0.34	6	<0.5	<5	0.03	<1	<1	35	5.3	1.27	0.21	15	0.09	52	1	0.04	2	0.03	5	<5	0.8	<10
47	<0.2	0.21	15	<0.5	<5	0.01	<1	<1	29	3.4	0.86	0.21	22.3	0.01	33	2	0.03	1	0.01	12	<5	<0.5	<10
48	<0.2	0.35	16	<0.5	<5	0.01	<1	<1	19	5.4	1.23	0.15	13.9	0.04	33	2	0.02	2	0.01	11	<5	<0.5	<10
49	<0.2	0.3	12	<0.5	<5	0.04	<1	<1	15	4.7	1.23	0.2	9	0.02	37	<1	0.03	1	0.01	4	<5	<0.5	<10
50	<0.2	0.37	4	<0.5	<5	<0.01	<1	<1	14	1.6	0.28	0.14	4.1	<0.01	13	<1	0.02	1	<0.01	<2	<5	<0.5	<10

Tabla 3.3.4.2 Digestión Regia - Límites de detección.

Elemento	Símbolo	Límite Detección ppm	Límite Superior %
Aluminio	Al	0.01 %	15
Antimonio	Sb	5	1
Arsénico	As	3	1
Bario	Ba	1	1
Berilio	Be	0.5	1
Bismuto	Bi	5	1
Cadmio	Cd	1	1
Calcio	Ca	0.01 %	15
Circonio	Zr	0.5	1
Cobalto	Co	1	1
Cobre	Cu	0.5	1
Cromo	Cr	1	1
Escandio	Sc	0.5	1
Estaño	Sn	10	1
Estroncio	Sr	0.5	5000 ppm
Fierro	Fe	0.01%	15
Fósforo	P	0.01%	15
Itrio	Y	0.5	1
Lantano	La	0.5	1
Magnesio	Mg	0.01%	15
Manganeso	Mn	2 ppm	1%
Molibdeno	Mo	1 ppm	1%
Níquel	Ni	1 ppm	1%
Plata	Ag	0.2 ppm	10 ppm
Plomo	Pb	2	1
Potasio	K	0.01%	15
Sodio	Na	0.01 %	15
Talio	Tl	2	1
Titanio	Ti	0.01 %	15
Tungsteno	W	10	1
Vanadio	V	2	1
Zinc	Zn	0.5 ppm	1%

a.2) Digestión Multiácida.-

En algunos casos para muestras totalmente solubles, denominada digestión total. Implica la acción de los ácidos nítrico, perclórico y fluorhídrico. Esta mezcla disuelve completamente casi todos los minerales sin embargo volatilizará algunos elementos volátiles como el arsénico. Aplicable en general para los metales base y óxidos. Los límites de detección así como los límites superiores son los mismos que se mostraron en la Tabla 3.3.4.2.

a.3) Digestión por fusión.-

Generalmente cuando las muestras son minerales de alto grado de mineralización, especialmente los que contienen cromo y níquel, el método de digestión con fusión es el más recomendable al igual que para las rocas silicatadas. Los límites tanto de detección como superior requieren ser evaluados resultando normalmente más altos. No se presentan datos por no haber sido probados a la fecha de manera directa.

La aplicación de esta técnica al análisis de fertilizantes es una gran opción técnica cuando se compara por ejemplo la determinación de fósforo a diferentes niveles en los que de manera clásica se requiere el uso de la vía gravimétrica. En el caso de aguas, la EPA (Environmental Protection Agency) considera esta técnica como alternativa y probadamente ha logrado grandes ventajas sobre AAS - Flama sobre todo en tiempo tanto para el tratamiento requerido de las muestras así como los niveles de detección. Esta técnica brinda una gran alternativa de aplicación a otros productos y por tanto constituye un gran reto de desarrollo.

3.3.5 Ventajas y Desventajas.-

Las más importantes:

Ventajas

- **Se** pueden medir hasta 73 elementos simultáneamente, aún cuando normalmente en el sector minero generalmente se emplea para 30-35 elementos dependiendo del requerimiento de las necesidades específicas .
- **Versátil** : Aplicable a diversos tipos de muestras agrícolas, orgánicos, alimentos, ambientales, geológicos, metales y materiales relacionados, clínicas.
- **Debido** a su amplio rango dinámico lineal es posible analizar en una sola preparación, elementos mayoritarios y trazas evitando de esta manera diluciones ó reconsideración de parámetros .
- **Muy** rápido para análisis multielementos, además de su gran capacidad de automatización limitando la necesidad de la presencia del operador durante funcionamiento y por tanto mejor productividad.

Desventajas

- **No** se procesan halógenos, gases nobles, elementos artificiales
- **Se** deben hacer compromisos analíticos entre los elementos , esto es priorizar la optimización en función a los de mayor interés
- **Requiere** condiciones ambientales controladas
- **Los** costos de inversión así como el Mantenimiento es alto. Los operativos se justifican sólo cuando se sobrepasan los lotes productivos.
- **Personal** requiere mayor entrenamiento .
- **Cada** tipo de producto analizado debe ser evaluado desde que está sujeto siempre a interferencias espectrales principalmente .

IV. COMPARACION ENTRE AAS-FLAMA VS ICP

IV.- COMPARACION ENTRE AAS - FLAMA VS ICP

Debido a que ambas técnicas pueden ser utilizadas para el mismo producto es necesario tener una visión comparativa de ambas para conocer las limitaciones y fortalezas de cada una que permitan la mejor selección para un caso particular teniendo siempre presente que no existe técnica analítica perfecta que cumpla con todos los requisitos que un instrumentista pueda soñar: barato, fácil, exacto y preciso en todos los rangos, mínimo o ningún tratamiento de muestra preliminar, y alta productividad. Cada uno de los parámetros han sido mencionados con detalle en el capítulo correspondiente por lo que sólo se incidirá en la comparación propiamente dicha.

4.1 Rango Dinámico Lineal

" Rango de concentración sobre el cual se pueden obtener resultados cuantitativos sin requerimiento de variación de parámetros operativos"

La Espectroscopía de Emisión de plasma por acoplamiento inductivo lleva una notable ventaja sobre AAS en todas sus modalidades, aún cuando se puede ampliar el rango variando por ejemplo el tipo de nebulizador ó disminuyendo el haz de luz (girando el mechero) ó longitud de onda menos sensible; se debe decidir el uso curvas de trabajo para rangos bajos ó altos a diferencia del ICP en el que se puede trabajar para ambos rangos con "una sola" curva de calibración. Por esta razón es preferida cuando el rango del analito es muy variable ó cuando exista variación interelemental como en el caso de las muestras de exploración geoquímica en los que para algunos elementos el nivel es de trazas mientras que otros son mayoritarios. En la Figura N°4.1 se presenta el rango dinámico Lineal experimental entre ICP y AAS para 23 elementos .

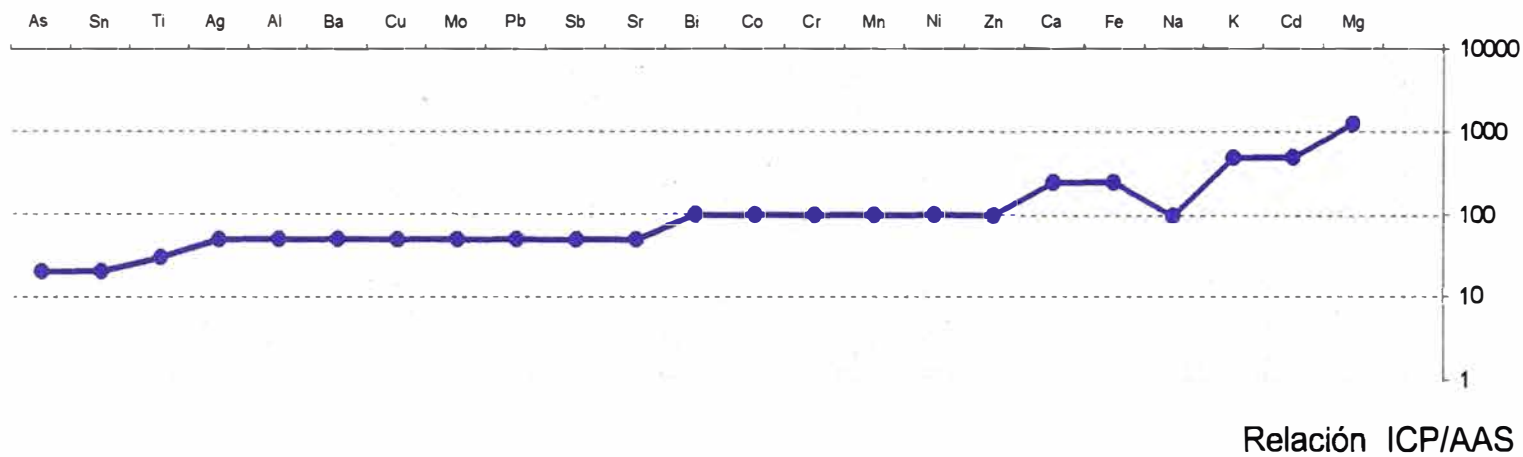
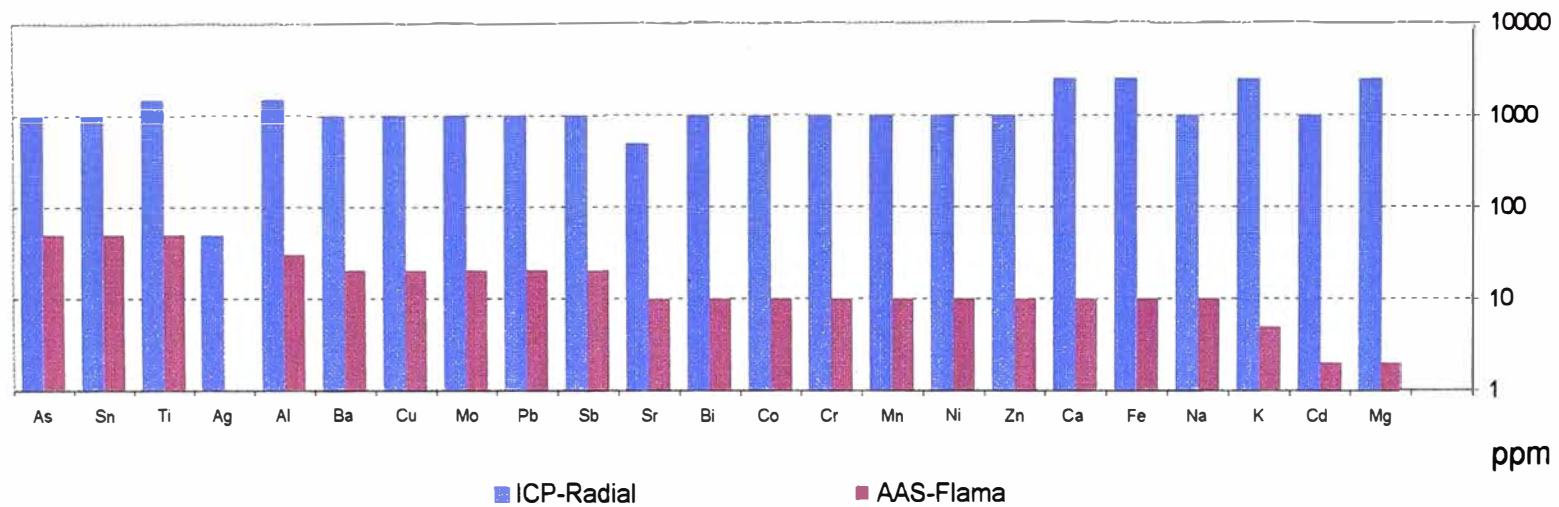


Figura 4.1 Rango Dinámico Lineal Experimental ICP-Radial vs AAS-Flama

4.2 Límite de Detección Instrumental

"Concentración más baja que puede ser medida y claramente diferenciada del blanco". Los mejores límites se obtuvieron para ICP cuando se aplica la modalidad de visión del plasma AXIAL, exceptuando para Na, Mg, K como se muestra en la figura 4.2, existiendo la posibilidad de mejorarlos cambiando el tipo de nebulizador de cross-flow a ciclónico en los que se estima mejora hasta en un 50%. Los límites de detección para Hg, As, Se, Te, Sb; son mejores cuando se utiliza la técnica AAS- Generación de Hidruros. El límite de detección para ICP es muy bueno para la mayoría de elementos

4.3 Interferencias

El ICP está más sujeto a interferencias espectrales que AAS por tanto debe considerarse la evaluación para todo tipo de producto y ser conscientes de que significan un riesgo constante en la aplicación de esta técnica a diferencia de AAS en la que normalmente no se presenta sino más bien está sujeta a interferencia del tipo químico, fácilmente detectable. Para ilustrar lo indicado se presenta en la Figura 4.3 el gran efecto por ejemplo de Zr, Mo, Mn, e Y sobre la Ag, sin embargo dependerá del tipo de producto para cuantificar el efecto real en el resultado final. La corrección y aplicación para este tipo de interferencia se desarrolló en el capítulo correspondiente y resulta muy fácil cuando se conoce el tipo de muestra a ser analizada.

