



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

TESIS

OPTIMIZACIÓN Y VALIDACIÓN DE LA DETERMINACIÓN
DE AZUFRE TOTAL EN JALES MINEROS POR
COMBUSTIÓN Y DETECCIÓN INFRARROJA

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUIMICO

PRESENTA

CARLOS ISAÍ PIÑA CONTRERAS

Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2017





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: Irma Cruz Gavilán García**

VOCAL: **Profesor: Marcos Francisco Villanueva Hernández**

SECRETARIO: **Profesor: Norma Ruth López Santiago**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Silvia Citlalli Gama González**

2° SUPLENTE: **Profesor: Víctor Hugo Lemus Neri**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**LABORATORIO DE BIOGEOQUÍMICA AMBIENTAL, FACULTAD DE QUÍMICA,
UNAM**

ASESOR DEL TEMA:

NORMA RUTH LÓPEZ SANTIAGO

SUSTENTANTE:

CARLOS ISAÍ PIÑA CONTRERAS

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el financiamiento otorgado a través del proyecto No. 255309 “Análisis de Elementos Potencialmente Tóxicos en Matrices Ambientales, con Reconocimiento Legal”.

Contenido

Listado de Cuadros.....	vi
Listado de Figuras	viii
Resumen	ix
Introducción.....	x
Objetivo general	xii
Objetivos particulares	xii
I. Marco teórico.....	1
1. Impacto ambiental del drenaje ácido.....	1
1.1. Drenaje ácido y su impacto ambiental	1
1.2. Regulación en México	5
2. Técnicas y métodos analíticos para la determinación azufre total	7
2.1. Técnicas de determinación de azufre total.....	7
2.2. Determinación de azufre por combustión y detección infrarroja.....	9
3. Validación de métodos analíticos	14
3.1. Validación general.....	14
3.2. Pruebas de desempeño en la determinación de azufre por combustión y detección infrarroja.....	15
II. Parte experimental	17
4. Reactivos, materiales y equipos.....	17
4.1. Reactivos.....	17

4.2.	Materiales, accesorios y consumibles de equipos	17
4.3.	Equipos	18
4.4.	Preparación de estándares y muestras	18
5.	Desarrollo experimental	19
5.1.	Determinación de azufre total en el horno de inducción con detección infrarroja.....	19
5.2.	Optimización de la cantidad del catalizador de combustión	21
5.3.	Validación del método analítico	22
5.3.1.	Sistema.....	22
5.3.2.	Incertidumbre	26
5.3.3.	Confirmación en matriz	28
5.4.	Control de calidad.....	29
5.5.	Aplicación a muestras ambientales.....	29
III.	Análisis de resultados y discusión.....	31
6.	Optimización de la cantidad del catalizador de combustión.....	32
7.	Validación del método analítico.....	34
7.1.	Sistema	34
7.1.1.	Intervalo lineal y sensibilidad analítica	34
7.1.2.	Límites de detección y cuantificación	37
7.1.3.	Precisión (repetibilidad y precisión intermedia)	39
7.1.4.	Veracidad.....	41
7.2.	Incertidumbre	42

7.3.	Documento de trazabilidad	44
7.4.	Confirmación en matriz.....	45
7.5.	Parámetros de validación	46
8.	Establecimiento del programa de control de calidad del método	47
9.	Aplicación a muestras ambientales	50
IV.	Conclusiones	53
V.	Bibliografía	54

Listado de Cuadros

Tabla 1. Principales minerales asociados a la generación de DAM.....	3
Tabla 2. Técnicas frecuentes para determinar azufre.....	8
Tabla 3. Kp para la formación de SO ₃	10
Tabla 5. Ventajas y desventajas del horno de inducción con detección IR frente a otras técnicas para determinar azufre total	13
Tabla 5. Relación entre la concentración nominal (% S) y la masa de azufre certificada (g)	18
Tabla 6. Relación entre la concentración nominal (% S) y la masa de azufre certificada (g)	19
Tabla 7. Masa de OREAS 465 y BBOT empleados para la confirmación en matriz	28
Tabla 8. Comparativo de parámetros entre curvas obtenidas empleando distinta cantidad de catalizador de combustión.....	32
Tabla 9. ANOVA de un factor entre los resultados de recobro al analizar ~0.25 g del estándar con contenido de azufre (% p/p) de 3.24 por triplicado	33
Tabla 10. Ensayo de jal a distinta cantidad de catalizador	33
Tabla 11. Estadística de regresión	35
Tabla 12. Límites de detección (LDD) y cuantificación (LDC) obtenidos con el análisis del estándar de 0.66 % azufre	38
Tabla 13. Evaluación de precisión (Repetibilidad y precisión intermedia) como DER y DERPI	40
Tabla 14. Evaluación de la veracidad como recobro del análisis de ~0.25 g del estándar de 2.25 % azufre	41
Tabla 15 Informe de estimación de incertidumbre de medida empleando	43

Tabla 16. Masa de azufre correspondiente a la matriz (OREAS 465) y al azufre adicionado (BBOT).....	45
Tabla 17. Masa a pesar de muestra según la concentración de azufre esperada	46
Tabla 18. Parámetros de validación obtenidos con criterios de aceptación	48
Tabla 19. Programa de control de calidad establecido para el método.....	49
Tabla 20. Resultados de la aplicación del método al primer lote de muestras jal	51

Listado de Figuras

Figura 1. Drenaje ácido en presa de jales	1
Figura 2. Efectos del DAM al ecosistema	4
Figura 3. Espectro IR del SO ₂	11
Figura 4. Horno de inducción eléctrico	12
Figura 5. Acoplamiento del horno de inducción y el detector IR. Flujo de SO ₂ en rojo.....	13
Figura 6. Procedimiento de la determinación de azufre total en jales mineros	20
Figura 7. Estudio para optimizar la cantidad de catalizador de combustión.....	21
Figura 8. Diagrama causa-efecto para evaluar la incertidumbre en la medición de S _{total} (% p/p) por combustión y detección infrarroja.....	28
Figura 9. Curva de calibración promedio	34
Figura 10. Gráfico de residuales para la evaluación de la linealidad	35
Figura 11. Carta control de R ² con cinturones de confianza 2s y 3s	36
Figura 12. Carta control del MRC de 3.24 % con intervalos del 2% y 3% respecto al valor certificado.....	37
Figura 13. Carta control del blanco con intervalos de con intervalos del 2s y 3s respecto al valor promedio	39
Figura 14. Carta control del MRC de 2.25 % con cinturones de confianza 5% y 10%	42
Figura 15. Documento de trazabilidad	44
Figura 16. Curva Masa azufre recuperada vs Masa azufre adicionada	46
Figura 17. Curva de calibración obtenida en la aplicación del método	51

Resumen

En este trabajo se optimizó y validó una metodología que permite llevar a cabo la determinación de azufre total en matrices ambientales sólidas (jales) por combustión y detección infrarroja. Los parámetros de desempeño evaluados cumplieron con los criterios de aceptación establecidos y así se demostró de manera objetiva que el método satisface los requisitos especificados y es adecuado para su propósito.

La prueba de confirmación en matriz indicó que no existe un efecto significativo de la matriz en el análisis de muestras dentro de todo el intervalo lineal, por lo que la presencia de otros componentes en la matriz no modifica la respuesta instrumental del equipo.

A partir de la validación se estableció un programa de control de calidad para asegurar la confiabilidad del análisis rutinario; el programa consiste en el análisis periódico (cada quince muestras) de un blanco, la verificación de la calibración, una muestra duplicada, y un material de referencia certificado, si los resultados de estas muestras satisfacen los criterios de aceptación establecidos, se demuestra la confiabilidad del análisis y los resultados de las muestras ambientales se liberan de forma segura.

El método optimizado y validado permite la generación de resultados confiables en la determinación de azufre total en jales mineros.

Introducción

El sector minero produce una gran cantidad de residuos, en operaciones de minado a cielo abierto es común que se generen volúmenes superiores a diez veces por unidad de mineral procesado, estos residuos pueden contener elementos potencialmente tóxicos (EPT), como plomo, cadmio, níquel, cromo, cobre, arsénico, entre otros, y representar un alto riesgo a la población, al ambiente o a los recursos naturales (SEMARNAT, 2011).

Entre los residuos mineros que se generan se encuentran los jales, que se definen como: “Residuos sólidos generados en las operaciones primarias de separación y concentración de minerales” (SEMARNAT, 2004) y pueden provenir de:

- a. Residuos del beneficio físico (jales de la separación magnética o electrostática y jales de la concentración gravimétrica)
- b. Residuos del beneficio físico-químico (jales de flotación)
- c. Residuos del beneficio de minerales por procesos químicos o bioquímicos (jales cianurados)

La disposición final de los jales generados en las operaciones de minado generalmente consiste en almacenarlos en presas al aire libre sin ningún tipo de medida para evitar el contacto directo con el suelo (SEMARNAT, 2011).

La peligrosidad de los jales se debe a su reactividad, la cual está determinada por la oxidación de los sulfuros metálicos que contienen, principalmente disulfuro de hierro (FeS_2), cuando son expuestos al aire, agua, y acelerado por bacterias presentes naturalmente que ayudan en la ruptura de los sulfuros (Zhuang, 2009), una vez que las reacciones químicas y bioquímicas dan inicio no paran naturalmente hasta que todos los reactivos se hayan consumido, lo cual puede tardar siglos (Younger, 2000). El producto final de la oxidación es ácido sulfúrico, que si no es neutralizado por minerales con propiedades alcalinas disminuye el pH del agua presente y genera drenaje ácido de mina (DAM), éste último tiene la capacidad de disolver los EPT presentes en los jales y es así como ocurre la generación y filtración de drenaje ácido

hacia el subsuelo amenazando el manto acuífero y en consecuencia al ambiente y a la población (Yeheyis, 2010), por lo tanto, para controlar la producción de DAM en las presas de jales los factores que deben ser controlados son: el contenido de azufre, la presencia de agua, la exposición al oxígeno y la abundancia relativa de bacterias (Leduc, 2002).

La capacidad de los jales para generar DAM depende del balance entre los minerales que son potenciales generadores de ácido (sulfuros metálicos) y los minerales que son consumidores potenciales de ácido (carbonatos metálicos, hidróxidos metálicos y aluminosilicatos); para medir esta relación se han desarrollado diversos procedimientos y así determinar si los jales que contienen sulfuros metálicos son potencialmente generadores de DAM (SEMARNAT, 2004).

El procedimiento comúnmente utilizado para pronosticar la posible generación de DAM se denomina “Prueba de Balance Acido-Base”, en esta prueba se mide el potencial de acidez de los jales cuantificando los sulfuros metálicos; primero se determina el contenido de azufre total, posteriormente se determinan los sulfatos y por diferencia se obtiene la cantidad de sulfuros (SEMARNAT, 2004).