4.4 Precisión

"La precisión es la proximidad de consistencia entre los resultados de ensayo independientes obtenidos en condiciones estipuladas" (ISO5725-1,3.12). Como ilustración se utilizará la respuesta obtenida en términos de %RSD por las dos técnicas analíticas para una muestra de exploración geoquímica.

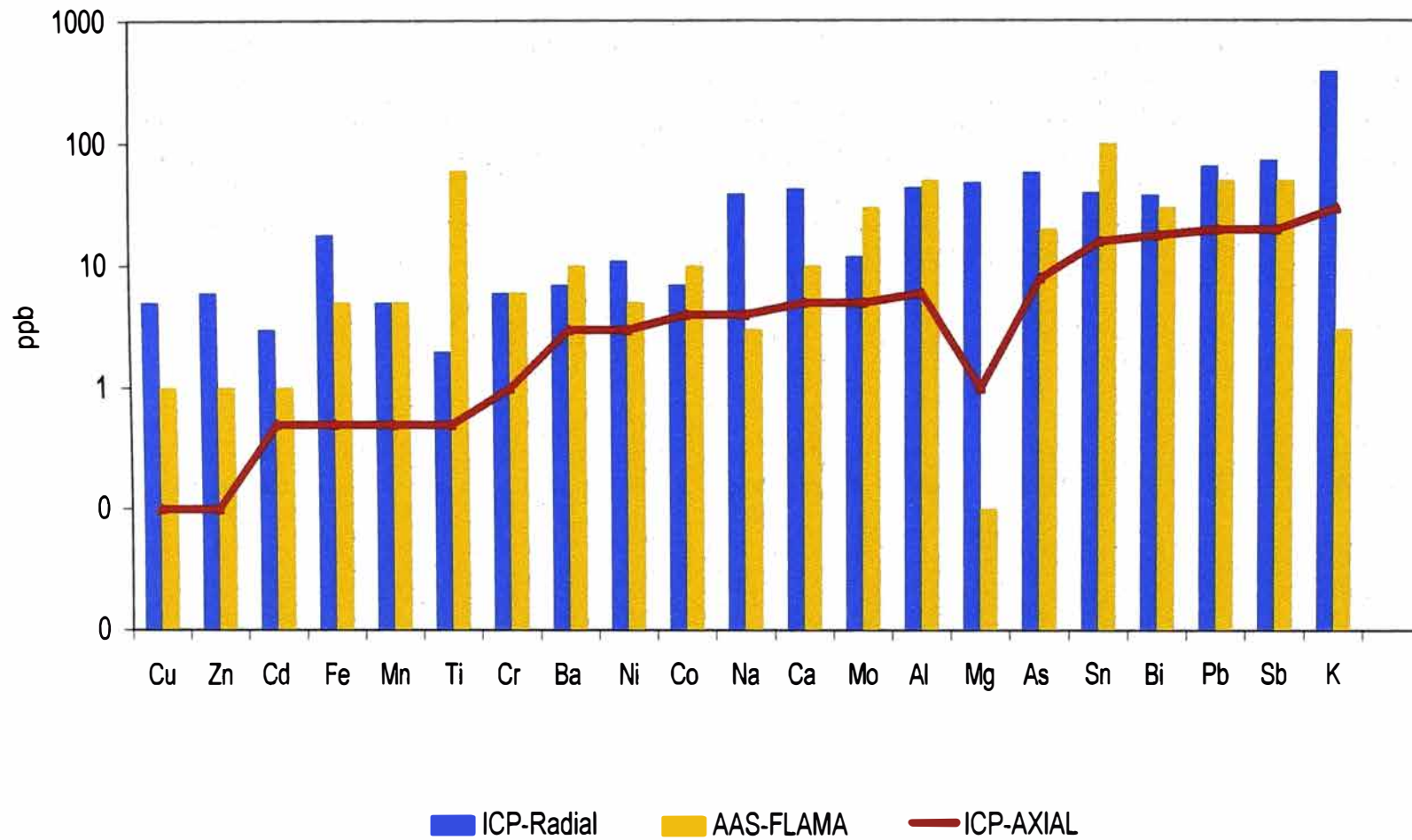


Figura 4.2 Comparación Límite Detección Instrumental Experimental ICP vs AAS

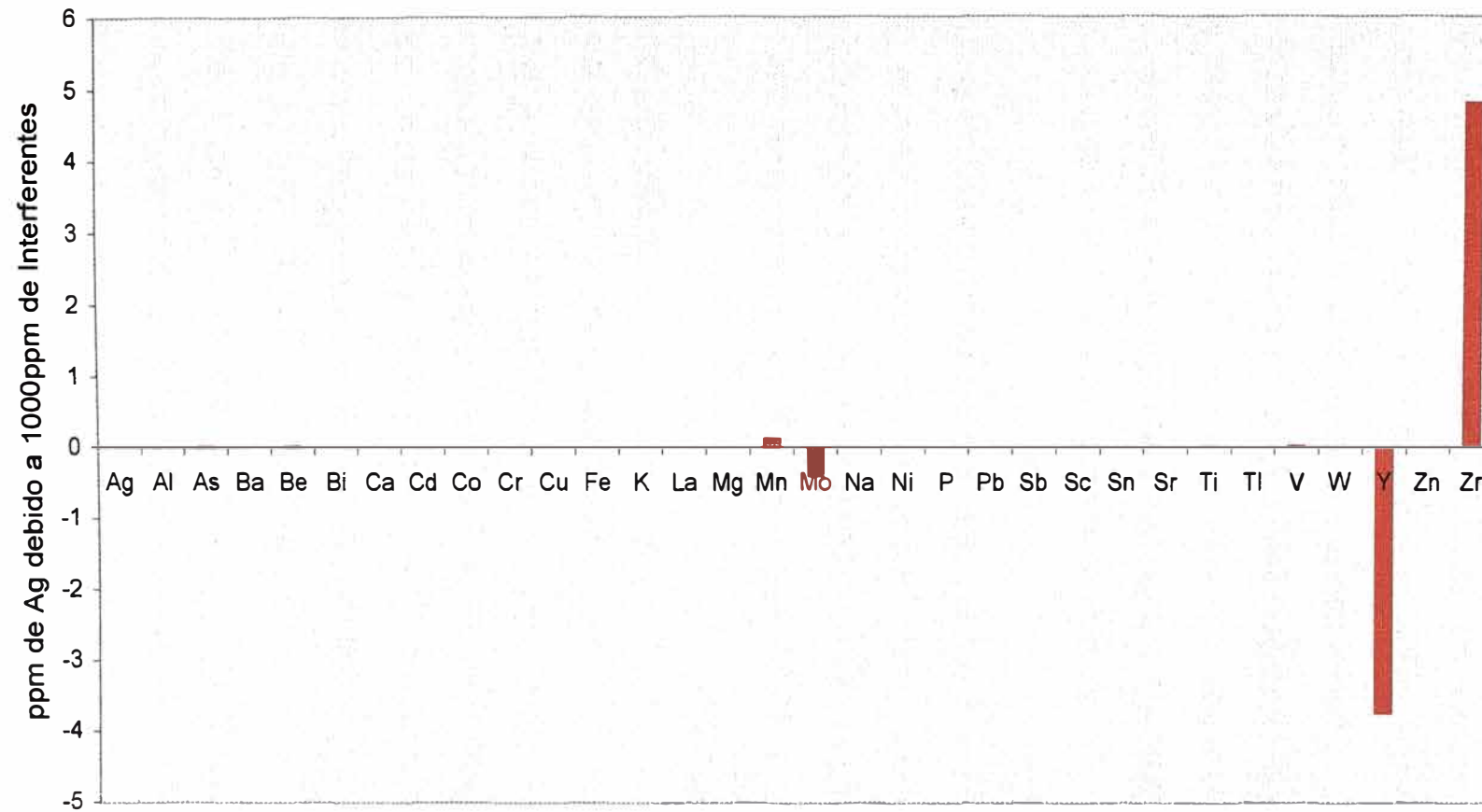


Figura 4.3 Efecto Interferente de 1000 ppm de cada solución sobre Plata

En la figura 4.4, para los elementos considerados se observa que la precisión es mejor con ICP - Radial para valores menores a 100 ppm (exceptuando el caso de la plata) que con AAS - Flama; mientras que para valores mayores a este nivel ambas técnicas se mantienen en promedio en valores inferiores a 5% de %RSD con ligera ventaja de AAS - Flama sobre ICP - Radial pero que sin embargo no es determinante para emitir un juicio general al respecto a diferencia de los niveles bajos en los que definitivamente existe una ventaja de ICP - Radial sobre AAS - Flama a excepción de la plata en la que con ambas técnicas el nivel obtenido es el mismo.

La precisión depende del nivel, el elemento, el tipo de muestra, el proceso de digestión, proceso y parámetros de cuantificación, equipos utilizados y sistemas de control por lo que debe ser evaluada para el tipo de muestra en particular además de considerarse en términos de repetibilidad y reproducibilidad

4.5 Capacidad de Análisis

"Número de elementos analizados en función del tiempo"

Para efectos comparativos se considerará sólo la etapa de cuantificación, es decir el trabajo directamente con el equipo ya que el proceso de tratamiento de muestra es similar para ambas técnicas. El ICP tiene una increíble capacidad para el análisis de un gran número de muestras y elementos como se aprecia en la figura 4.5 a diferencia de AAS - Flama, encontrándose de manera experimental que a partir de 5 elementos para una sola muestra, por el tiempo de análisis que involucrará; es más conveniente utilizar ICP en lugar de AAS - Flama. Asimismo, mientras más grande es el lote de muestras y el número de elementos es mínimo tres, resulta conveniente el uso de ICP por la rapidez de respuesta.

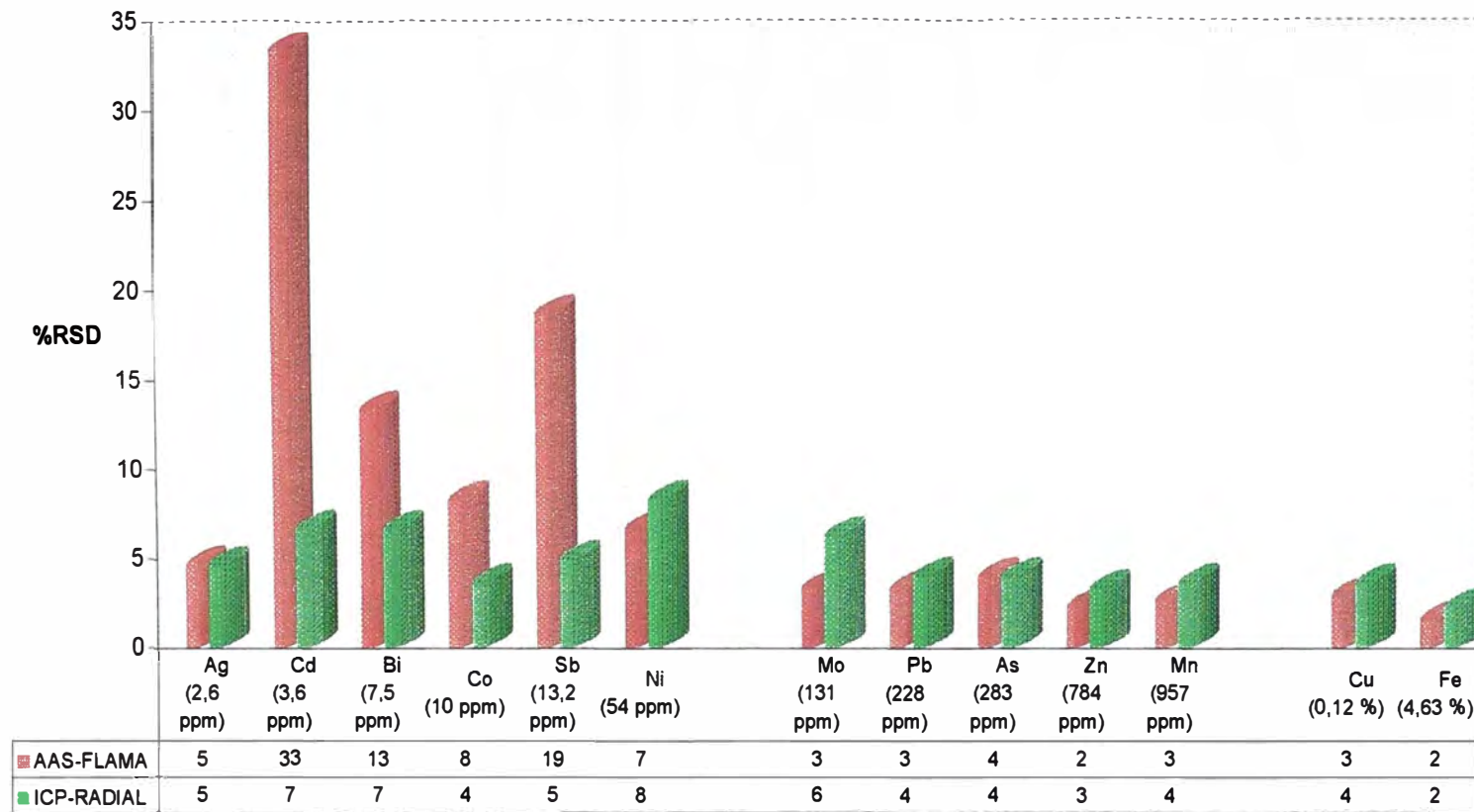


Figura 4.4 Precisión Muestra Exploración Geoquímica AAS-Flama vs ICP-Radial (Digestión Regia)

4.6 Automatización

ICP-AES puede operar automáticamente por lo menos de 5 horas continuas, mientras que en AAS - Flama la presencia del operador es indispensable aún con muestreador automático como medida de seguridad. Cuando es factible la operatividad automatizada de AAS - Flama, resulta muy lento comparado con la capacidad manual pero puede ser considerado en casos de requerimiento regular a mínimo permitiendo que el operador pueda supervisar el equipo y realizar otras tareas.

4.7 Costos

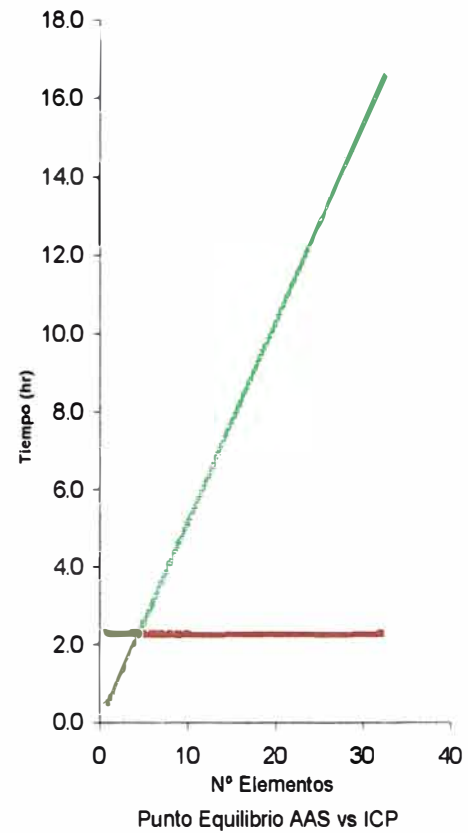
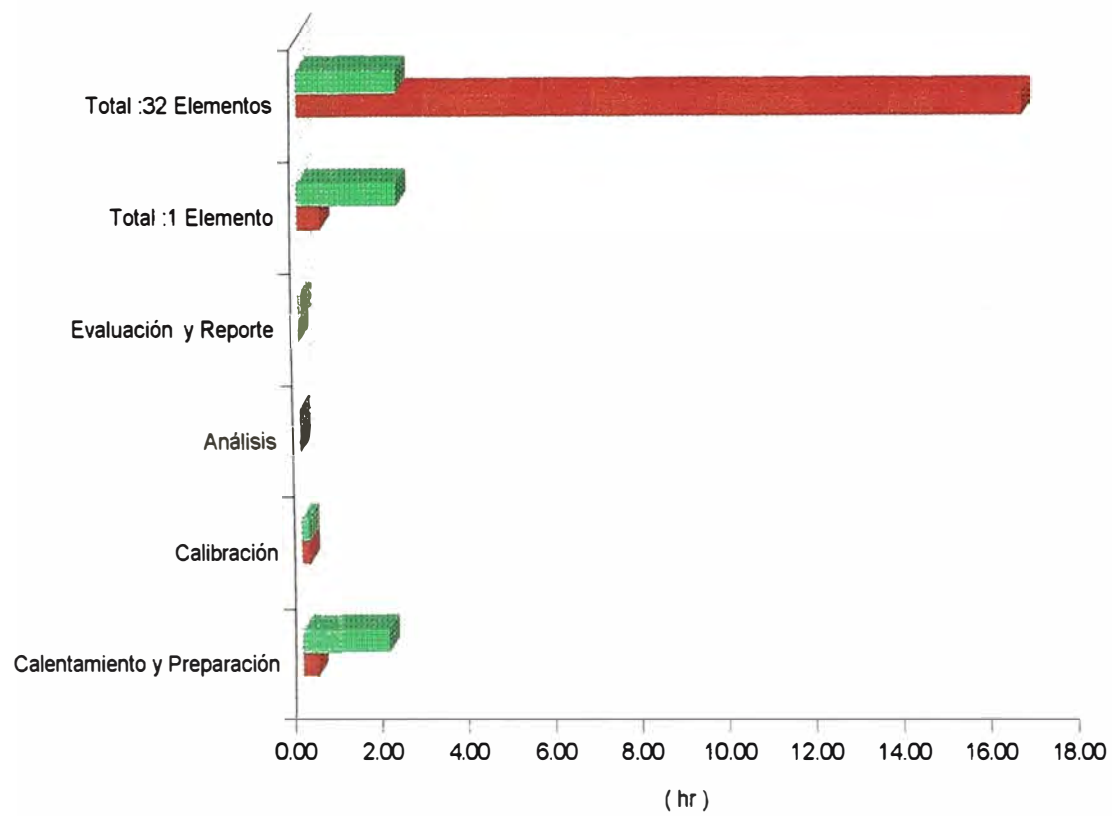
En la Figura 4.6, se presenta el costo básico de los equipos y accesorios involucrados en ambas técnicas

- Costo de inversión para ICP es aproximadamente 4 veces el de AAS - Flama
- Costo operativo para un elemento es mejor cuando se utiliza AAS - Flama.

Si el número de elementos que se debe analizar es 32 el costo operativo ICP es mucho mejor porque dependen del número de muestras al igual que el número de elementos a determinar, por tanto en este punto también mientras mayor es el lote y el número de elementos; es más conveniente utilizar ICP

4.8 Resumen

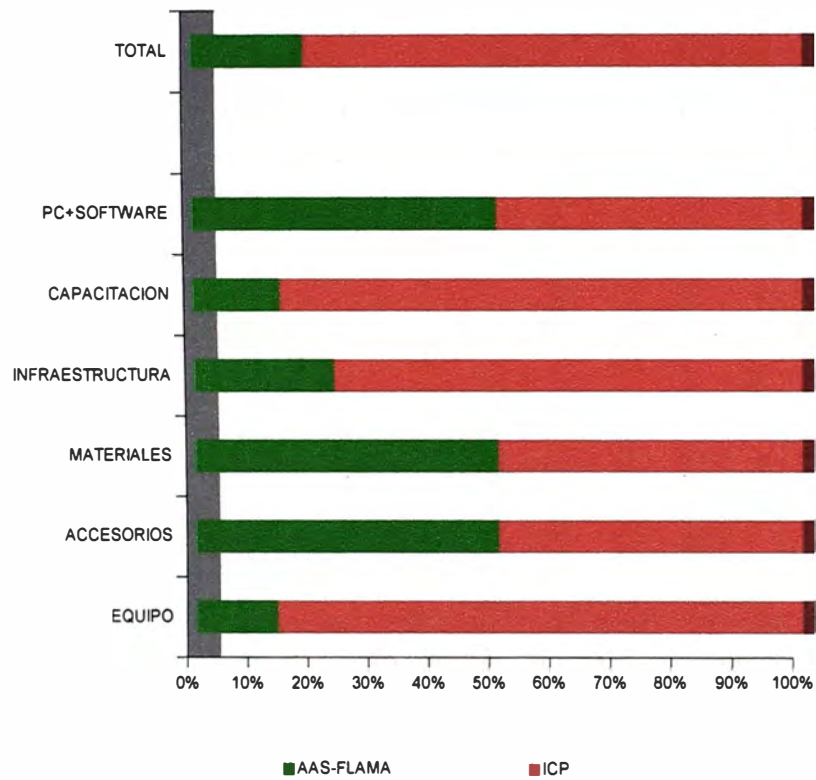
Ninguna técnica es satisfactoria para cumplir con todos los requerimientos analíticos. Siempre existirá una mejor que otra y por tanto se debe considerar las necesidades específicas para una selección apropiada. Considerar principalmente: tipo y número de muestras por día, método de disolución, número de elementos, rango de concentraciones, volumen de solución disponible y capacidad económica de inversión. En función a las respuestas y considerando lo señalado en este capítulo se puede tener una mejor opción de selección.



	Calentamiento y Preparación	Calibración	Análisis	Evaluación y Reporte	Total :1 Elemento	Total :32 Elementos
ICP	2.00	0.17	0.03	0.08	2.28	2.28
AAS	0.33	0.17	0.01	0.01	0.52	16.53

Figura 4.5 Capacidad Análisis AAS vs ICP

Relación Porcentual Costo Inversión



Relación Porcentual Costo Operativo

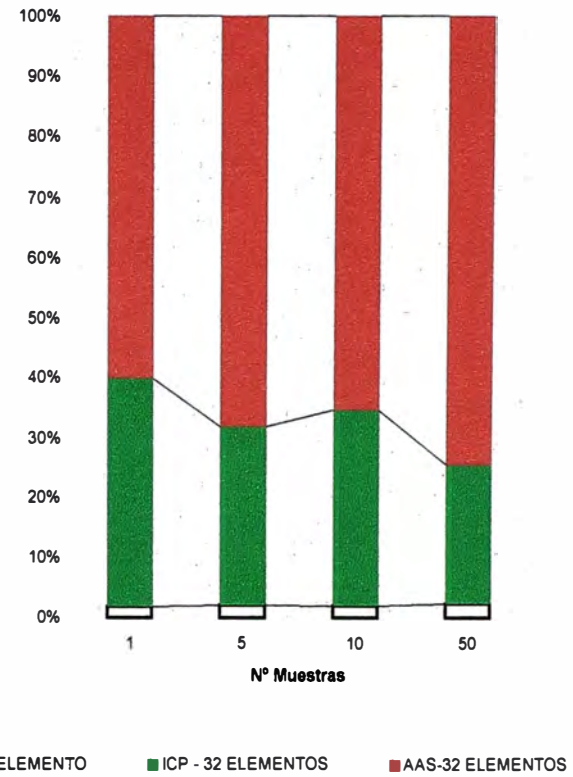


Figura 4.6 Relación Porcentual de Costos AAS- Flama vs ICP

V.- ASEGURAMIENTO DE CALIDAD

V.- ASEGURAMIENTO DE CALIDAD

Para mejorar y mantener la calidad de un producto o servicio es necesario establecer un sistema de aseguramiento de calidad. El Sistema de Aseguramiento de Calidad incluye todas aquellas actividades planificadas y sistemáticas, equipos, materiales, procesos, documentación y personal necesarios para que las tareas y operaciones se desarrollen aseguren la calidad de los resultados, disminuyendo al mínimo los efectos de posibles fuentes de error. El tema es bastante amplio y justificaría un tratamiento especial que escapa al objetivo del informe, sin embargo se mencionará los aspectos más importantes aplicados a las dos técnicas analíticas tratadas de manera específica.