Para la determinación del azufre total (S_{total}) existen varias opciones como espectroscopia con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), sin embargo, esta técnica implica una digestión ácida previa al análisis con una mezcla de ácido nítrico (HNO_3) y ácido clorhídrico (HCl), la NOM-141-SEMARNAT-2003 sugiere como una opción efectuar la determinación del S_{total} mediante la combustión de la muestra en un ambiente rico en oxígeno para oxidar el azufre y mediante infrarrojo hacer la detección del óxido de azufre (SO_2 o SO_3) generado.

Objetivo general

Optimizar y validar la metodología para la determinación de azufre total en muestras de jales por combustión y detección infrarroja.

Objetivos particulares

- Optimizar la cantidad de catalizador de combustión indicada en la aplicación LECO 203-821-496.
- Establecer los parámetros en la metodología que permitan analizar muestras de jales que contengan azufre en un amplio intervalo de concentraciones.
- Validar el método analítico propuesto para determinar el azufre total en jales mineros.
- Determinar la incertidumbre asociada al método propuesto.
- Establecer un programa de control de calidad para el aseguramiento de la confiabilidad en los resultados obtenidos al emplear el método de manera rutinaria.
- Aplicar la metodología validada al análisis de muestras de jales para la determinación de azufre total.

I. Marco teórico

1. Impacto ambiental del drenaje ácido

1.1. Drenaje ácido y su impacto ambiental

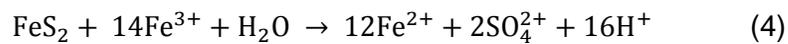
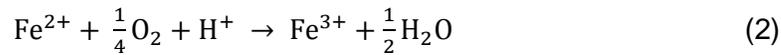
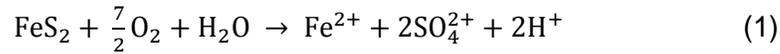
En los años setentas comenzó la preocupación sobre los posibles riesgos ambientales producidos por la actividad minera, en particular por el DAM (Gray, 1997); en la actualidad, el DAM es uno de los mayores problemas ambientales causado por los depósitos de residuos mineros que contienen sulfuros (Akcil, 2006), además, algunos efluentes generados por la industria minera contienen grandes cantidades de sustancias tóxicas, como cianuros y metales pesados, los cuales provocan serios problemas a la salud humana y tienen implicaciones ecológicas (Azapagic, 2004). Aunque cualquier depósito de residuos que contienen sulfuros es potencialmente generador de DAM, ciertos tipos de minas son más propensas que otras, hay registros de DAM donde el carbón, el cobre, el zinc, la plata y el plomo han sido minados (Gray, 1997), en la Figura 1 se muestra una presa de jales.



Figura 1. Drenaje ácido en presa de jales
(<http://www.rainharvest.co.za/2012/04/desalinating-acid-mine-water-produces-useful-by-products/>)

El DAM se produce cuando los depósitos de residuos mineros son expuestos a oxígeno y agua. La producción de DAM usualmente ocurre en depósitos ricos en

mineral de pirita (FeS_2). Las reacciones implicadas en la descomposición de la pirita en presencia de agua y oxígeno para producir ácido sulfúrico son bien conocidas (Singer, 1970):



El paso limitante en la velocidad de producción de ácido sulfúrico, según Singer (1970) es la oxidación de la pirita, posteriormente existe un ciclo de propagación entre las reacciones (2) y (4) donde el Fe^{3+} producido en la reacción (2) actúa como oxidante de la pirita en la reacción (4) y el Fe^{2+} producido en esta última puede ser usado como reductor en la reacción (2). La pirita puede permanecer en un estado inerte siempre y cuando se encuentre en condiciones anaerobias. Aunque este proceso de oxidación ocurre de manera natural, el minado puede favorecerlo al incrementar la cantidad de sulfuros expuestos (Gray, 1997), además, como el proceso está limitado por la oxidación de la pirita, la superficie de contacto disponible para la oxidación juega un papel fundamental en la velocidad de producción de ácido sulfúrico (Gothschlich, 1986).

Los principales factores que determinan la velocidad de producción de ácido sulfúrico de acuerdo con Silverman (1964) y Akcil (2006) son:

- Actividad biológica
- Energía de activación requerida para oxidar los sulfuros metálicos
- Área superficial de sulfuro metálico expuesto
- Actividad química de Fe^{3+}
- Grado de saturación en agua
- Concentración de oxígeno en la fase acuosa
- Concentración de oxígeno en la fase gaseosa

- Temperatura
- pH

Algunos de los minerales sulfuro más importantes se enlistan en la Tabla 1 (Gray, 1997).

Tabla 1. Principales minerales asociados a la generación de DAM

Mineral	Composición
Arsenopirita	FeS ₂ • FeAs
Bornita	CuFeS ₄
Calcosita	Cu ₂ S
Calcopirita	CuFeS ₂
Galena	PbS
Millerita	NiS
Molidebnita	MoS ₂
Pirita	FeS ₂
Esfalerita	ZnS

El DAM está caracterizado por un pH bajo (entre 2-4) y altas concentraciones de metales pesados, estos factores tienen un impacto principal en sistemas acuáticos de maneras numerosas e interactivas. Una vez que el drenaje ácido comienza, los metales se liberan al ambiente circundante y se ponen a disposición de los organismos biológicos.

Esto resulta en múltiples presiones, directas e indirectas, sobre los organismos que componen la estructura del ecosistema. Estos efectos pueden clasificarse de manera general como químicos, físicos, biológicos o ecológicos, sin embargo, el mayor impacto en la estructura del ecosistema es la eliminación de especies simplificando la cadena alimenticia y reduciendo significativamente la estabilidad ecológica. La Figura 2 muestra los efectos generales de la interacción del DAM con el ecosistema (Gray, 1997).

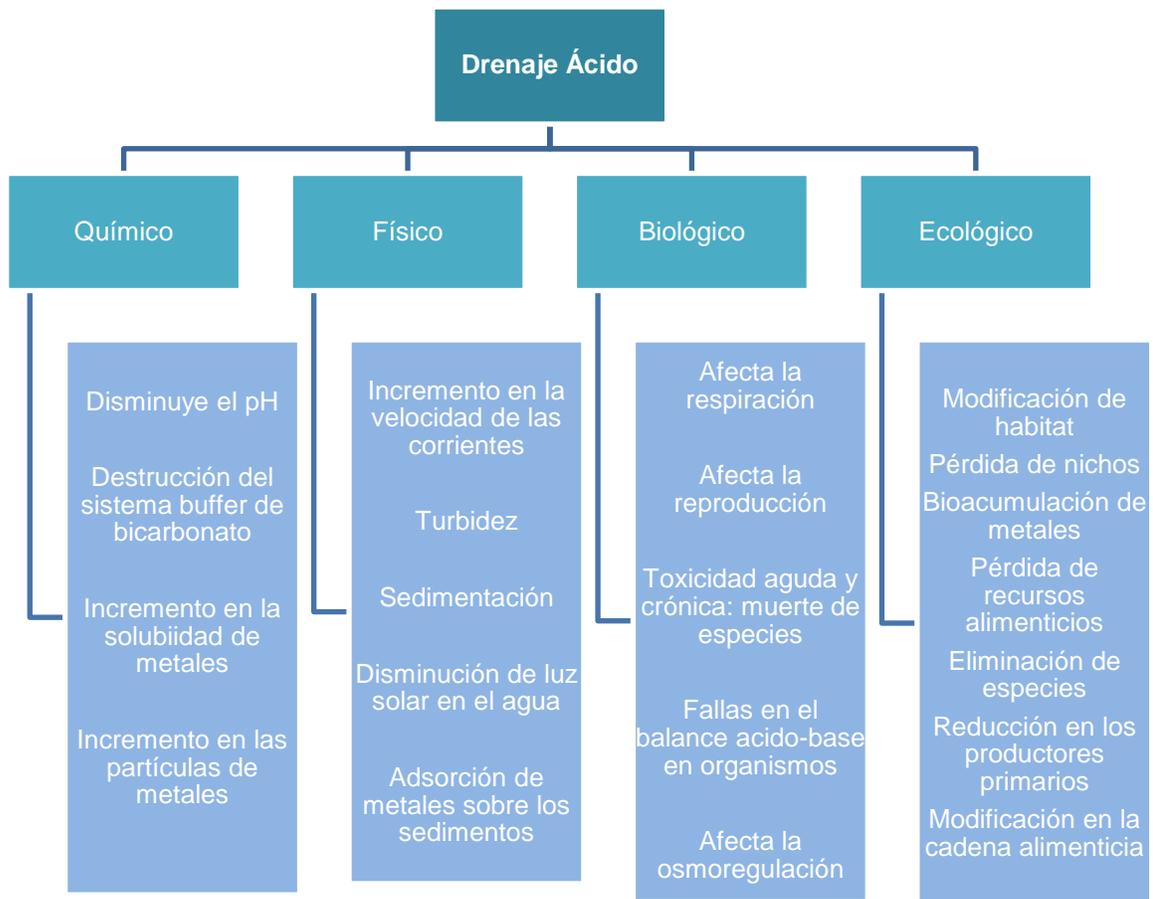


Figura 2. Efectos del DAM al ecosistema

Casos puntuales del impacto ambiental asociado al DAM, son:

- La precipitación de metales en ríos afecta la calidad del agua al recubrir la superficie de los sedimentos de las corrientes y los arroyos, destruyendo el hábitat y disminuyendo la disponibilidad de gravas limpias utilizadas para el desove; como resultado, el hábitat de peces se reduce significativamente debido a la precipitación de hidróxidos metálicos ($\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow$, etc...), (Jennings, 2008).
- Los metales acumulados debido al bajo pH del suelo causado por el DAM quedan disponibles para ser captados por las plantas. En Sudbury, Canadá, el DAM producido por el beneficio de Cu-Ni, el suelo se acidifica y aumenta la movilidad de los metales de tal manera que la concentración de Aluminio (Al)

aparece hasta 100 mg/kg; esta elevada concentración de Al se identifica como una de las principales causas de toxicidad de plantas en estos suelos (Adamo, 1996). Así, los metales entran en la cadena alimenticia de los organismos vivos locales (Dudka, 1997).

- Algunos metales fueron identificados por Taggart en 2006, después del derrame de los relaves mineros en la presa de Aznalcollar, España. Taggart realizó sus investigaciones entre cinco especies de aves en las áreas contaminadas y encontró: un mayor nivel de Zn, Pb y Cu en los huesos, mientras que el As y el Cu se concentraron en el hígado de las aves (Taggart, 2006).
- Ríos como el Tinto y el Odiel en la Península Ibérica, han sido seriamente afectados por el DAM, causado por la actividad minera del beneficio de la pirita. Como consecuencia el estuario Huelva, que desemboca en el golfo Cadiz, está altamente contaminado por metales y metaloides. Durante el periodo entre febrero de 2002 y septiembre de 2004, se estudiaron semanalmente las cantidades de metales y metaloides que arrastraban ambos ríos hacia el estuario de Huelva; al final del estudio se determinó que cada año desembocaban aproximadamente 7900 toneladas de Fe, 5800 de Al, 3500 de Zn, 1600 de Mn, y 1700 de Cu, entre otros metales y metaloides (Nieto, 2007).