5.1 AMBIENTE

Es particularmente necesario para el caso del ICP, utilizándose para el control del mismo un termohigrómetro que debe estar calibrado y certificado por una entidad competente. En nuestro país se realiza a través de INDECOPI. Debe registrarse la temperatura y humedad de manera diaria y verificar que cumpla con los requisitos mencionados en el capítulo de requerimientos específicos.

5.2 EQUIPOS

5.2.1 Mantenimiento Preventivo

Reduce los defectos de funcionamiento, permite ajustes oportunos y, lo más importante, asegura menos y menores daños en el equipo e incrementa la confiabilidad del sistema de medición. La frecuencia estará en función del uso y requerimiento analítico. En la Tabla 5.2.1 se presenta un programa en forma

ilustrativa debido a que dependerá de las recomendaciones del proveedor, historial de servicio y mantenimiento, cantidad e intensidad de uso, tiempo de vida, tendencia de la pieza a gastarse, condiciones ambientales y la calidad de las mediciones esperadas en las principales. Se recomienda como mínimo una vez al año y ser efectuado por el representante de marca. La calibración de las balanzas se realiza a través de INDECOPÍ como entidad competente quienes emitirán el certificado pertinente que debe ser evaluado por el usuario para finalmente dar conformidad considerando el uso específico y las tolerancias de su proceso. Para esto, considerar que la balanza es adecuada para un proceso específico si el error es por lo menos tres veces mejor que la tolerancia del proceso.

5.2.2 Verificación de Operatividad

Desde que todos los equipos son susceptibles de sufrir deterioro en cualquier momento, es necesario verificar la operatividad antes de usar el equipo y como mínimo una vez al día. La frecuencia dependerá del requerimiento y por tanto, es el usuario quien mejor puede definir el programa. En la Tabla 5.2.2 se muestra los parámetros de verificación y la frecuencia en forma ilustrativa para los equipos materia del presente. En el caso de las balanzas se debe realizar la verificación con pesas de buena calidad y calibradas también en forma periódica.

5.3 METODOS

El objetivo de los análisis es proporcionar información confiable, por lo que es importante seleccionar adecuadamente los métodos de análisis en base a sus atributos: exactitud, precisión, especificidad, sensibilidad y practicidad (costo, tiempo, riesgos de errores y nivel de experiencia requerida, etc.). Todos los

Tabla 5.2.1 Programa Mantenimiento Preventivo Período 199X

MES	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
EQUIPO												
Espectrofotómetro de Absorción Atómica	X				X				X			
Marca												
Modelo												
Serie												
Espectrofotómetro de Plasma Acoplado Inductivamente						X						X
Marca												
Modelo												
Serie												
Balanza Analítica	X											
Marca												
Modelo												
Serie												

Elaborado por _____

Aprobado por _____

Revisado por _____

Fecha _____

Tabla 5.2.2 Programa de Verificación de Operatividad

Equipo	Verificación	Frecuencia
BALANZA	Nivel de balance Punto cero Exactitud	Diaria
AAS-FLAMA	Sensibilidad	Diaria
ICP	Sensibilidad	Diaria

Elaborado por _____

Aprobado por _____

Revisado por _____

Fecha _____

métodos deben ser controlados y documentados además de verificarse el uso de estos a través de auditorías. Se pueden clasificar en:

5.3.1 Métodos Validados

Son generalmente métodos oficiales o estándares que han sido modificados para simplificarlos o acondicionarlos. Estos requerirán ser validados, es decir que se deberá confirmar a través de un examen y aporte de evidencias objetivas que los requisitos particulares para un uso específico han sido satisfechos (2.18 NTP-ISO 8402, 1995) en otras palabras demostrar idoneidad a través del estudio de sus atributos: Linealidad, selectividad ó especificidad, límites, robustez, precisión y exactitud. Este tema también resulta muy amplio y demandaría de por sí un informe específico que escapa los objetivos del presente.

5.3.2 Métodos Oficiales ó Normalizados

Son elaborados por organizaciones ó grupos que usan estudios colaborativos o vías similares para validarlos. Su valor depende de la autoridad de las organizaciones que los patrocinan. En este caso se debe probar y demostrar la idoneidad para usarlo utilizando una muestra certificada ó una prueba interlaboratorios bajo el mismo método para un tipo de muestra. La demostración de la correcta utilización se realiza a través del acreditamiento que otorga una entidad oficial que en nuestro país es Indecopi.

5.4 MATERIALES Y REACTIVOS

La calidad del trabajo también depende de la calidad de los reactivos y material de vidrio utilizado así como otros materiales en términos de disponibilidad, grado, errores, etc.; por esto es importante un programa de adquisición e inventario periódico que contemple especificaciones, marca, número

de catálogo, requisitos de almacenamiento y manejo, proveedores. Para el caso de AAS - Flama e ICP es muy importante la calidad del material volumétrico además de los reactivos especialmente cuando se analizan trazas. Actualmente, los sistemas de calidad consideran necesario se demuestre objetivamente el estado de calibración de materiales como pipetas y matraz volumétrico necesarios para ambas técnicas. Es recomendable en todos los casos contar con material y reactivos de acuerdo al volumen de trabajo más alguna tolerancia en función de las proyecciones analíticas para fines de optimización económica del proceso.

5.5 MATERIAL DE REFERENCIA

Un material de referencia es un material o sustancia, en la cual una o más de sus propiedades están suficientemente bien establecidas para que sea usado en la calibración de un aparato, la estimación de un medio de medición o para asignarles valores a los materiales. Por esto, la calidad de las soluciones de calibración para AAS - Flama e ICP deben ser certificados y con fechas de vencimiento estipuladas además de contar con un sistema de verificación permanente.

Un material estándar de referencia tienen propiedades químicas ó físicas específicas certificadas, y son emitidos con certificados que registran los resultados de la caracterización e indican el uso del material. Estos se usan básicamente para control de ensayos ó procesos de validación.

5.6 PROCESO ANALITICO

5.6.1 Control de puntos críticos

Además del control de operatividad de equipos, ambiente de trabajo, materiales y reactivos; para los análisis AAS Flama e ICP; es recomendable controlar los siguiente puntos: temperatura de las planchas

de calentamiento, limpieza de materiales, reactivos en general, soluciones de calibración, lámparas, consumibles, estado de los materiales e idoneidad del personal para realizar un proceso analítico. Para esto es necesario establecer un Plan de control que contemple lo mencionado.

5.6.2 Control de Ensayo

Interno.- Análisis de blancos de proceso, estándares ó patrón de control y duplicados. Se recomienda la consideración de los puntos de control de ensayo de manera aleatoria. El número de blancos, patrones y % duplicados dependerá de objetivo del proceso.

Externo.- Pruebas interlaboratorios, en la figura 5.6.2 se presenta de manera ilustrativa resultados de un prueba para AAS en muestra exploración geoquímica .

5.6.3 Gráficos de Control

Estos son de gran utilidad para todos los puntos de control y son indispensables para el control de ensayo. En la figura 5.6.3 se ilustra esta herramienta.

5.7 PROCEDIMIENTOS

Es necesario que se documenten a fin de asegurar la trazabilidad del ensayo en todo momento y una vez descrito es una herramienta tanto para capacitación como para el mejoramiento continuo. En estos se indica : quién, cómo, cuándo, responsables, dónde , con qué, registros que se generan cuando se realiza un proceso.

Parámetro	Ag	As	Sb	Mo	Bi	Hg	Cu	Pb	Zn
-----------	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Unidades	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Número de participantes	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Promedio Laboratorio	4.745	146	5	23	5	0.17	51	183	412
Desviación estándar Grupo	1.687	31.3	435	7.2	3.6	0.09	8.1	18.4	35.1
% RSD	36	21	8700	31	72	53	16	10	9
Promedio Grupo	3.74	132	257	29	3	0.19	44	154	418

Puntaje Estándar (Z)	0.59	0.45	-0.58	-0.83	0.56	-0.22	0.86	1.58	-0.17
-----------------------------	-------------	-------------	--------------	--------------	-------------	--------------	-------------	-------------	--------------

COMENTARIO : A EXCEPCION DEL PLOMO QUE AMERITA REVISAR EL PROCEDIMIENTO , EL LABORATORIO HA LOGRADO BUENOS RESULTADOS (Z<1)
 EN LOS DEMAS PARAMETROS
 PUNTAJE ESTANDAR (Z) = (VALOR DEL LABORATORIO-VALOR DEL GRUPO)/DESVIACION ESTANDAR DEL GRUPO

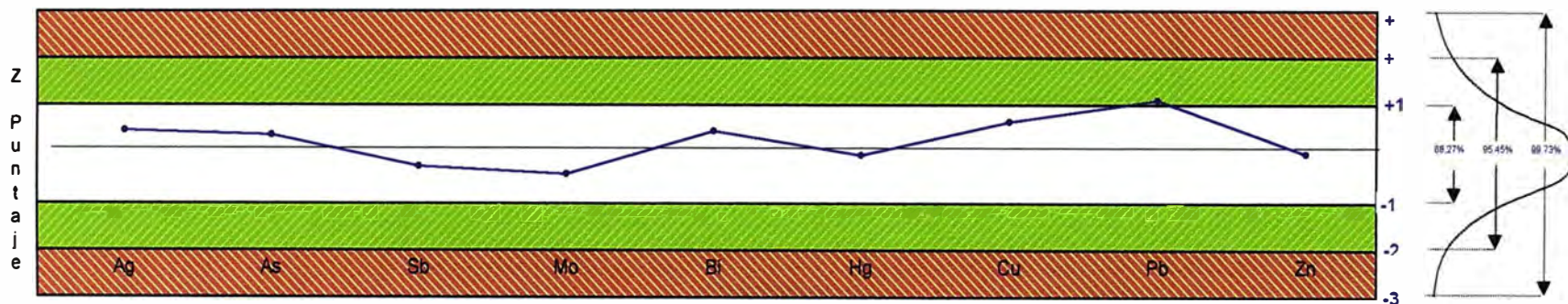


Figura 5.6.2 ILUSTRACION PRUEBA INTERLABORATORIO MUESTRA EXPLORACION GEOQUIMICA

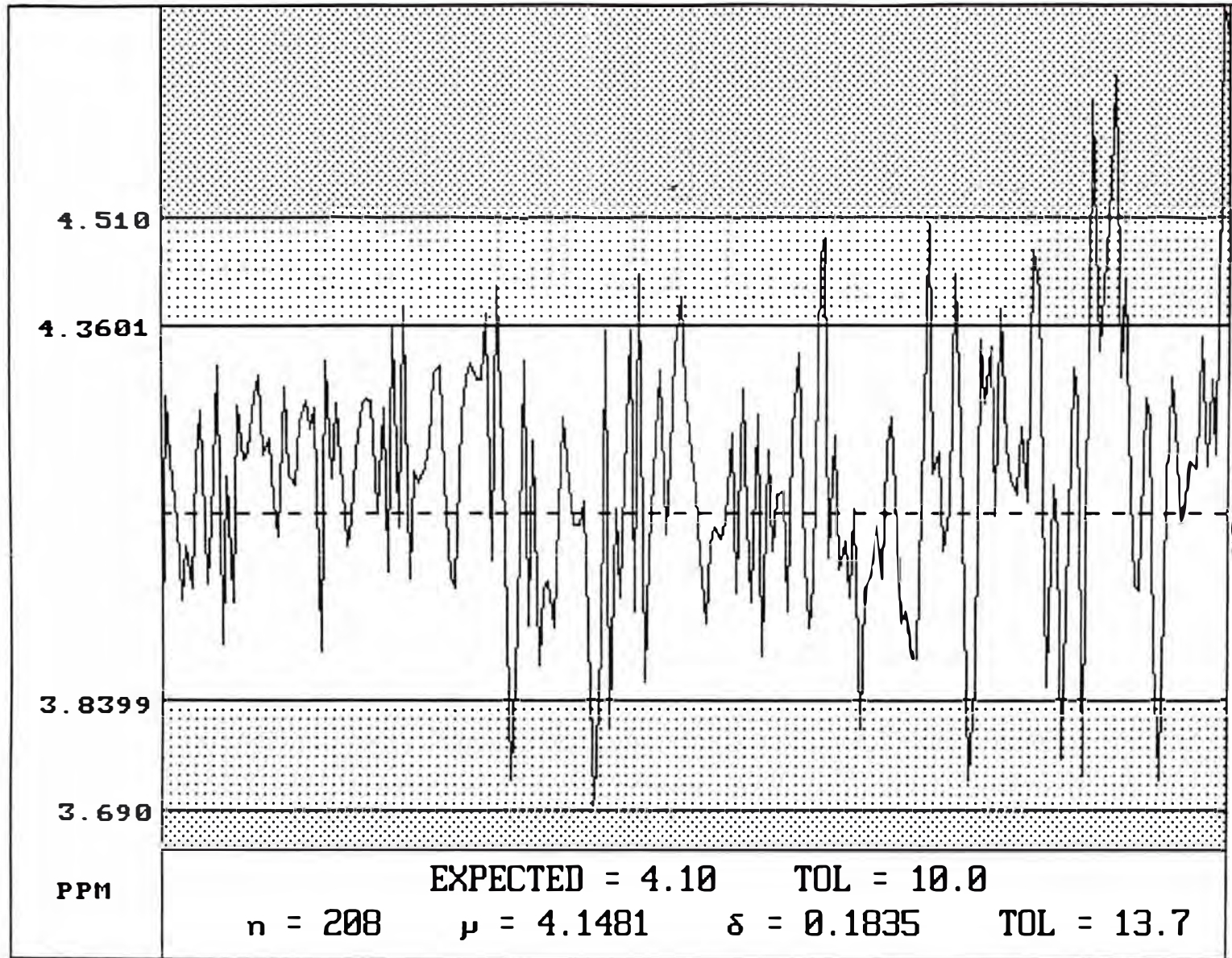


Figura 5.6.3 Ilustración gráfico de control - Proceso analítico de Plata (AAS) en muestras de Exploración

5.8 REGISTROS

Deben estar claramente identificados y documentados para el uso controlado y adecuado. Todo control debe ser registrado como parte del procedimiento. Debe indicarse además el sistema de archivo correspondiente . Así por ejemplo el registro de verificación de operatividad de los equipos deben archivarse para demostrar de manera objetiva que estuvo en condiciones para la realización del ensayo. De la misma manera debe procederse con los informes de Mantenimiento, control de calidad de los ensayos y documentos finales.

Si bien lo concerniente al PERSONAL no se ha especificado es porque se entiende su participación en todo momento, siendo el soporte fundamental del sistema de aseguramiento de la calidad que debe estar refrendado por su experiencia y capacidad .

VI.- SEGURIDAD INDUSTRIAL

VI. SEGURIDAD INDUSTRIAL

El personal tiene que tomar conciencia de los peligros a los que está expuesto, los accidentes tienen sus causas y como tales pueden ser prevenidos con un buen programa de seguridad. La implementación de un programa de seguridad implica una serie de acciones preventivas, tales como: medidas de seguridad operativas de trabajo, seguridad interna y externa. El conocimiento de todos estos puntos, permiten estar preparado para minimizar el riesgo de accidentes y si los hubiera tener el conocimiento adecuado para hacer frente a cualquier contingencia y actuar con celeridad para atenuar el daño a la persona afectada.

6.1 Medidas de seguridad en el trabajo.

El personal debe mantener una conducta estable y coherente.

Cumplir con las disposiciones pertinentes establecidas por la compañía.

Buenas prácticas de Laboratorio:

a. Almacenamiento.- Los estantes y repisas deben ser de uso exclusivo para los equipos y materiales usados regularmente. Evitar la sobrecarga de objetos metálicos o cajas con botellas de gran capacidad.

b. Equipos de Emergencia.- Las áreas del lava - ojos, duchas de emergencia, extintores de incendios y los tableros eléctricos deben estar libres y deben tener un acceso abierto.

c. Salidas.- Todas las salidas del área se deberán mantener libres e identificadas para asegurar una ruta de evacuación clara en casos de

emergencia , como por ejemplo alarma de fuego, sismos, etc.

d. Alimentos.- Está prohibido fumar, beber, comer o preparar alimentos en los ambientes del laboratorio

e. Señales.- Se deben colocar señales de advertencia en todo lugar donde pueda existir mayor riesgo que el usual, debido a elementos tóxicos, gases comprimidos, radiación, experimentos peligrosos, etc. Además se deben colocar signos de obligatoriedad de uso de dispositivos y equipos de protección personal en los ambientes con mayor riesgo.

f. Ventilación.- Las reacciones químicas peligrosas se deben efectuar bajo campanas de extracción de gases. Debe existir buena ventilación en todas las áreas del laboratorio.

g. Sustancias químicas - Se debe evitar almacenar gran cantidad de sustancias químicas en los lugares de trabajo. Todos los solventes ácidos y bases se deben transportar en sus recipientes de seguridad y con las debidas medidas de protección personal.

6.2 Seguridad Interna.

Son las acciones que se toman para proteger al individuo dentro del laboratorio frente a los riesgos potenciales que podrían ocasionar sus acciones. El personal debe conocer los riesgos que enfrenta y equipos de protección con que cuenta, para hacer uso de ellos en el caso de una contingencia.

a. Equipos de protección - Entre estos tenemos:

- Guardapolvos, usar siempre que se trabaje en el Laboratorio.
- Lentes de seguridad, se deben usar lentes adecuados, no se aconseja el uso de los lentes de contacto..
- Guantes.- Los guantes de protección deben ser usados cuando se está

- Zapatos.- Usar zapatos cerrados.
- Mascarilla antipartículas, necesario cuando se trabaja con minerales. Son mejores las del tipo descartable.
- Lava - ojos.- Ubicar cerca al lavadero. El acceso a esta estación debe ser libre y debe encontrarse operativo en todo momento.
- Duchas de emergencia.- Para uso en accidentes que incluyen ácidos y otros líquidos caústicos ó dañinos, así como fuego en la ropa y otras emergencias. Se debe verificar su operatividad regularmente.
- Campanas extractoras de gases.- Todas las actividades del laboratorio que producen polvos tóxicos, vapores o humos, deben ser llevadas a cabo bajo una campana extractora de gases .

b. Manipulación del material de vidrio.-

El vidrio y los materiales de vidrio limpios deben ser almacenados en los gabinetes y cajones especialmente designados y rotulados. Luego de usar este tipo de material se dejará en las áreas designadas, próximas a los lavaderos; cuidando de no dejarlos al borde de las mesas. Luego del lavado pasarán al secado para su almacenamiento.

c.- Peligro de Incendio.-

La ignición se produce cuando coinciden tres componentes: combustible, comburente y fuente de ignición. La fuente de ignición no necesita estar en forma de llama o chispa, ya que la temperatura sola puede suministrar esa energía de inicio de inflamación ó de ignición. La remoción de, por lo menos, uno de estos componentes del fuego es la base del control del mismo. En el laboratorio hay muchos materiales inflamables. Los más comunes son el papel , madera y la mayoría de solventes.

Otros dispositivos que generan suficiente calor para poner en ignición los materiales inflamables son las mantas eléctricas, mecheros eléctricos y los dispositivos de calentamiento de ciertos instrumentos.

Los diferentes tipos de extintores que se usan , están de acuerdo al tipo de fuego, ver Tabla 6.2 .1

d. Peligro de Sustancias Químicas.

La exposición a productos químicos puede causar daño a los ojos, piel o al sistema respiratorio. Ya sea por inhalación o por ingestión, la sustancia tóxica puede mostrar efectos fisiológicos adversos en el hígado, cerebro o sangre. En la Tabla 6.2.2 se mencionan los equipos de protección que se usan generalmente cuando se manipulan químicos de riesgos específicos conocidos.

Se deben de seguir las siguientes reglas de seguridad ante el peligro de sustancias químicas:

- Estar alerta a olores inusuales cuando se trata de gases. En caso de duda salir del laboratorio a tomar aire fresco o emplear máscaras de seguridad hasta mejorar la ventilación.
- Si se detecta un sabor extraño lavarse con abundante agua. Si la piel se irrita lavar con abundante agua. Si es ácido, neutralizar con bicarbonato de sodio diluido y si es una base, con ácido acético.
- Si los ojos se irritan, utilizar el lava - ojos por 15 minutos y procurar inmediata atención médica.
- Aislar los químicos reactivos y almacenarlos en una área fría y seca, protegida de la luz solar con los compuestos de una misma clase.

Tabla 6.2.1 Tipos de Extintores por Clase de Fuego.

Tipo de Fuego	Característica	Observación
Clase A	Son los que ocurren con materiales sólidos como , la madera, el papel y la viruta de madera.	Los extintores de clase A emplean polvos químicos secos especiales que extinguen rápidamente las llamas y forman una capa que retrasa la combustión. Son usados en fuegos de materiales corrientes y deben identificarse con un triángulo que contenga la letra "A".
Clase B	Ocurren debido a la presencia de una mezcla de vapor-aire sobre la superficie de un líquido inflamable, como gasolina, aceite, grasa, pinturas y algunos disolventes.	El limitar el aire (oxígeno) e inhibir los efectos de la combustión son de importancia principal en esta clase de fuegos incipientes. Los chorros de agua favorecen la propagación del fuego. Los extintores de Clase B son apropiados para fuegos de líquidos y gases inflamables y deben identificarse con un cuadrado que contenga la letra "B".
Clase C	Son los que ocurren en los equipos eléctricos o cerca de ellos; se deben usar agentes extintores no conductores.	El polvo seco, el anhídrido carbónico y los líquidos evaporables son agentes extintores aptos para esta clase de fuego. No debe usarse espuma ni chorro de agua , ya que estos agentes son buenos conductores de la electricidad y pueden exponer a quién los usa, a una fuerte descarga eléctrica. Estos extintores deben identificarse con un círculo que contenga la letra "C".
Clase D	Los fuegos que ocurren en metales combustibles como el magnesio, titanio, circonio, litio y sodio.	Para controlar y extinguir fuegos de esta clase se han desarrollado técnicas, agentes extintores y equipos de extinción especiales. Los extintores de Clase D deben identificarse con una estrella de cinco puntas con la letra "D".

Tabla 6.2.2 Equipos de protección recomendados.

Exposición	Equipos de Protección
Humos, líquidos y sólidos corrosivos.	Guantes, lentes y máscaras de seguridad.
Gases Tóxicos.	Aparatos de respiración autoabastecidos, sino se trabaja bajo una campana extractora.
Sustancias inflamables o explosivas.	Máscara de seguridad.