1.2. Regulación en México

Un procedimiento clave para definir la disposición final de los residuos mineros y evitar la liberación de contaminantes al ambiente es la caracterización de los mismos a través de lo indicado en la *NOM-141-SEMARNAT-2003 Que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y postoperación de presas de jales.*

Para la caracterización de los jales, éstos deben ser tomados directamente del área de almacenamiento o de las pruebas metalúrgicas realizadas al inicio de la operación de la unidad minera.

Para determinar si un jal es un potencial generador de DAM la norma estipula realizar la “Prueba Modificada de Balance Ácido-Base (PM-ABA)” propuesta por Lawrence en 1997, esta prueba tiene el propósito de caracterizar la peligrosidad de los jales por su reactividad. Consiste en definir el balance entre los minerales potencialmente generadores de ácido y aquéllos potencialmente consumidores, para determinar la capacidad neutralizante neta de los constituyentes del jal se calcula el valor del potencial de neutralización neto (PNN) según la ecuación (5):

$$PNN = \frac{PN}{PA} \quad (5)$$

En donde

PN es el potencial de neutralización del jal

PA es el potencial de acidez del jal

En caso de que el valor de la relación sea menor a 1.2 se considerará generador potencial de ácido.

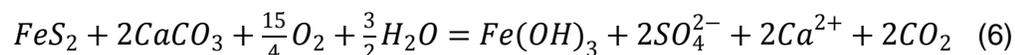
En la PM-ABA se mide el potencial de acidez de los jales a través de la cuantificación de los sulfuros metálicos como azufre total (S_{total}) menos sulfatos, dado que los sulfuros son los únicos que pueden oxidarse y generar DAM.

De forma general el procedimiento es el siguiente:

1. **Determinación del Potencial de Neutralización (PN).** Lo primero en realizarse es la medición cualitativa de carbonatos con ácido clorhídrico (reacción ácido-base), y se calcula el PN expresado como kg_{CaCO_3}/ton de jales.
2. **Determinación del Potencial de Acidez. Este proceso consiste de dos determinaciones:**
 - a. Se determina el azufre total, la NOM-141-SEMARNAT-2003, recomienda que sea siguiendo la NMX-B-400-1970 o mediante la combustión del S en un ambiente rico en oxígeno, con la detección del dióxido de azufre por IR u otra técnica (ver apartado 2).
 - b. Se determina el azufre que está en forma de sulfatos. Se realiza la extracción de los sulfatos de acuerdo a lo señalado en el punto 7.1.1

de la NMX-B-021-1982 y se cuantifican los sulfatos por el método turbidimétrico EPA-9038.

Finalmente se calcula el Potencial de Acidez como la diferencia entre el azufre total (S_{total}) y el azufre como sulfatos ($S_{SO_4^{2-}}$) y se multiplica por 31.25; valor que se obtiene de la siguiente reacción de neutralización de los sulfuros según Skoulsen (2002).



De acuerdo a la estequiometría de esta reacción, 1 ton de jales que contienen 10 kg de S (1%) requiere 31.25 kg de $CaCO_3$ para no producir acidez; por lo anterior el Potencial de Acidez (PA) expresado en kg requeridos de $CaCO_3$ /ton de jales se calcula utilizando la siguiente fórmula:

$$PA = \%S^{2-} * 31.25 \quad (7)$$

$$\%S^{2-} = \% S_{total} - S_{sulfatos} \quad (8)$$

2. Técnicas y métodos analíticos para la determinación azufre total

2.1. Técnicas de determinación de azufre total

Existen varias metodologías para la determinación del contenido de azufre total, sin embargo, uno debe estar consciente acerca del costo, la disponibilidad de equipos, la facilidad, exactitud y precisión de cada metodología. Entre las técnicas que se pueden emplear están: gravimetría; valoración; turbidimetría; espectrofotometría; electroquímicas como amperometría, columbimetria, voltamperometría y sensores de azufre; técnicas isotópicas; cromatografía de gases; fluorescencia de Rayos-X; combustión con detección infrarroja (IR); espectrometría de masas; espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES) y quimiluminiscencia (Sayi, 2003).

Para la selección de la técnica la preparación de la muestra juega un papel muy importante, debido a la forma en que el azufre debe encontrarse para la determinación de forma precisa y exacta que cada técnica requiere.

La mayoría de las muestras sólidas se disuelven previamente con ácido nítrico (HNO_3) o mezclas de $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ para convertir todas las formas de azufre en sulfatos solubles. Los materiales refractarios, algunos minerales y el carbón necesitan un tratamiento previo a la disolución debido a que contienen sulfatos insolubles, el tratamiento consiste en fundir la muestra en una atmósfera de oxígeno asistida por fundentes como carbonato de sodio (Na_2CO_3), carbonato de potasio (K_2CO_3), peróxido de sodio (Na_2O_2) o clorato de potasio (KClO_3). Durante la fusión, los sulfatos insolubles (de Ba, Ca, Sr y Pb) se convierten en sulfatos solubles y en carbonatos metálicos insolubles. El N_2O_2 es un poderoso oxidante empleado para muestras con gran contenido de azufre, por lo tanto se debe tener cuidado de que no exista materia orgánica en la muestra. Mezclas de $\text{KClO}_3 + \text{HNO}_3$ son efectivas para disolver sulfitos metálicos (Zubkov, 1998). Después de la fusión, las muestras se disuelven en agua (H_2O) o HCl . Una alícuota de la solución obtenida se toma para la determinación de azufre total.

Existen técnicas donde la especie a cuantificar es ácido sulfhídrico (H_2S) o dióxido de azufre (SO_2), en estas técnicas la muestra sólida es directamente reducida u oxidada a altas temperaturas (≥ 1200 °C) en presencia de hidrógeno u oxígeno, respectivamente (Wauquier, 2004). El H_2S también puede ser liberado al reducir alguna disolución de sulfato con una mezcla de ácido yodhídrico (HI) y ácido hipofosforoso (H_3PO_2) (Rein, 1971).

La Tabla 2 muestra varias técnicas empleadas para cuantificar azufre total en matrices sólidas con su respectiva metodología descrita de manera breve, el tipo de muestras y la cantidad de azufre para las cuales aplica; se observa que las técnicas aplicables a jales mineros son: gravimetría, fluorescencia de rayos-X, detección IR e ICP-AES (Sayi, 2003).

Tabla 2. Técnicas frecuentes para determinar azufre

Técnica	Metodología	Naturaleza de la muestra	Cantidad de azufre y precisión	Referencia
---------	-------------	--------------------------	--------------------------------	------------

Gravimetría	Precipitar sulfatos como BaSO ₄ con BaCl ₂ . Filtrar, secar y pesar	Cualquiera	Alto contenido de azufre	(Sayi, 2003)
Turbidimetría	Precipitar sulfatos como BaSO ₄ con BaCl ₂ para formar turbidez	Vegetal Carbón Jales	1-5 mg SO ₄ ²⁻ /50mL 0.44% DER	(Tabatabai, 1970)
Espectrofotometría	Reducir S a H ₂ S, agregar p-fenilendiamina obtener espectro a 595 nm	Cerámicos	10-600 ppm 12% y 3% DER respectivamente	(Rein, 1971)
Electroquímica	Amperometría: precipitar iones sulfato con Pb(NO ₃) ₂ . Valorar el PbSO ₄ con K ₂ Cr ₂ O ₇	Compuestos orgánicos	0.01-0.001 M 0.17% DER	(Kolthoff, 1939)
Fluorescencia de Rayos-X	Molido y tamizado	Sólidos ambientales	Alta reproducibilidad	(Fabbi, 1970)
Detección IR	Oxidar S a SO ₂ , purificar y detectar con celdas IR	Metales, aleaciones, minerales, acero y cerámicos	0.05% - 100% 3-10% DER	(LECO, 2015)
ICP-AES	Digestión ácida asistida por microondas	Sólidos ambientales	0.5 ppm 3% DER	(Laban, 2000)

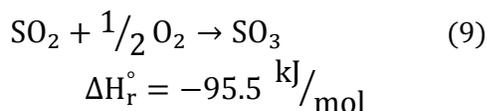
2.2. Determinación de azufre por combustión y detección infrarroja

En la mayoría de las técnicas se efectúa una digestión ácida con mezclas de HNO₃ + HCl o HClO₄ previa al análisis de la muestra, sin embargo no todas las técnicas aplican al análisis de jales mineros.

De acuerdo con Sayi (2003) la técnica más rápida y más usada es la combustión (oxidación del S presente a SO₂) con detección IR. La muestra requiere una preparación simple, solo es necesario que tenga un tamaño de partícula suficientemente pequeño para que la oxidación del S sea eficiente. Una parte de la

muestra se pesa en una nave de cerámica y se introduce al horno, después de un tiempo en el horno se introduce oxígeno para acelerar la combustión de materiales refractarios (LECO, 2015). El S se oxida a SO₂ y se detecta mediante celdas IR. La duración del análisis es entre 1 y 2 minutos (Terashima, 1978; LECO, 2015).

La técnica se fundamenta en dos principios, el primero: al combustionar la muestra en atmosfera de oxígeno, el S presente únicamente se transforma en SO₂, sin embargo, existe un equilibrio entre el SO₂ y el SO₃, reacción (9):



Es de notar que la temperatura a la cual se realiza el análisis es de suma importancia, la reacción a altas temperaturas es desfavorable para la formación de SO₃. A temperaturas mayores de los 1200 °C sólo el SO₂ es estable. La Tabla 3 muestra los valores de la constante de equilibrio para la formación del SO₃ (Wauquier, 2004).

Tabla 3. Kp para la formación de SO₃

Temperatura (°C)	900	950	1000	1100
$K_p = \frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{SO}_2} * \sqrt{P_{\text{O}_2}}}$	1.88	1.20	0.60	-0.50

El segundo principio en el cual se fundamenta la técnica es que el SO₂ absorbe energía infrarroja en longitudes de onda muy bien definidas asociadas a tres formas de vibración; estiramiento simétrico, asimétrico y de tijera, como se muestra en la Figura 3 (Faust, 1997).

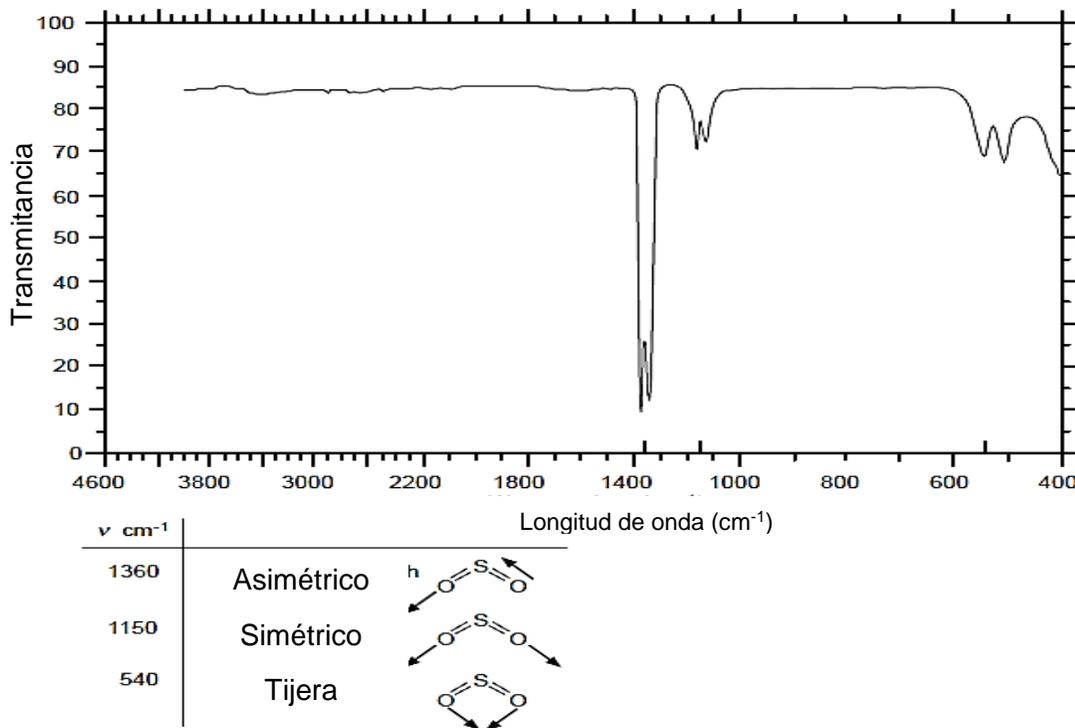


Figura 3. Espectro IR del SO_2

Modificado de *Modern Chemical Techniques: An Essential Reference for Students and Teachers* de Ben Faust (1997)

El primer principio de la técnica permite trabajar a temperaturas mayores a los 1100°C con un horno donde el calor es generado por inducción eléctrica en un medio conductor, como un material cerámico con propiedades ferromagnéticas alrededor del cual se encuentran enrolladas bobinas magnéticas; y la corriente que corre a través de las bobinas genera un campo magnético que induce una corriente en el cerámico, la resistencia de este a que la corriente fluya genera el calor. Este tipo de horno puede alcanzar temperaturas de hasta 2000°C (UUSS Patente nº 4140645, 1979; LECO, 2015).

Las ventajas de utilizar un horno de este tipo es que es limpio desde el punto de vista que no genera residuos ni contaminantes de manera directa debido a que emplea energía eléctrica, otra ventaja es que genera gran cantidad de calor de manera rápida y el control sobre éste es mucho mejor en comparación con otros tipos de hornos. La Figura 4 muestra un horno de inducción eléctrico.

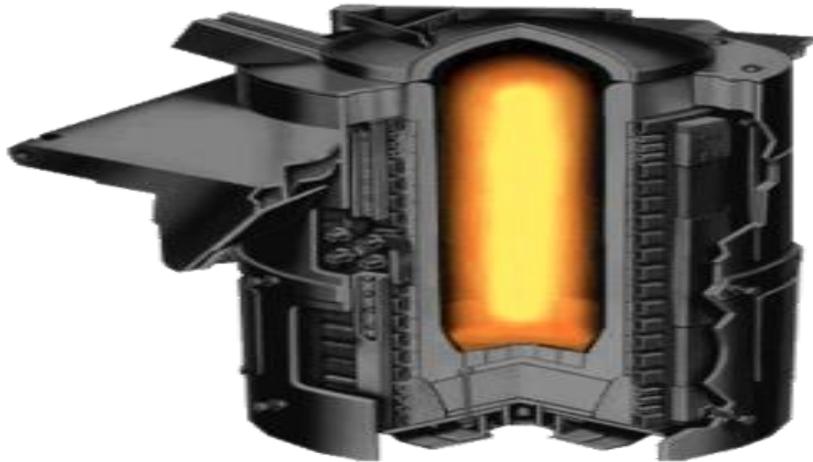


Figura 4. Horno de inducción eléctrico

(https://en.wikipedia.org/wiki/Induction_furnace)

Para asegurar la combustión completa del azufre y transformarlo a SO_2 , además de la atmósfera de oxígeno, se agrega trióxido de tungsteno (WO_3) como catalizador de combustión (LECO, 2010). El SO_2 es impulsado a través de filtros para purificarlo y posteriormente llevado al módulo de detección IR. La Figura 5 muestra un esquema de la instrumentación, la línea sólida en rojo describe el flujo del SO_2 desde el horno hasta la purga, pasando por los filtros de humedad, el filtro de partículas y la celda IR (LECO, 2015).

Hasta el momento no se han reportado interferencias o problemas al hacer la detección del SO_2 al emplear celdas IR, sin embargo, las trazas remanentes de SO_3 que se formaron y no son detectadas, es necesario hacer la determinación del azufre mediante curvas de calibración usando Materiales de Referencia Certificados (MRC's), la energía que absorbe del SO_2 es directamente proporcional a la concentración (Sayi, 2003).

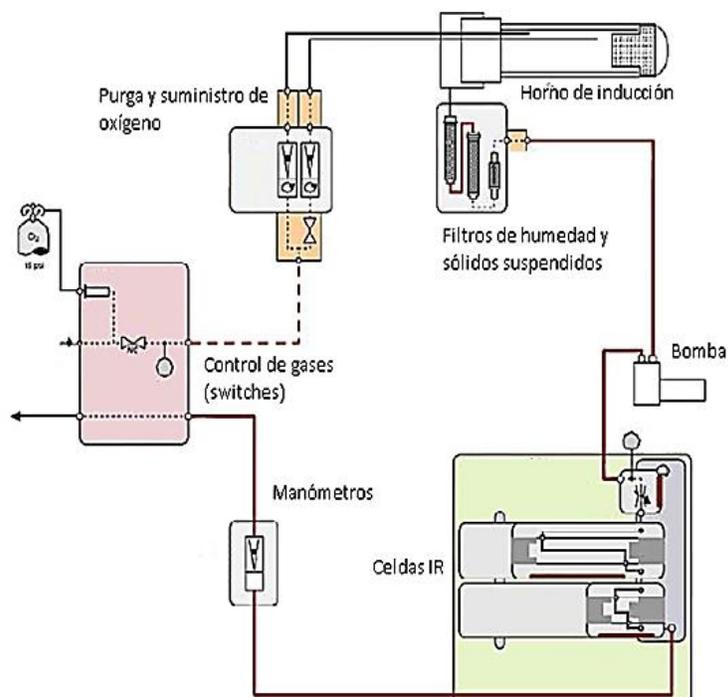


Figura 5. Acoplamiento del horno de inducción y el detector IR. Flujo de SO₂ en rojo
 Modificada de la imagen del Manual LECO S832 (2015)

La Tabla 4 muestra las ventajas y desventajas de emplear esta técnica en comparación con las otras.

Tabla 4. Ventajas y desventajas del horno de inducción con detección IR frente a otras técnicas para determinar azufre total

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> • Poca manipulación de muestra • Fácil y rápida preparación, tiempo menor a 5 minutos • Tiempo de análisis entre 1-2 minutos • Nula generación de residuos líquidos al no emplear ningún tipo de disolvente • Se necesita poca cantidad de muestra para realizar el análisis <0.5 g • Aplica para un amplio intervalo de concentraciones 	<ul style="list-style-type: none"> • Completa destrucción de la muestra • Baja disponibilidad de MRC's • No aplica para muestras con bajo contenido de S debido a su alto límite de cuantificación >500 ppm • Costosa al emplear instrumentación especializada y consumibles

Es una técnica robusta aplicable en una gran gama de matrices sólidas, tanto inorgánicas como orgánicas, dando la posibilidad de ser empleada en el sector

minero, biológico, ambiental, geológico, etc., se aplica principalmente para la determinación de azufre en el carbón, coque, cemento, suelo, aceites de combustible, jales, residuos, materiales orgánicos, entre otros (LECO, 2015).

3. Validación de métodos analíticos

3.1. Validación general

Validar un método es el proceso para definir un requisito analítico, y la confirmación de que cuenta con capacidades consistentes con las aplicaciones requeridas, para lograr esto se necesita evaluar el desempeño del método (Magnusson, 2014). Otra definición de “Validación” está registrada en ISO 17025 y el Vocabulario Internacional de Metrología:

- Verificación, donde los requisitos especificados son adecuados para un uso previsto (VIM, 2012)

Un laboratorio puede adoptar un procedimiento normalizado, sin embargo, debe confirmar su capacidad para aplicar el método mediante pruebas de desempeño. Esto implica que debe realizarse algún trabajo experimental para demostrar que el método funciona adecuadamente.

La importancia de la validación de métodos está estrechamente ligada en la relevancia que tienen los resultados de una medición en distintos aspectos de la sociedad. Millones de pruebas, mediciones, y exámenes se hacen cada día en laboratorios de todo el mundo, y los resultados obtenidos son la base de decisiones sobre qué hacer o no en una situación que involucre dicho resultado, ejemplo de esto son: liberar al mercado alimentos, medicamentos, productos de limpieza, y demás objetos comerciales, por mencionar algunos. Por esto es de suma importancia hacer una correcta medición y ser capaz de demostrar que el resultado es correcto (ISO 17025, 2005).

Para que un resultado analítico, sea “apto para su uso” implica que éste debe ser lo suficientemente fiable para que cualquier decisión basada en el, pueda ser tomada con confianza (Magnusson, 2014). Debe validarse el desempeño de un método y

estimar la incertidumbre del resultado, a un determinado nivel de confianza. La incertidumbre se debe estimar y citar de tal manera que sea ampliamente reconocida, internamente consistente y fácil de interpretar (Magnusson, 2014).

Un método debe ser validado para demostrar que sus características de desempeño son adecuadas para un uso previsto. Otras razones por las cuales se debe validar un método son:

- Métodos no regidos bajo ninguna norma nacional o internacional;
- Métodos nuevos desarrollados por el laboratorio;
- Métodos normalizados modificados en alguna de sus partes o ampliados.

3.2. Pruebas de desempeño en la determinación de azufre por combustión y detección infrarroja

Dado que el método para cuantificar azufre por combustión y detección infrarroja no es un método normalizado, la validación debe considerar el mayor número de pruebas de desempeño y ser tan amplia como sea necesaria para cumplir con los requisitos en relación con el uso dado o la aplicación.