- Leer los avisos de advertencia preventiva en las etiquetas de los químicos peligrosos.
- Si se desconoce la toxicidad de una sustancia, tratarla como si lo fuera.
- No pipetear los líquidos con la boca.
- Rotular con nombre y fecha las soluciones de uso cotidiano en el laboratorio.

e. Peligros Físicos.-

Para evitar los peligros que con lleva el uso de los equipos de laboratorio , se recomienda:

- Leer los procedimientos de operación y mantenimiento de los fabricantes antes de empezar a operar un equipo.
- Asegurar un espacio de trabajo adecuado y buena visibilidad.
- Cumplir las instrucciones del mantenimiento, de acuerdo a las recomendaciones de los fabricantes.

Los equipos eléctricos deben ser operados, usados, reparados o mantenidos, de acuerdo con los estándares o normas internacionales y nacionales, por personal idóneo. Se debe evitar sobrecargar los toma - corrientes con muchos dispositivos eléctricos.

Asegurarse que el interruptor de encendido esté en posición de apagado antes de conectar o desconectar el equipo.

- Los Instrumentos que usan gas de cilindro o sistema de tuberías, se debe verificar el ajuste de todas las uniones para prevenir las fugas; tener dispositivos limitadores de presión para prevenir sobrepresiones del sistema. Prevenir la generación de concentraciones peligrosas de gases tóxicos, vapores o humos que salgan de la unidad de llama de los espectrofotómetros de absorción atómica.
- En el caso del manejo de gases comprimidos se deben tener las siguientes prácticas de seguridad para un adecuado almacenamiento , manipulación y uso.
- Marcar los cilindros con el nombre del gas e identificarlos con el color , de acuerdo a Norma ITINTEC 399.013, Marzo 1984. En la Tabla 6.2.3 se dan los diferentes colores para la identificación de cada gas.
- Colocar debidamente las tapas de protección de las válvulas y cerrar las válvulas cuando los cilindros no están en uso y cuando se transportan.
- Usar un carrito especial de transporte para mover los cilindros.
- No mover el cilindro cuando está conectado al regulador.
- No colocar cilindros cerca de a circuitos eléctricos, sino más bien aislarlos y protegerlos convenientemente.

Tabla 6.2.3 Código de colores de cilindros conteniendo gases.

GAS	COLOR
Acetileno Anhidrido carbónico Argón Aire Etileno Helio Hidrógeno Nitrógeno Oxígeno Oxido Nitroso	Rojo Aluminio Marrón oscuro Negro Violeta Marrón claro Amarillo Ocre Amarillo Verde Azul

6.3 Seguridad Externa.-

Parte de las actividades del laboratorio tienen sus efectos en el medio externo; por lo tanto se deben tomar las medidas apropiadas para asegurar medidas de protección a la comunidad circundante. Todos los materiales de desecho deben ser dispuestos de tal manera que no causen daño a las personas, enseres o al ambiente. Por esto es necesario neutralizarlos para disminuir su efecto.

Sólo la mayoría de los sólidos químicos inocuos o los fangos serán dispuestos en la basura . Las botellas de reactivos y otros serán lavados previamente a su desecho.

Se recomienda llevar un registro de los accidentes en los que se identifique las causas y efectos para que en función a estos tomar las medidas preventivas o correctivas necesarias. Se debe recordar asimismo que el proceso de seguridad debe estar acompañado de un programa de capacitación constante porque el exceso de confianza muchas veces atenta contra la seguridad de manera impredecible.

VII.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

VII.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

7.1 CONCLUSIONES

- La espectroscopía de emisión atómica con fuente de plasma acoplado inductivamente es una gran opción de desarrollo técnico - profesional para productos diferentes a los del sector minero y ambiental.
- Sólo el enfoque práctico de los conceptos más importantes de los procesos espectroscópicos permitirán obtener mayor productividad y facilitará la tarea de implementación u optimización de la técnica.
- Los procesos espectroscópicos deben ser controlados de manera específica e integral para obtener resultados de calidad. El diseño de control debe estar en función de la cantidad de muestras, nivel de experiencia, precisión, exactitud y tiempo de respuesta. El personal directamente involucrado es el más indicado para diseñarlos, efectuarlos y evaluarlos.
- En el campo de servicios analíticos, se requiere además de obtener resultados analíticos confiables ser productivos al aplicarlos, por esto es necesario administrar de manera eficaz los recursos en cada etapa siendo la mejor herramienta el conocimiento y experiencia en el desarrollo de los procesos.

- La formación de Ingeniería facilita enormemente la tarea para definir, planificar, ejecutar, controlar y evaluar de manera rápida los objetivos tanto técnicos como productivos, especialmente en el campo analítico instrumental en los que trabaja en un entorno hombre, máquina, ambiente y organización que deben guardar equilibrio.
- Los resultados tanto técnicos como económicos que se obtengan al utilizar un equipo analítico dependen principalmente de la capacidad técnica del profesional a cargo.

7.2 RECOMENDACIONES

- El constante desarrollo tecnológico en el campo espectroscópico demanda actualización y mejoramiento continuo a fin de contar siempre con las herramientas necesarias para planificar, formular, sustentar o aceptar cambios en los procesos. Actualmente en el país, aunque de manera un poco lejana por el requerimiento del mercado local existen perspectivas de requerimiento aplicativo del ICP acoplado a Espectrómetro de masa para las muestras de exploración geoquímica que en países como Canadá se realiza de manera frecuente; lo que nos obliga a prepararnos desde ahora. Hasta hace cuatro años era un sueño contar con un ICP y menos aún que estuviese dedicado al sector minero, hoy existen, aunque en número limitado; en diferentes sectores. Sin embargo la difusión técnico, operativa y aplicada ha sido mínima limitándose al punto de vista netamente comercial que es necesario remediar en alguna medida.

- Unido al avance tecnológico de estos últimos años se ha dado también mayor difusión al concepto de "Calidad" de manera integral a través de las Normas ISO 9000 de la Organización Internacional de Estandarización que trata de eliminar las barreras técnicas en el comercio internacional a través de la normalización y globalización. Contempla de manera general 20 cláusulas que de cumplirse permitirán obtener mejores resultados en el proceso. Los beneficios son muchos, y el camino a seguir dependerá del enfoque de los ejecutores que deben considerar que no significa control de la calidad, no es una actividad de verificación minuciosa, no es un enorme productor de papeleo y no debe representar costos excesivos. Para esto, también es necesario prepararnos para aplicarlos .
- Para la puesta en marcha de los equipos es recomendable contar un plan de trabajo con objetivos mensurables y plazos debidamente establecidos a fin de obtener mejores resultados.
- Finalmente, se recomienda siempre en la medida que sea posible el trabajo en "equipo" y con personal altamente comprometido con los objetivos para obtener resultados excelentes y maximizar los beneficios tanto a nivel personal como institucional. De otro lado, se debe fomentar la capacitación mutua entre los integrantes del equipo porque en el contexto actual se compite por la forma de usar los conocimientos en beneficio de la institución y por las actitudes profesionales hacia ésta. Por eso, hoy más que nunca es importante la capacitación personal en todas sus formas, porque es la única manera de estar vigente.

VIII.- REFERENCIAS

VIII.- REFERENCIAS

1. AGA , Gases and Applications, Perú 1994, páginas 8, 12, 94, 98 .
2. Agencia para la Protección Ambiental, Definición y procedimiento para la determinación del límite de detección del método - Apéndice B de la parte 136 Revisión 1.11 (Draft / 1996-11-08).
3. American Public Health Association , American Water Works Association. Water Pollution control Federation, Métodos Normalizados para el Análisis de aguas potables y residuales, Ediciones Díaz de Santos S.A. 1992, páginas 1-1:1-75.
4. Arbogast Belinda F., Quality Assurance Manual for the Branch of Geochemistry, U.S. Geological Survey, Denver-USA 1990, páginas 29 - 70.
5. Beaty Richard D. and Jack D. Kerber, Concepts Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry, Perkin Elmer Corporation USA 1993, páginas 1-1: 4-5 ; 7-1:7-4.
6. Bermejo Martinez , Química Analítica General, Cuantitativa e Instrumental, Editorial Paraninfo, Madrid 1990, páginas 17-57, 1133-1253.
7. Boss Charles B. and Kenneth J., Concepts Instrumentation, and Techniques in Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, Perkin Elmer 1994, páginas 1-2:5-5.
8. Brian Rothery , ISO 9000, Editorial Panorama, México 1993, páginas 33-138.
9. Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y ciencias del Ambiente, Guía del GEMS/AGUA para el Control de la Calidad analítica de los Laboratorios que efectúan Análisis de agua, Perú 1978, páginas 1- 20.

10. Comité Estatal de Normalización Ministerio de Salud Pública , Buenas Prácticas de Laboratorio NC26-212, Perú Marzo 1992, páginas 1 - 30.
11. Curtius Adilson and Bernhard Welz, Second Río Symposium on Atomic Absorption Spectrometry, Río de Janeiro-Brasil 1992, páginas 10, 25, 61.
12. Gras Nury , Control y Garantía de Calidad en Laboratorios Analíticos Medio Ambiente y Ecología, Chile 1999, páginas 1-10.
13. ISO, Standards Compendium Environment Water Quality , First Edition, ISO 8466-1:1990 (E) Vol1 página. 283
14. Kelly Errol G., Introducción al Procesamiento de minerales, Spottiswood.Editorial Limusa S.A., México 1990, páginas 12 - 38.
15. Krampitz Paul, ICP-OPTIMA 3000 .Technical Training Centers, Perkin Elmer,USA.1997, páginas 1- 150.
16. López Jenny , Aseguramiento de la Calidad en la Industria Farmacéutica, Centro de Trabajo e Investigación en Salud- CETIS, Colombia1997, páginas 10-25.
17. Maxwell John A., Rock and Mineral Analysis, Canadá Second Edition 1981, páginas 25 - 120.
18. Miller J.C., Estadística para Química Analítica , Addison-Wesley Iberoamerican S.A., Segunda Edición 1993 , páginas 46 - 61
19. Perkin Elmer Corporation, Atomic Spectroscopy. The Guide to Techniques and Applications of atomic Spectroscopy, USA. 1997, páginas 20 - 60
20. Perkin Elmer Corporation, Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrometry, USA 1994, páginas 15 - 46
21. Saldivar Liliana and Welz Bernhard, Fifth Río symposium on Atomic Spectrometry. Cancún, México 1998, páginas 48- 50.

22. Tuñón Suárez César, Guía de los Metales Preciosos, Ediciones Omega A. Barcelona 1991, páginas 27-65.
23. Van Loon J.C. and R.R. Barefoot., Analytical Methods for Geochemical Exploration, Departments of Geology and Chemistry . Academic Press, Inc. Toronto - Canadá 1988, páginas 1-199.
24. Welz Bernhard, Atomic Absorption Spectrometry, Second Edition , USA 1985, páginas 1-28, 31-42, 69-81, 129-263.
25. Willard Hobart H, Instrumental Methods of Analysis, Editorial Wadsworth, Inc. USA Seventh Edition 1988, páginas 95-113, 219-279.
26. Ximenez Herraiz Luis, Espectroscopía de Absorción Atómica, Publicaciones Analíticas, España 1980, páginas 7-369.

IX. APENDICE

IX. APENDICE

9.1 CERTIFICADOS DE DESEMPEÑO PROFESIONAL ENTRE 1987 - 1999

Se adjunta fotocopias de los principales certificados .

CERTIFICATE



We certify that

LUZ GUADALUPE BLANCAS PALACIOS

Has participated in the Fifth Rio Symposium
October 4-10 th, 1998 Cancun, Mexico
in the Course


QUALITY ASSURANCE AND ACREDITATION OF
LABORATORIES

192

F I F T H

OCTOBER-1998-CANCUN-MEXICO.


Dra. Liliana Saldivar
Organizing Committee


Dipl. Chem. Omar Jimenez
Organizing Committee


Dr. Bernhard Welz
Organizing Committee



3434/98

CERTIFICADO

Se confiere el presente certificado a:

Luz Blancas Palacios

por su participación en el curso interno:

*“Herramientas de Calidad y Control
Estadístico de Procesos”*

Realizado del 11 de diciembre de 1997 al 12 de febrero de 1998.