Los siguientes parámetros de desempeño se usan para demostrar las capacidades del método, y se definen según la Eurachem (Barwick, 2011) a continuación:

- Límite de detección: menor concentración de un analito presente en una muestra que puede ser detectado usando un procedimiento de medición, con un nivel de confianza especificado.
- Límite de cuantificación: El límite más bajo del intervalo de trabajo en el cual se puede cuantificar un analito en una muestra usando un procedimiento de medición, con un nivel de confianza especificado.
- Intervalo de trabajo: Intervalo de concentraciones del analito dentro del cual los resultados de la prueba son proporcionales a la concentración de analito.

- Veracidad: Proximidad de concordancia entre el resultado de una medición y el valor verdadero.
- Precisión: Proximidad de concordancia entre los resultados de pruebas independientes obtenidos bajo condiciones estipuladas.
- Incertidumbre de la medida: parámetro asociado al resultado de una medición que caracteriza la dispersión de los valores que podrían atribuirse razonablemente al mensurando.

Es muy importante remarcar que las pruebas deben realizarse con MRC's y material calibrado que cuenten con la evidencia de la trazabilidad de las mediciones a un patrón nacional o internacional (CENAM & EMA, 2012).

II. Parte experimental

4. Reactivos, materiales y equipos

4.1. Reactivos

Oxígeno pureza 2.5

Catalizador de combustión (óxido túgstico) COMCAT de LECO®

Materiales de referencia certificados (MRC) para la calibración trazables a NIST, con concentración de azufre (% p/p) de 0.54, 1.12, 2.06, 3.24 y 4.16 de LECO®

Material de referencia certificado, trazable a NIST 2,5-Bis(5-tert-butil-2-benzoxazol-2-il) tiofeno (BBOT) de LECO® con concentración de azufre (% p/p) de 7.46

Materiales de referencia certificados de matriz jal trazables a NIST con concentración de azufre (% p/p) de 0.66 y 2.25 de LECO®

Material de referencia certificado de matriz jal OREAS 465 con concentración de azufre (% p/p) de 0.19, trazable a NIST

Agente desecante (perclorato de magnesio anhidro) marca LECO®

4.2. Materiales, accesorios y consumibles de equipos

Espátula metálica

Lanza metálica

Naves de cerámica

Tenazas metálicas

Tamices de malla 60 (250 µm)

Mortero de cerámica

Desecador

4.3. Equipos

Horno LECO S-832

Software Cornerstone®

Computadora HP

Balanza analítica Ohaus

Molino de bolas Pulverisette 6

4.4. Preparación de estándares y muestras

Estándares para calibración. Para las curvas de calibración se emplearon los MRC de 0.54, 1.12, 2.06, 3.24, y 4.16 % de azufre. De forma independiente se pesaron en las navecillas de cerámica ~0.25 g de estándar correspondiente, después se agregó el catalizador de combustión y se mezclaron con una espátula.

NOTA IMPORTANTE. El manejo de datos se llevó a cabo en función de la masa certificada de azufre debido a la operación del equipo, esta masa corresponde a la masa de azufre NETA contenida en cierta masa de estándar; en la Tabla 5 se muestra la correspondencia entre la concentración nominal y la masa certificada de azufre cuando se pesó aproximadamente 0.25 g de cada estándar.

Tabla 5. Relación entre la concentración nominal (% S) y la masa de azufre certificada (g)

Concentración de azufre nominal (% p/p)	Masa pesada (g)	Masa azufre certificada (g)
0.54	~0.25	~0.00135
1.12	~0.25	~0.00280
2.06	~0.25	~0.00516
3.24	~0.25	~0.00812
4.16	~0.25	~0.01040

MRC de jal. Para evaluar las características de desempeño del método se emplearon los MRC de jal con concentración de azufre (% p/p) de 0.66 y 2.25. De forma independiente se pesaron en las navecillas de cerámica ~0.25 g de estándar correspondiente, después se agregó el catalizador de combustión y se mezclaron con una espátula. La Tabla 6 muestra la correspondencia entre la concentración nominal y la masa certificada de azufre cuando se pesó aproximadamente 0.25 g de cada estándar.

Tabla 6. Relación entre la concentración nominal (% S) y la masa de azufre certificada (g)

Concentración de azufre nominal (% p/p)	Masa pesada (g)	Masa azufre certificada (g)
0.66	~0.25	~0.00165
2.25	~0.25	~0.00562

Preparación de muestras. Para su análisis, las muestras fueron secadas a temperatura ambiente, molidas en molino de bolas y tamizadas a malla 60. Cada una de las muestras se pesó de manera independiente en las navecillas de cerámica, la cantidad para cada una fue ~0.25 g, después se agregó el catalizador de combustión y ambos se mezclaron con una espátula.

Una vez preparados los estándares y las muestras, se colocaron en un desecador para preservarlas hasta su análisis.

5. Desarrollo experimental

5.1. Determinación de azufre total en el horno de inducción con detección infrarroja

El horno de inducción se maneja a través de un software especializado llamado Cornerstone®, mediante éste es posible hacer directamente las curvas de calibración y obtener la concentración total de azufre (% p/p) en cada muestra analizada, esto se logra alimentando al software con datos como la concentración y masa de los estándares empleados, la masa del catalizador de combustión (COMCAT) y la masa

de las muestras. Las curvas de calibración se obtienen graficando la respuesta del equipo en función de la masa certificada de azufre.

El equipo se debe acondicionar a la temperatura de 1350 °C y dejar que se estabilice en un tiempo aproximado de 2 horas. Cuando el equipo se ha estabilizado se registra en el software la información de los MRC y las muestras.

Se analiza primero el blanco, el cual corresponde a la señal obtenida al analizar cierta masa de catalizador de combustión. Se analizan los estándares para calibración (Tabla 5) y con ayuda del software se construyen las curvas de calibración.

Una vez construida la curva es posible analizar las muestras, dentro del software se indica la masa pesada de cada muestra para que al finalizar el análisis se muestre la concentración total de azufre (% p/p). La Figura 6 muestra el procedimiento descrito para determinar azufre total empleando horno de inducción.

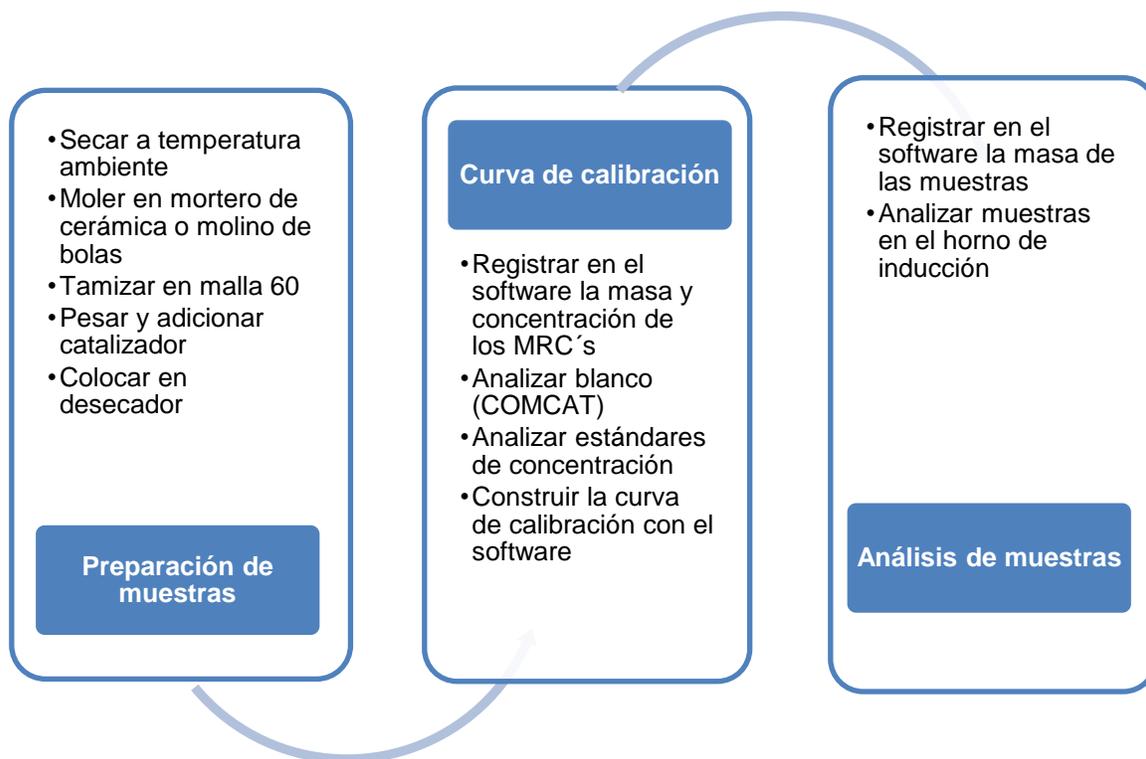


Figura 6. Procedimiento de la determinación de azufre total en jales mineros

5.2. Optimización de la cantidad del catalizador de combustión

La aplicación LECO 203-821-496 (LECO, 2010) indica agregar 1 g de catalizador de combustión para cada análisis, debido al costo del catalizador se hizo un estudio para optimizar la cantidad del mismo. Se evaluó la linealidad y la sensibilidad analítica de la curva de calibración obtenida al emplear 100 % de catalizador (1 g), así como de curvas de calibración obtenidas al emplear 50 % y 30 % de la cantidad original (0.5 g y 0.3 g respectivamente). El intervalo de masa certificada de azufre evaluado fue de 0.00135 – 0.01040 g (ver Tabla 5). Adicionalmente se evaluó la precisión como desviación estándar relativa (DER) y la veracidad como recobro, en los tres casos con el análisis por triplicado de ~0.25 g del MRC con contenido de azufre (% p/p) de 3.24 y con muestras de jales. En la Figura 7 se muestra un diagrama de la estrategia analítica seguida.

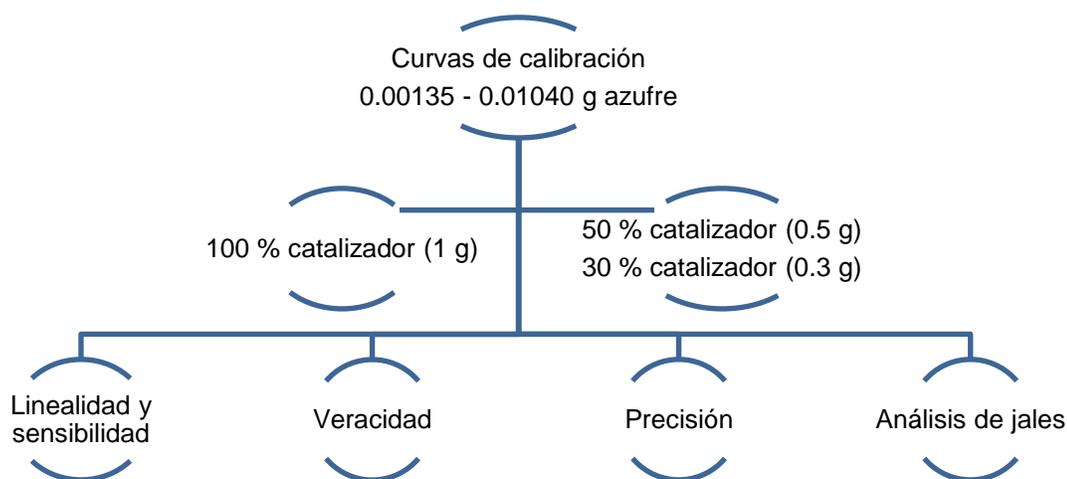


Figura 7. Estudio para optimizar la cantidad de catalizador de combustión

Mediante análisis de varianza (ANOVA) se compararon los resultados obtenidos para determinar si existen diferencias significativas al modificar la cantidad de catalizador en los análisis y determinar si la cantidad se podría disminuir.

5.3. Validación del método analítico

5.3.1. Sistema

Intervalo lineal y Sensibilidad

Se prepararon por triplicado un blanco y cinco niveles de concentración (Tabla 5) para obtener una curva de calibración. Se analizaron los blancos y los estándares, posteriormente se analizaron por triplicado ~0.25 g del MRC de 3.24 % azufre para verificar que los resultados obtenidos en curva de calibración eran consistentes; esto se realizó durante diez días distintos para obtener diez curvas de calibración (triplicadas). Se emplearon todas las mediciones de las curvas y se graficó la respuesta del equipo (unidades de área) en función de la masa de azufre certificada (gramos de azufre) para obtener una curva de calibración promedio. Mediante Excel se calculó la estadística de regresión y se obtuvo el gráfico de residuales para confirmar la linealidad.

Límite de detección (LD) y Límite de cuantificación (LC)

Se prepararon, de forma independiente, treinta repeticiones del MRC jal con contenido de azufre (% p/p) de 0.66, de manera que la masa certificada de azufre de las treinta repeticiones fue muy cercana al límite inferior del intervalo lineal (ver Tabla 5). Se analizaron las treinta repeticiones del estándar.

El límite de detección y el límite de cuantificación se obtuvieron como se indica a continuación

$$LD_{respuesta} = 3 * s [=] \text{Unidades de área} \quad (10)$$

$$LD_{masa\ azufre} = \frac{LD_{respuesta}}{a} [=] \text{Gramos de azufre} \quad (11)$$

$$LD_{\% \text{ azufre}} = \frac{LD_{masa\ azufre}}{\bar{m}_{MRC}} * 100 [=] \% \text{ de azufre} \quad (12)$$

En donde:

s es la desviación estándar de las treinta mediciones, empleando la respuesta dada por del equipo (unidades de área)

a es la pendiente de la ecuación de la curva de calibración

\overline{m}_{MRC} es la masa promedio de las treinta repeticiones

$$LC_{respuesta} = 10 * s [=] \text{Unidades de área} \quad (13)$$

$$LC_{masa\ azufre} = \frac{LC_{respuesta}}{a} [=] \text{Gramos de azufre} \quad (14)$$

$$LC_{\% \text{ azufre}} = \frac{LC_{masa\ azufre}}{\overline{m}_{MRC}} * 100 [=] \% \text{ de azufre} \quad (15)$$

En donde:

s es la desviación estándar de las treinta mediciones, empleando la respuesta dada por del equipo (unidades de área)

a es la pendiente de la ecuación de la curva de calibración

\overline{m}_{MRC} es la masa promedio de las treinta repeticiones

Veracidad (como recobro)

Se prepararon de forma independiente diez repeticiones del MRC jal con contenido de azufre (% p/p) de 2.25, de manera que la masa certificada de azufre estuvo intermedia en el intervalo lineal (ver Tabla 5). Se analizaron las quince repeticiones del estándar y se obtuvo la concentración de cada una como se indica a continuación.

$$C_{MRC} = \frac{Rta - b}{a * \overline{m}_{MRC}} * 100 [=] \% \text{ Azufre} \quad (16)$$

En donde:

C_{MRC} es la concentración del MRC

R_{ta} es la respuesta dada por el equipo (unidades de área)

b es la ordenada al origen de la ecuación de la curva de calibración

a es la pendiente de la ecuación de la curva de calibración

m_{MRC} es la masa del MRC

Se obtuvo el porcentaje de recobro promedio con respecto al valor certificado, como se indica:

$$\% \text{ Recobro} = \frac{\overline{C_{MRC}}}{\text{Valor certificado}} * 100 \quad (17)$$

En donde:

$\overline{C_{MRC}}$ es la concentración promedio de las quince repeticiones

Finalmente se calculó el sesgo relativo como se indica:

$$\% \text{ Sesgo} = \frac{\overline{C_{MRC}} - C_{\text{Certificada}}}{C_{\text{certificada}}} * 100 \quad (18)$$

En donde:

$C_{\text{Certificada}}$ es la concentración certificada del MRC

Precisión (Repetibilidad y Precisión intermedia)

Se prepararon de forma independiente tres repeticiones del MRC de jal con contenido de azufre (% p/p) de 2.25, de manera que la masa certificada de azufre estuvo intermedia en el intervalo lineal (Tabla 5), posteriormente se analizaron las tres repeticiones.

Esto se realizó en diez días distintos, de tal modo que se tuvieron treinta lecturas; se determinó la concentración de las treinta repeticiones como se indica:

$$C_{MRC} = \frac{Rta - b}{a * m_{MRC}} * 100 [=] \% \text{ Azufre} \quad (19)$$

En donde:

C_{MRC} es la concentración del MRC

Rta es la respuesta dada por el equipo (unidades de área)

b es la ordenada al origen de la ecuación de la curva de calibración

a es la pendiente de la ecuación de la curva de calibración

m_{MRC} es la masa del estándar jal

Mediante análisis de varianza (ANOVA) de un factor, se calculó la desviación estándar de repetibilidad de los resultados de concentración. La repetibilidad puede calcularse como la precisión dentro del grupo (día), como se indica.

$$s_r = \sqrt{MS_i} \quad (20)$$

En donde:

s_r es la desviación estándar de repetibilidad

MS_i es el cuadrado medio dentro del grupo (día), que representa la varianza intra-grupo

La contribución a la variación total del factor de agrupamiento (*s_i*) también se obtiene a partir de la tabla ANOVA.

$$s_i = \sqrt{\frac{MS_e - MS_i}{n}} \quad (21)$$

En donde:

MS_e es el cuadrado medio entre los grupos.

n es el número de réplicas por día, es decir, tres.

Posteriormente se calculó la desviación estándar de precisión intermedia, la cual se obtuvo como la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de la precisión dentro del grupo y entre grupos como se indica:

$$s_I = \sqrt{s_r^2 + s_i^2} \quad (22)$$

Se calculó la desviación estándar relativa de repetibilidad como se indica:

$$DER = \frac{s_r}{\overline{C_{MRC}}} * 100 \quad (23)$$

En donde:

s_r es la desviación estándar de repetibilidad

$\overline{C_{MRC}}$ es el promedio de las treinta concentraciones calculadas

Por último se calculó la desviación estándar relativa de precisión intermedia (DERPI) como se indica:

$$DERPI = \frac{s_I}{\overline{C_{MRC}}} * 100 \quad (24)$$

En donde:

s_I es la desviación estándar de precisión intermedia

$\overline{C_{MRC}}$ es el promedio de las treinta concentraciones calculadas

5.3.2. Incertidumbre

En esta sección se describe el procedimiento para estimar la incertidumbre asociada a la medición de azufre (% p/p) por combustión y detección infrarroja.

Modelo matemático

El cálculo involucrado en la medición de una concentración de masa de cualquier elemento químico, sobre la base del método descrito está dada por:

$$\gamma_{Ei} = \gamma_{(x-B)} * f_c \quad (25)$$

En donde:

γ_{Ei} Concentración de masa del mensurando obtenida a partir de la aplicación de un método de medición.

$\gamma_{(x-B)}$ Concentración de masa del mensurando obtenida a través de la curva de calibración.

f_c Factor de corrección, éste es empleado sólo cuando el método lo indique.

Identificación de fuentes de incertidumbre de medida

Con base en el modelo matemático, se identificaron las fuentes de incertidumbre de medida involucradas en la medición del azufre (% p/p), la Figura 8 muestra el diagrama causa-efecto donde se plantean las fuentes de incertidumbre según López-Santiago (2016).

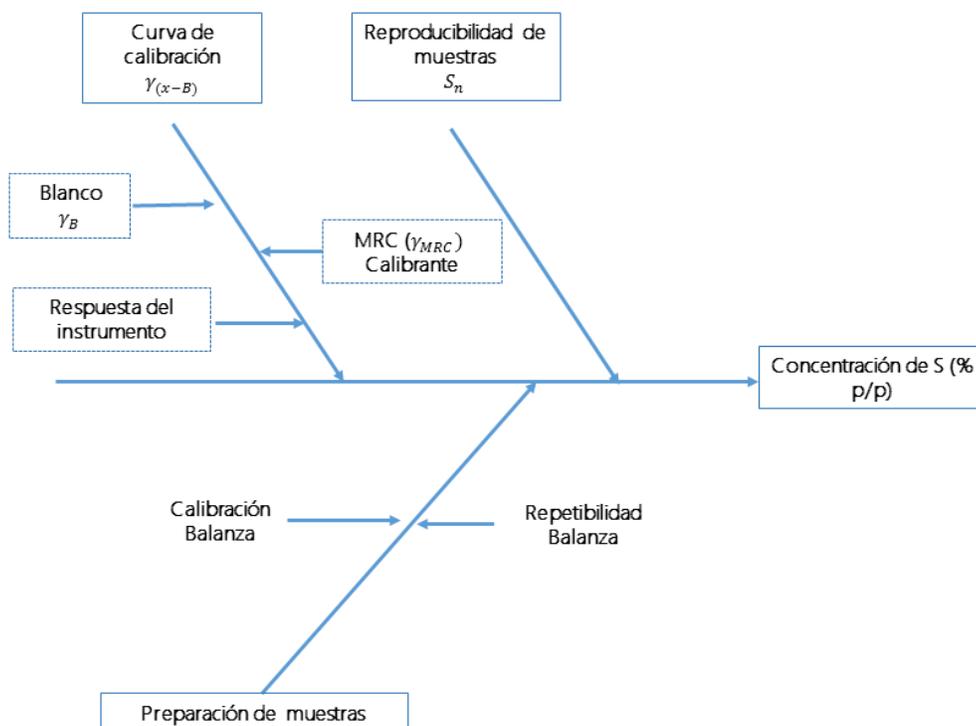


Figura 8. Diagrama causa-efecto para evaluar la incertidumbre en la medición de S_{total} (% p/p) por combustión y detección infrarroja

5.3.3. Confirmación en matriz

Para realizar la confirmación en matriz se usó el MRC de jal OREAS 465 con concentración de azufre (% p/p) de 0.19 y se adiciono el MRC BBOT con concentración de azufre (% p/p) de 7.46. La Tabla 7 muestra la cantidad que se pesó de OREAS 465 y BBOT, de tal modo que la masa certificada de azufre total cubriera el intervalo lineal. Después se agregó el catalizador de combustión y se mezclaron con una espátula. Se prepararon de manera independiente siete muestras, en todas, la cantidad de OREAS 465 fue ~0.25 g, posteriormente se hicieron adiciones de BBOT en cantidades de manera que cubrieron el intervalo lineal establecido en la validación, el cual es de 0.00135 – 0.01040 gramos de azufre (Tabla 5).