Marcos Málaga Cruz
Gerente Nacional de Calidad


Angel Vizurraga Silva
Expositor


Manuel Zúñiga Espejo
Expositor

XRAL

XRAL Laboratories
A Division of SGS Canada Inc.

1685 Leslie Street
Don Mills, Ontario
Canada M3B 3J4
Telephone (416) 445-5755
Fax (416) 445-4152

Jean Opdebeeck
SGS del Peru
Avenida Republica de Panama 3050
P.O. Box 27-0125
Lima, Peru

Dear Jean,

XRAL would like to invite your lab analysts Luz Blancas and Liz Wuzen to attend a training seminar on ICP operation to be held the week of December 14, 1997. Can you please make arrangements for them to attend as part of our SGS intercompany training program.

Thank you



Paul E. Burgener
Operations Manager

C Semana de la ALIDAD 97

“En el Perú, sí se puede”


EL COMITE DE GESTION DE LA CALIDAD certifica que

LUZ BLANCAS

*ha participado en la Semana de la Calidad
realizada del 29 de Setiembre al 3 de Octubre de 1997*

Lima, Octubre de 1997




Ing. Wilfredo Giraldo Mejía
Secretario Técnico


Dr. Luis Tenorio Puentes
Coordinador

CERTIFICADO

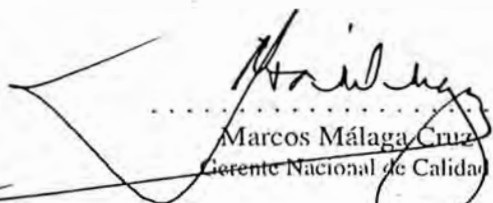
Se confiere el presente certificado a:

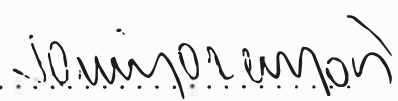
Luz Blancas Palacios

por su participación en el curso interno:

"ISO 9000"

*Realizado para SGS DEL PERU S.A.,
el 20 de agosto de 1997.*


.....
Marcos Málaga Cruz
Gerente Nacional de Calidad


Jaime Moreno
Expositor



UNIVERSIDAD PERUANA GAYETANO HEREDIA
FACULTAD DE CIENCIAS Y FILOSOFIA



Se certifica que

Luz Blancas

ha asistido a los seminarios

**“Técnicas de Espectroscopía Atómica” y
“Agua de Alta Pureza”**

organizados por los *Laboratorios de Investigación y Desarrollo de
Ciencia y Tecnología de la Facultad de Ciencias y Filosofía, y
Científica Andina S.A.,*

realizados del 24 al 25 de Octubre de 1996.

Abraham Vaisberg
Presidente del Directorio
Laboratorios de Investigación y
Desarrollo de Ciencia y Tecnología

**CIENTIFICA
ANDINA S.A.**

Lima, 25 de Octubre de 1996

CAME

ESCUELA DE
DIRECCION
INTERMEDIA



LA ESCUELA DE DIRECCION INTERMEDIA CAME

CERTIFICA QUE

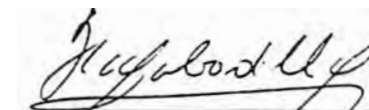
Luz Blancas Palacios

Ha participado en el Programa de Administración Básica I (PAB-I), desarrollado entre el 15 de Agosto y el 05 de Diciembre de 1995.

Lima, Diciembre de 1995



DIRECTOR ACADEMICO

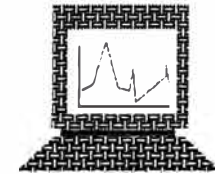


DIRECTOR GENERAL



UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

Facultad de Ciencias



Primer Ciclo de Conferencias de "Métodos
Computarizados de Análisis Químicos"

CERTIFICADO

OTORGADO A LA SEÑORA: *Quím. Luz Blancas de Mendoza*
POR EXPONER LA CONFERENCIA: "ESPECTROMETRIA DE ABSORCION ATOMICA -
APLICACIONES", DENTRO DEL DESARROLLO DEL: PRIMER CICLO DE CONFERENCIAS
DE: "METODOS COMPUTARIZADOS DE ANALISIS QUIMICOS", EL 9 DE MAYO DE 1996,
EN LA FACULTAD DE CIENCIAS DE LA UNI, CON UNA DURACION DE 3 HORAS.



Lima, julio 1996

H. G. Valqui
HOLGER G. VALQUI
Decano



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO
FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA



CERTIFICAN:

Que **ING. BLANCAS DE MENDOZA LUZ**

*Ha participado en el Primer Seminario "Control de Calidad por Absorción Atómica. Extracción de Oro y Plata y Procesos en Plantas Industriales" realizado del 03 al 07 de Abril de 1995, en su calidad de **PONENTE***

Callao, 07 de Abril de 1995.





SOCIEDAD QUIMICA DEL PERU

CERTIFICADO

Que se Otorga a: LUZ BLANCAS DE MENDOZA

por su asistencia al Curso: - SEMINARIO: "Espectroscopia IR y sus Aplicaciones"

Organizado por la Sociedad Química del Perú.

Alejo Flores B

Profesor del Curso



Lima, 17 de Marzo de 1995

Dr. J. P. ...

Presidente

ATI ORION

ABIOX S.A.

CERTIFICADO

Otorgado a : **Dra. LUZ BLANCAS**

Por su Participación en el CURSO DE ACTUALIZACION :


"METODOS INSTRUMENTALES : POTENCIOMETRIA, ION SELECTIVO Y KARL FISHER"

Realizado el 22, 23 y 24 de Febrero, en las Instalaciones de ABIOX S.A.

(Las Margaritas Nº 167 - D - Urb. San Eugenio - Lince).

Lima, 24 de Febrero de 1995


Lic. CHELVO RADA
Asesor Técnico
ATI-ORION


Dra. GABRIELA SILVA
Gerente General
ABIOX S.A.



MINISTERIO DE SALUD


- Instituto Nacional de Salud Ocupacional -
- Organización Panamericana de la Salud -

CERTIFICADO

Otorgado a : LUZ BLANCAS PALACIOS

Por su participación como : PARTICIPANTE

En el Curso de "Higiene y Seguridad en Laboratorios" Desarrollado del 18
al 22 de Abril del Pte. con una duración de 40 horas.


DR. PATRICIO BEVILA RIVAS
REPRESENTANTE EN PERU (ai.)
OPS/OMS

MINISTERIO DE SALUD
Instituto de Salud Ocupacional

Dr. Rolando Medina Chvez
DIRECTOR TECNICO

Lima, Abril de 1994

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATOLICA DEL PERU



El Jefe del Departamento de Ciencias

Certifica que don (ña):

LUZ BLANCAS PALACIOS

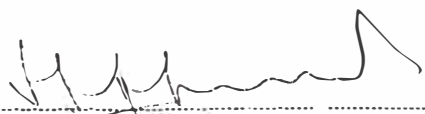
ha asistido al Curso de Actualización en Química

"ANALISIS INSTRUMENTAL"

organizado por la Sección Química de la PUCP durante los días 16 al 20 de Mayo de 1994 , con una duración de treinta horas.

Se le expide el presente certificado para los fines y usos a que hubiere lugar.

Lima, Mayo 20 de 1994



Jefe del Departamento



Expositor




V CONGRESO LATINOAMERICANO
DE CROMATOGRAFIA

Se otorga el presente

certificado a Luz Blancas
por su participación como ASISTENTE
en el V Congreso Latinoamericano de Cromatografía realizado en Concepción - Chile, del 11
al 15 de Enero de 1994

Concepción, 15 de Enero de 1994


Dr. Fernando Lanças
Coordinador
Comité Permanente
COLACRO


Dr. Dietrich von Baer
Coordinador
Comité Organizador
COLACRO V



SOCIEDAD QUIMICA DEL PERU

CERTIFICADO

Que se Otorga a: Ing. Luz Blancas - Expositor

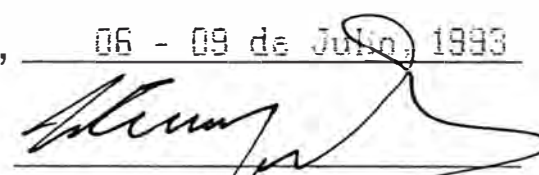
por su asistencia al Curso: "ABSORCION ATOMICA"

Organizado por la Sociedad Química del Perú.



Profesor del Curso



Lima, 06 - 09 de Julio, 1993


Presidente



SOCIEDAD QUIMICA DEL PERU
INSTITUCION CIENTIFICA FUNDADA EN 1933

Av. Nicolás de Araníbar 696 - Santa Beatriz

Apartado 891 - Lima 100

Lima, 09 de Julio de 1993

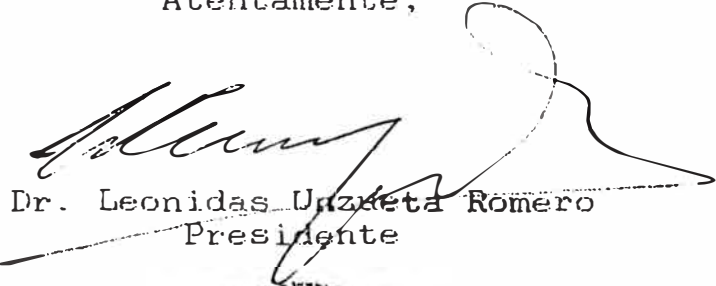
Señorita Ing.
Luz Blancas
SGS. DEL PERU S.A.
Presente

Es particularmente grato dirigirme a usted, a nombre de la Sociedad Química del Perú que represento, para expresarle nuestro reconocimiento por su valiosa colaboración al dictado del curso "ABSORCION ATOMICA", organizado por la Comisión de Actuaciones Científicas que preside la Ing. Olga Lock de Ugaz.

Su destacada actuación contribuyó notablemente al éxito del curso. La claridad de su exposición y la profundidad con la que abordó el tema que le fue asignado constituyen hitos que fueron marcando huella indeleble en el desarrollo del curso.

Al reiterarle nuestro agradecimiento, hago propicia la ocasión para expresarle nuestra felicitación por la forma brillante como culminó su misión al mismo tiempo que dejó constancia de los sentimientos de mi consideración más distinguida.

Atentamente,


Dr. Leonidas Urzeta Romero
Presidente



01/07/93 10:49

☎ 51 14 378066

UNIVERSIDAD LIMA

☐ 001



Monterrico, 05 de enero de 1993

Señor
 Ing. Danilo Rodríguez
 Gerente del Laboratorio de
 la SGS del Perú
Presente.

De mi consideración:

Me es grato saludarle y expresarle mi agradecimiento por vuestra gentileza en apoyar el ciclo de conferencias organizado - por la Facultad de Ingeniería Industrial de ésta Casa de Estudios, sobre Aseguramiento de la Calidad. En particular agradeceré se sirva extender mis felicitaciones a la Sra. Ingeniera Luz Blancas de Mendoza por su brillante exposición sobre: Aseguramiento de la Calidad en los Laboratorios de la S.G.S.

Esperando contar nuevamente con vuestro valioso apoyo, quedo de Ud.

Atentamente,



Ing. Danilo Chumbiray Quilichi
 Decano
 Fac. de Ingeniería Industrial

MCHQ/ngj.



**EL CENTRO PANAMERICANO DE INGENIERIA SANTARIA
Y EL COLEGIO PROFESIONAL DE QUIMICOS DEL PERU**



Otorgan el presente:

DIPLOMA

a Srta. Luz Blancas Palacios

como constancia de haber participado en el curso **ANALISIS DE PESTICIDAS CLORADOS EN AGUAS Y MUESTRAS AMBIENTALES**, que se realizó del 19 al 23 de Octubre de 1992, con 40 horas de trabajo teórico práctico.