Tabla 7. Masa de OREAS 465 y BBOT empleados para la confirmación en matriz

No	Masa OREAS 465 (g)	Masa S OREAS 465 (g)	Masa BBOT (g)	Masa S BBOT (g)	Masa S total (g)
----	--------------------	----------------------	---------------	-----------------	------------------

1	0.25081	0.00049	0.00000	0.00000	0.00049
2	0.25033	0.00049	0.02019	0.00151	0.00199
3	0.25063	0.00049	0.03901	0.00291	0.00340
4	0.25029	0.00049	0.06065	0.00452	0.00501
5	0.24964	0.00048	0.08064	0.00602	0.00650
6	0.25009	0.00049	0.10013	0.00747	0.00796
7	0.25040	0.00049	0.12001	0.00895	0.00944

Al analizar las siete muestras se graficó la curva “Masa de azufre obtenida vs Masa de azufre esperada” para observar el efecto que tiene la matriz (OREAS 465) sobre la recuperación del azufre adicionado (BBOT); se hizo una regresión lineal por el método de mínimos cuadrados, usando Excel, para obtener la ecuación de la curva.

5.4. Control de calidad

El método para cuantificar azufre total empleando horno de inducción con detección infrarroja es un método no normado; no hay registro sobre los criterios de aceptación para el análisis de muestras control en el análisis rutinario, debido a esto durante la validación se analizaron los principales tipos de muestras utilizadas como controles de calidad: Blancos, MRC, muestra duplicadas y se hizo un seguimiento de la linealidad de las curvas de calibración.

Los controles de calidad, así como sus criterios de aceptación, se fijaron con base en los resultados obtenidos los cuales se estudiaron mediante cartas control.

5.5. Aplicación a muestras ambientales

Una vez validado el método, y establecidos los criterios de aceptación para los controles de calidad, se aplicó el método a 282 muestras de jales provenientes de una presa de jales ubicada en el Estado de Colima.

La preparación consiste en moler las muestras hasta obtener un tamaño de partícula muy fino, esto se logra empleando un molino de bolas, el cual lo hace de manera

automática, o bien, usando un mortero de cerámica, posteriormente las muestras se tamizan en malla de 60 quedando un tamaño de partícula muy fino tipo talco, este tamaño de partícula favorece la repetibilidad del análisis debido a que la muestra se funde y entra en combustión de forma uniforme. Las muestras molidas y tamizadas se etiquetan, se empacan en bolsas de polietileno y se almacenan en contenedores.

La determinación de azufre total en jales mineros se hizo en lotes de quince muestras, durante el análisis se aplicó el programa de control de calidad para demostrar la confiabilidad de los resultados.

III. Análisis de resultados y discusión

En esta sección se presentan los resultados de la optimización y validación de la determinación de azufre total con horno de inducción y detección infrarroja.

Previo a la validación del método se hizo un estudio para optimizar la cantidad del catalizador de combustión. El estudio consistió en hacer curvas de calibración con la cantidad de catalizador indicada por el fabricante (1 g), y con reducciones del cincuenta y setenta por ciento de dicha cantidad; empleando cada curva se analizó por triplicado un MRC, y una muestra de jal, los resultados obtenidos se evaluaron mediante ANOVA para determinar la cantidad óptima de catalizador de combustión.

Para la validación se tomó como base la guía de validación de métodos analíticos de Eurachem (Eurolab España. P.P. Morillas y colaboradores, 2016). Se comenzó por evaluar la linealidad del método y establecer el intervalo lineal, se determinaron los límites de detección y de cuantificación, se evaluó veracidad y precisión. Por último se hizo la confirmación en matriz con un MRC de matriz jal con bajo contenido de azufre, y se adicionó un compuesto puro con alto contenido de azufre.

Al observar y analizar el histórico de datos obtenidos durante la validación, se estableció un programa de control de calidad con el propósito de verificar periódicamente los parámetros de desempeño del método y aplicarlo en el análisis de rutina dentro del laboratorio, de esta forma se aseguró la confiabilidad en los resultados.

Una vez validado el método y establecido el programa de control de calidad se realizó la determinación de azufre total a muestras de jales provenientes de una presa de jales en el Estado de Colima.

6. Optimización de la cantidad del catalizador de combustión

La aplicación LECO 203-821-496 indica el uso de 1 g de catalizador de combustión por estándar o muestra, el cual tiene un alto costo, por lo que se exploró optimizar la cantidad empleada, se hicieron pruebas para reducir el catalizador al 50% y 30%; en cada caso se evaluó la linealidad de curvas de calibración en un intervalo de concentraciones de 0.00135 – 0.01040 (g azufre), la veracidad y la repetibilidad con el análisis por triplicado de ~0.25 g del estándar con de 3.24 (% p/p) de azufre.

En el Tabla 8 se muestran los parámetros de regresión de las curvas de calibración obtenidas con cada porcentaje de catalizador.

Tabla 8. Comparativo de parámetros entre curvas obtenidas empleando distinta cantidad de catalizador de combustión

Parámetro	100 % Catalizador	50 % Catalizador	30 % Catalizador
Intervalo de trabajo (g azufre)	0.00135 – 0.01040	0.00135 – 0.01040	0.00135 – 0.01040
Coefficiente de correlación r	0.9995	0.9993	0.9994
Coefficiente de determinación r²	0.9991	0.9989	0.9990
Sensibilidad (pendiente m)	0.7036	0.7028	0.7126
Repetibilidad (DER) -0.00810 g azufre-	0.18	0.31	0.18
Veracidad (Recobro %) -0.00810 g azufre-	100.41	100.93	100.72

Al evaluar analizar las tres réplicas del estándar se observó que en las tres condiciones de análisis los ensayos son repetibles, el recobro obtenido fue muy cercano al 100 %, es decir, se logró analizar de manera veraz la cantidad de azufre introducido, inclusive para los ensayos efectuados solo con 30 % de catalizador.

Mediante ANOVA se compararon los resultados de veracidad obtenidos para determinar si existen diferencias significativas al modificar la cantidad de catalizador

de combustión. La Tabla 9 muestra los resultados de la ANOVA entre los resultados del 100 %, 50 % y 30 %.

Tabla 9. ANOVA de un factor entre los resultados de recobro al analizar ~0.25 g del estándar con contenido de azufre (% p/p) de 3.24 por triplicado

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	0.0004	2	0.0002	3.8	0.0858	5.1
Dentro de los grupos	0.0003	6	0.00005			
Total	0.0007	8				

Con los resultados obtenidos la ANOVA se puede confirmar que la disminución en la cantidad del catalizador no influye de manera significativa en los resultados de las determinaciones debido a que el valor de F es menor al su valor crítico, por lo que se puede establecer el protocolo del método con un uso de catalizador de ~0.3 g por estándar/muestra sin perder sensibilidad, linealidad, precisión o veracidad.

Para ampliar el estudio se analizó una muestra de jal por triplicado, la Tabla 10 muestra el comparativo entre los resultados obtenidos.

Tabla 10. Ensayo de jal a distinta cantidad de catalizador

Clave de muestra	100% COMCAT S% — (DER)	50% COMCAT S% — (DER)	30% COMCAT S% — (DER)
Jal 446-15	4.00 — (0.95%)	4.03 — (0.43%)	3.99 — (0.77%)

El análisis del jal confirma que no existen diferencias significativas en los resultados obtenidos al disminuir el catalizador y se mantiene una buena precisión.

7. Validación del método analítico

7.1. Sistema

7.1.1. Intervalo lineal y sensibilidad analítica

A continuación se muestran los resultados de la evaluación de la linealidad y sensibilidad analítica; se trazó la curva (unidades de área vs masa certificada de azufre) en el intervalo de masa de 0.00135 a 0.01041 g. En la Figura 9 se observa la curva con un comportamiento lineal en dicho intervalo.

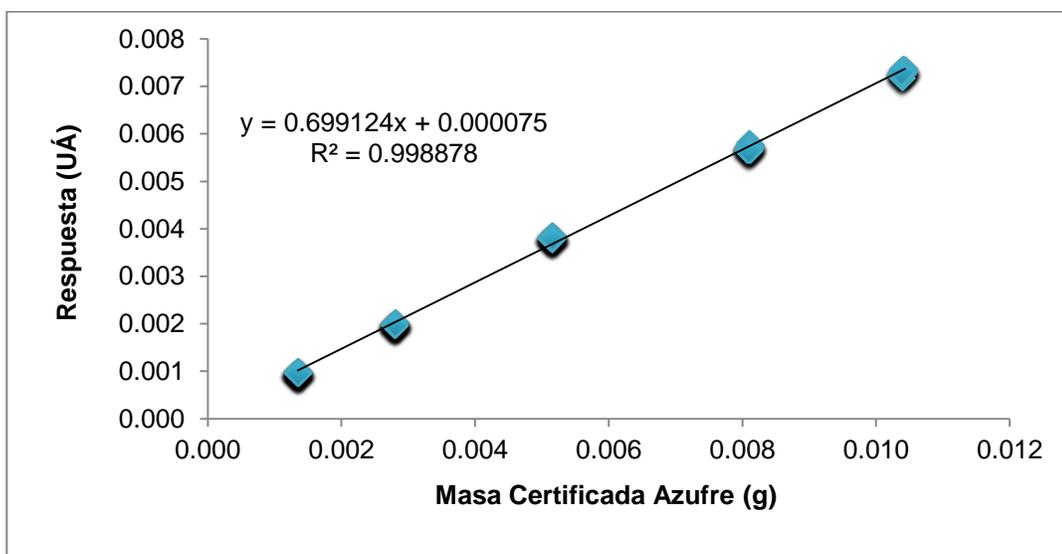


Figura 9. Curva de calibración promedio

Mediante un análisis de regresión lineal por método de mínimos cuadrados, realizado en Excel, se obtuvieron los parámetros de regresión, los cuales se muestran en la Tabla 11.

El coeficiente de determinación “R²” obtenido fue de 0.998 este valor cumplió con el criterio de aceptación establecido para el intervalo lineal: $R^2 \geq 0.995$ (inciso A de este apartado).

Dentro de la estadística de regresión, se obtuvo el gráfico de los residuales, Figura 10, la distribución cercana y aleatoria al valor cero confirman la linealidad de la curva.