23 de Octubre de 1992

SOCIEDAD QUIMICA DEL PERU
INSTITUCION CIENTIFICA FUNDADA EN 1933
Av. Nicolás de Aránibar 696 - Santa Beatriz
Apartado 891 - Lima 100

Lima, 15 de Setiembre de 1992

Señorita Ing.
Luz Blancas
Presente

Me es particularmente grato dirigirme a usted, para expresarle a nombre de la Sociedad Química del Perú y en el mio en particular nuestro profundo agradecimiento por la valiosa colaboración en la División de Química Analítica de nuestra institución, al haberle ofrecido la Conferencia "ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION ATOMICA, FUNDAMENTOS Y APLICACIONES.

La forma brillante en que llevó a cabo su exposición no hizo sino justificar con creces su selección para hacerse cargo del tema, lo que motiva mi más calurosa felicitación.

Al reiterarle nuestro agradecimiento, le saluda.

Muy cordialmente,


Rovéro



SECOND RIO SYMPOSIUM
ON ATOMIC ABSORPTION
SPECTROMETRY

CERTIFICATE

We certify that Luz Blancas Palacios
attended the Course on the **Determinacion of Trace and Ultratrace
Levels of Elements**, with the duration of 7 1/2 hours by the occasion of
the SECOND RIO SYMPOSIUM ON ATOMIC ABSORPTION
SPECTROMETRY

Rio de Janeiro, June 21-28, 1992

Adilson José Curtius
Symposium Organizer



SECOND RIO SYMPOSIUM
ON ATOMIC ABSORPTION
SPECTROMETRY

CERTIFICATE

We certify that Luz Blancas Palacios
attended the Course on the **Basics of Cation and Anion
Determinations by Spectroscopic Methods**, with the duration of 3
hours by the occasion of the SECOND RIO SYMPOSIUM ON ATOMIC
ABSORPTION SPECTROMETRY

Rio de Janeiro, June 21-28, 1992

Adilson José Curtius
Symposium Organizer



FUNDECONSA
FUNDACION DE CONCENTRADOS S. A.

CERTIFICADO DE TRABAJO

Por medio del presente documento dejamos constancia que la Srta. ING. LUZ BLANCAS PALACIOS, identificada con Libreta Electoral No. 07095358, ha laborado en nuestra Empresa desde el 26 de Mayo de 1986 hasta el 15 de Enero de 1987, desempeñando el cargo de INGENIERO QUIMICO-LABORATORISTA; habiéndose retirado por su propia voluntad.

Asímismo hacemos saber que durante el tiempo que la Srta. LUZ BLANCAS prestó sus servicios demostró honradez, dedicación y gran responsabilidad.

Se extiende el presente a solicitud de la interesada y para los fines que estime convenientes.

Miraflores, 16 de Enero de 1987

rnd.



FUNDICION DE METALES
SOL DEL PERU S.A.
 NON FERROUS ALLOYS MANUFACTURER

C E R T I F I C A D O

POR MEDIO DEL PRESENTE CERTIFICAMOS QUE LA SRTA. LUZ BLANCAS PALACIOS HA TRABAJADO EN NUESTRA EMPRESA COMO ASISTENTE DE LABORATORIO DESDE EL 03 DE FEBRERO DE 1988 HASTA EL 04 DE NOVIEMBRE DE 1988.

DURANTE SU PERMANENCIA DEMOSTRO EFICIENCIA Y RESPONSABILIDAD EN EL DESEMPEÑO DE LAS LABORES QUE SE LE ENCOMENDARON, HABIENDOSE RETIRADO POR SU PROPIA VOLUNTAD.

SE EXPIDE EL PRESENTE CERTIFICADO A SOLICITUD DE LA INTERESADA Y PARA LOS FINES QUE CREA CONVENIENTE.

LIMA, NOVIEMBRE 08 DE 1988

FUNDICION DE METALES SOL DEL PERU S.A.

**SGS****Société Générale de Surveillance S.A. GINEBRA SUIZA**
Sucursal Perú

Batalla de Sangrar 273
Teléfono: 457070
Télex: 21682 SGS SUC
Faximile: 450341
Casilla Postal: 18-1578
Lima 18 - Perú

Vs. Ref.

Ns. Ref.:

CERTIFICADO DE TRABAJO

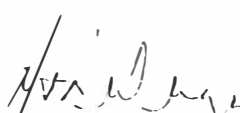
A QUIEN CORRESPONDA:

La señorita LUZ GUADALUPE BLANCAS PALACIOS trabajó en esta Empresa suiza, S.G.S. SUCURSAL DEL PERU, S.A., desempeñándose como ANALISTA en nuestro LABORATORIO desde el 18 de noviembre de 1988 hasta esta fecha.

Durante el tiempo que la señorita BLANCAS laboró con nosotros, demostró amplio sentido de responsabilidad y honradez así como absoluta dedicación y lealtad a la Empresa.

Se expide el presente certificado a solicitud de la interesada y para los fines que convengan.

Miraflores, 22 de enero de 1990



Marcos MALAGA CRUZ
Gerente de Personal



CONSTANCIA

A QUIEN CORRESPONDA:

Se deja constancia por medio del presente documento, que la señora **LUZ GUADALUPE BLANCAS PALACIOS**, trabaja en esta empresa suiza **SGS DEL PERU S. A.**, como **SUPERVISORA DEL LABORATORIO INSTRUMENTAL INORGANICA Y MINERALES**, desde Enero de 1990 a la fecha.

La señora Blancas se ha desempeñado durante este período en los siguientes cargos:

Enero – Diciembre 1990 Analista
Enero – Diciembre 1991 Asistente Laboratorio Instrumental
Enero 92 – Setiembre 1995 Supervisor Laboratorio Instrumental
Octubre 95 a la fecha cargo actual

Demostrando amplio sentido de responsabilidad, honradez, absoluta dedicación, lealtad a la empresa y capacidad profesional durante el ejercicio de sus funciones

Se expide la presente constancia a solicitud del interesado para los fines que convenga.

San Isidro, Febrero , 1998



MARCOS MALAGA CRUZ
GERENTE

SV

9.2 CALCULOS

Las siguientes fórmulas se usan indistintamente tanto para espectroscopía de absorción atómica como emisión.

Líquidos $\text{Elemento (mg/l)} = C * F$

Sólidos $\text{Elemento (ug / g)} = \frac{C * V * F}{W}$

Donde:

C = Concentración del elemento en la solución de la muestra (mg/l)

V = Volumen de la solución muestra original (ml)

W = Peso de la muestra (g)

$$F = \text{Factor de dilución} = \frac{\text{Volumen de la solución muestra diluida}}{\text{Volumen de la alícuota tomada para dilución}}$$

9.3 FACTORES DE CONVERSION

De	A	Multiplicar Por	De	A	Multiplicar por
mg %	ug% mEq/l mg/l	1000 (10/eq wt) 10	wt%	g/l oz/gal oz/ton* fine ppm mg/l	10 ρ 1.335 ρ 326.7 10 10000 10000 ρ
ug%	mg% mEq/l mg/l	0,001 (0,01/eq wt) 0,01	ppm	g/l oz/gal oz/ton* fine mg/l wt% molar	0.001 ρ 0.0001335 ρ 0.03267 0.001 ρ 0.0001 (ρ /1000xwt atómico)
mEq/l	mg% pg% mg/l	0,1 x eq wt 100 x eq wt eq wt	mg/l	mg% ug% mEq/l g/l ppm wt% oz/gal oz/ton* fine molar	0.1 100 (1/ep wt) 0.001 (1/ρ) (1/10000 ρ) 0.001335 0.03267 ρ 1000/ρ (1/1000xwt atómico)
g/l	oz/gal mg/l wt%	0,1335 1000 0,1			
oz/gal	g/l mg/l wt%	7,491 7491 (0,7491 ρ)			
oz/ton*	ppm wt% fine	30,61 0,003061 0,03061			

*troy oz / lon ton, eq wt = peso atómico / valencia, ρ=Densidad ó gravedad especifica de solución

9.4 NORMAS ISO 9000

Son un paquete de Normas para la Gestión (Administración) de la Calidad y el Aseguramiento de la Calidad, publicadas por primera vez en 1987 por ISO (International Organization for Standardization), y revisadas en 1994. Los requisitos de esta serie de normas son generales y pueden ser aplicadas a cualquier organización, y algo muy importante es que los criterios de estas normas no están en conflicto con ningún otro estándar de calidad. En la Tabla 9.1 se presenta la organización de las Normas en su conjunto.

Tabla 9.1 ORGANIZACIÓN DE LAS NORMAS

ISO 8402: 94 (Vocabulario)		
Normas de Directrices	Normas de Gestión o Administración	Normas de Sistemas de Aseguramiento de la Calidad
ISO 9000-1 Selección y Uso	ISO 9004-1 Líneas Directrices	ISO 9001 Diseño, desarrollo, producción, instalación y servicios
ISO 9000-2 Aplicación de normas de Aseguramiento	ISO 9004-2 Líneas Directrices para servicios	ISO 9002 Producción e instalación
ISO 9000-3 Aplicación de Software	ISO 9004-3 Líneas Directrices para procesos continuos	ISO 9003 Inspección y Ensayos Finales
	ISO 9004-4 Líneas Directrices sobre la mejora de la Calidad	
Ayudan a diseñar el sistema internamente y a escoger un modelo.		Modelos para sistemas de diferente rigidez para presentarlos en situaciones contractuales o no-contractuales

Adoptar un sistema de Aseguramiento de la Calidad de acuerdo a ISO 9000, permitirá: tener un marco adecuado para una gestión efectiva, optimizando la estructura organizativa de la empresa, definiendo claramente las responsabilidades, mejorando las comunicaciones y por tanto mejorando la relación con los Clientes; tener un medio para poder mejorar el control de la calidad, a través de un sistema formal y consistente; incrementar nuestra rentabilidad, disminuyendo los errores y trabajos repetitivos, mejorando la utilización del tiempo y los recursos; y una ventaja en el marketing de la empresa.

Existe algo común en todas las empresas, la gente trata de hacer siempre un buen trabajo, pero se le opone un mal sistema, por tanto la causa raíz del problema es el sistema y no la gente, y es responsabilidad de la administración el poder implementar un sistema adecuado a sus objetivos específicos.

En la Tabla 9.2 se presentará los requisitos específicos de las Normas de sistemas de Aseguramiento de la Calidad: ISO 9001, 9002 Y 9003. La que corresponde a un Laboratorio de Servicio es 9002, es la norma más común para fabricantes y se aplica cuando hay un diseño o especificaciones establecidas, las cuales constituyen los requerimientos especificados del producto. También demuestra que el proveedor puede continuar fabricando el producto o servicio de acuerdo a lo establecido.

Tabla 9.2 REQUISITOS ESPECIFICOS DE LAS NORMAS DE SISTEMAS DE ASEGURAMIENTO DE LA CALIDAD: ISO 9001, 9002, 9003

ISO 9001	CLAUSULAS	ISO 9002	ISO 9003
4.1	Responsabilidades de la Dirección	4.1	4.1
4.2	Sistema de la Calidad	4.2	4.2
4.3	Revisión del Contrato	4.3	4.3
4.4	Control de Diseño	--	--
4.5	Control de la Documentación y de los Datos	4.5	4.5
4.6	Compras	4.6	--
4.7	Control de los productos Suministrados por el Cliente	4.7	4.7
4.8	Identificación y trazabilidad del Producto	4.8	4.8
4.9	Control de los Procesos	4.9	--
4.10	Inspección y Ensayo	4.10	4.10
4.11	Control de los Equipos de Inspección, Medición y Ensayo	4.11	4.11
4.12	Estado de Inspección y Ensayo	4.12	4.12
4.13	Control de Productos No conformes	4.13	4.13
4.14	Acciones Correctivas y Preventivas	4.14	4.14
4.15	Manipulación, almacenamiento, Embalaje, Conservación y Entrega	4.15	4.15
4.16	Control de los Registros de la Calidad	4.16	4.16
4.17	Auditorías Internas de la Calidad	4.17	4.17
4.18	Capacitación	4.18	4.18
4.19	Servicio Posventa	4.19	--
4.20	Técnicas Estadísticas	4.20	4.20