Tabla 11. Estadística de regresión

Parámetro	Valor obtenido	Criterio de aceptación	
Intervalo lineal (g azufre)	0.00135 – 0.01040	NA	
Coefficiente de correlación r	0.999	≥ 0.999	
Coefficiente de determinación r ²	0.998	≥ 0.995	
Intervalos de confianza al 95 %			
	Valor obtenido	Inferior	Superior
Ordenada al origen	7.4872 E-05	5.0245 E-05	9.9499 E-05
Sensibilidad analítica	0.6991	0.6953	0.7029

Con la prueba estadística t student se comprobó que la ordenada al origen obtenida no difiere estadísticamente de cero.

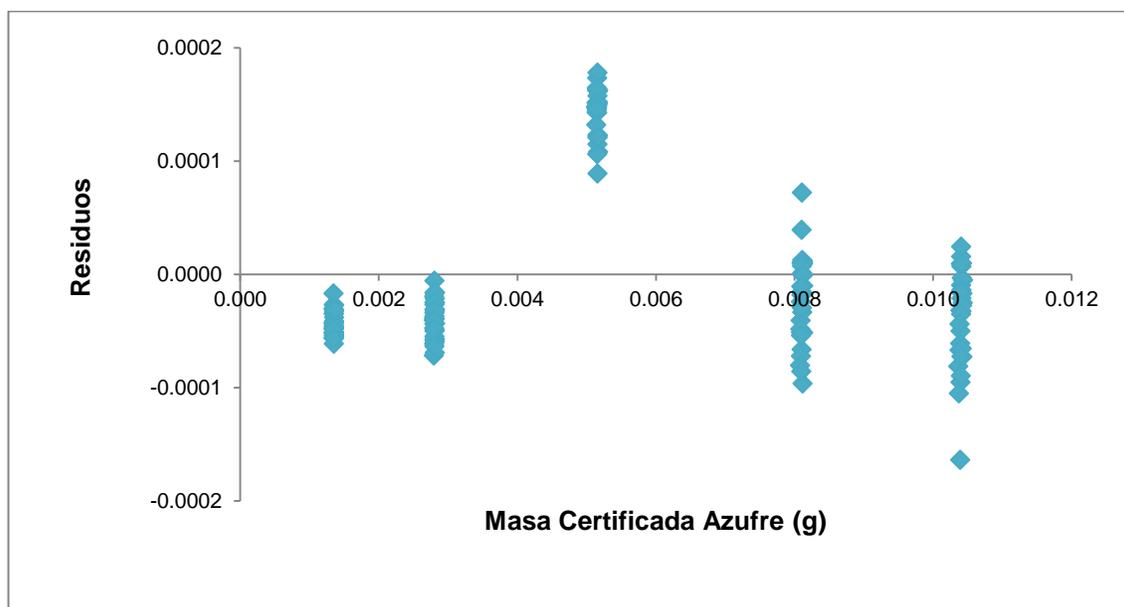


Figura 10. Gráfico de residuales para la evaluación de la linealidad

A. Establecimiento del criterio de aceptación de linealidad

El incluir todos los datos obtenidos durante los diez días permitió obtener una curva representativa del sistema, además, al tener treinta resultados (cada curva día se obtuvieron 3 curvas), para cada estándar se logró construir cartas control las cuales permitirán observar la respuesta del equipo en función del tiempo y así detectar

derivadas y/o errores de medición, también se construyó una carta control para el coeficiente de determinación “R²” con los resultados de las curvas individuales.

La Figura 11 muestra la carta control del coeficiente de determinación, se observa que todos se encuentran dentro del intervalo $\pm 3s$, el criterio de aceptación del valor de R² en el programa de control de calidad se estableció como un valor menor a $\overline{R^2} - 3s$ poder emplearlo de manera rutinaria, así el criterio de aceptación fue el siguiente:

- $R^2 \geq 0.995$ y $R \geq 0.999$

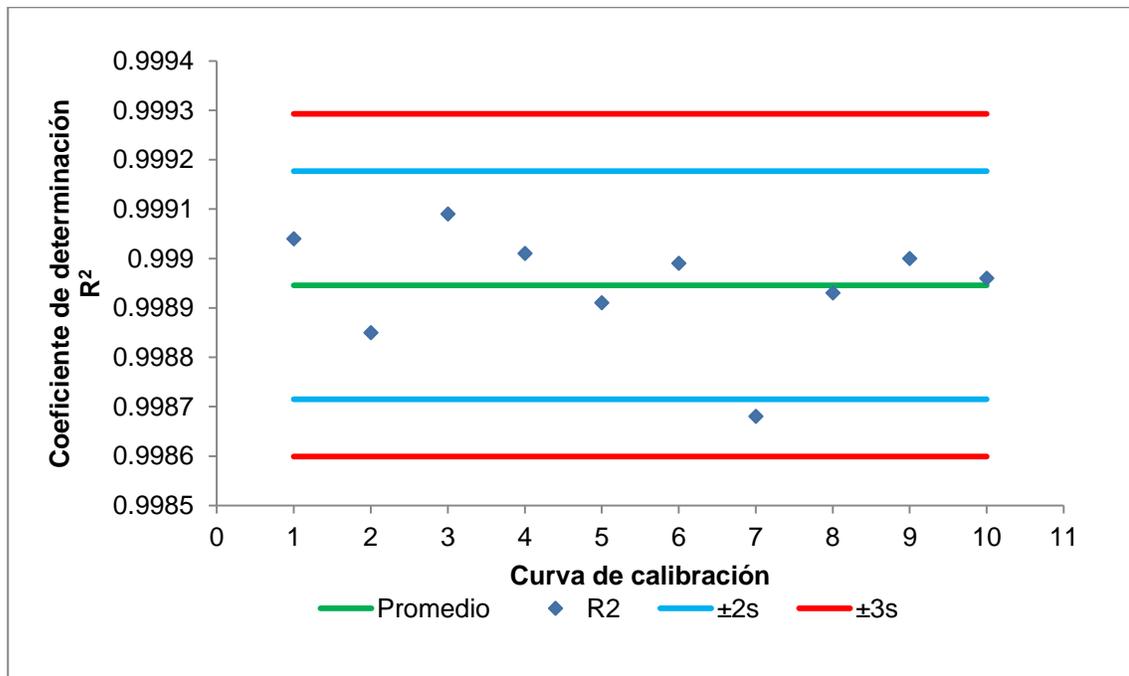


Figura 11. Carta control de R² con cinturones de confianza 2s y 3s

B. Establecimiento del criterio de aceptación de la verificación de la curva de calibración

Cada curva se verificó con el análisis por triplicado de ~0.25 g del MRC con contenido de azufre (% p/p) de 3.24 (mismo empleado en las curvas), con los resultados obtenidos se construyó una carta control, Figura 12, en ella se observa que todos los resultados están dentro del intervalo del $\pm 3\%$ respecto a la concentración certificada,

con base en esto se estableció el criterio de aceptación para la muestra control “MRC de curva”:

- Al analizar un MRC empleado en la curva (mismo lote) el porcentaje de recobro deberá ser $\leq 3\%$ respecto al valor certificado

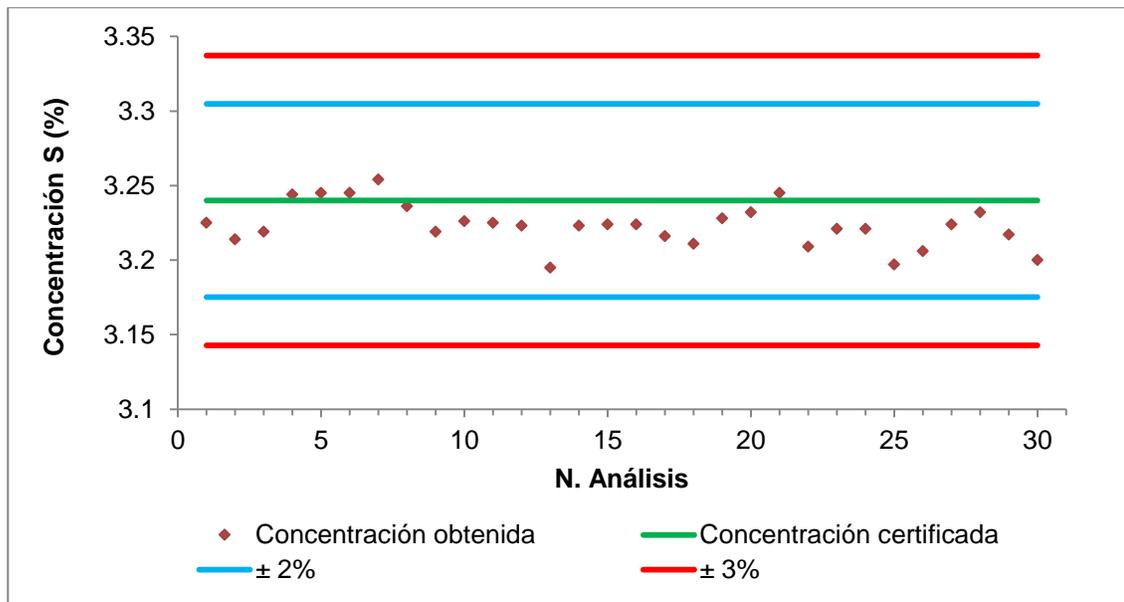


Figura 12. Carta control del MRC de 3.24 % con intervalos del 2% y 3% respecto al valor certificado

7.1.2. Límites de detección y cuantificación

La Tabla 12 muestra los límites de detección y cuantificación obtenidos al analizar treinta repeticiones de ~0.25 g del MRC de 0.66 % azufre, se muestran tres valores para cada límite, el de la respuesta del equipo, el de masa de azufre y el correspondiente a concentración (% p/p).

Se determinó que el método tiene un límite de detección del 0.03% y de cuantificación del 0.11% de azufre total.

Tabla 12. Límites de detección y cuantificación obtenidos con el análisis del estándar de 0.66 % azufre

No.	Masa (g)	Masa certificada de azufre (g)	Respuesta (unidades de área)
1	0.25059	0.00165	0.00126
2	0.25027	0.00165	0.00126
3	0.25070	0.00165	0.00125
...
28	0.25804	0.00170	0.00127
29	0.24952	0.00165	0.00127
30	0.24944	0.00165	0.00126
Media	0.25040	0.00165	0.00125
s	0.00151	0.00001	0.00002
DER	0.60	0.60	1.55
	LD	LC	
Respuesta del equipo (UA)	0.00006	0.00019	
Masa de azufre (g)	0.00008	0.00028	
Concentración azufre (%)	0.03303	0.11011	

A. Establecimiento del criterio de aceptación del blanco

A partir de la experimentación para obtener los límites de detección y cuantificación, se estableció el criterio de aceptación para la muestra control “blanco” (catalizador COM-CAT) del programa de control de calidad:

- Concentración de azufre obtenida (% p/p) ≤ 0.033 % (una respuesta menor a 0.00006 UA).

La Figura 13 muestra la carta control de los análisis del blanco, en ella se observa que las respuestas obtenidas son menores al límite de detección (0.00006 UA)

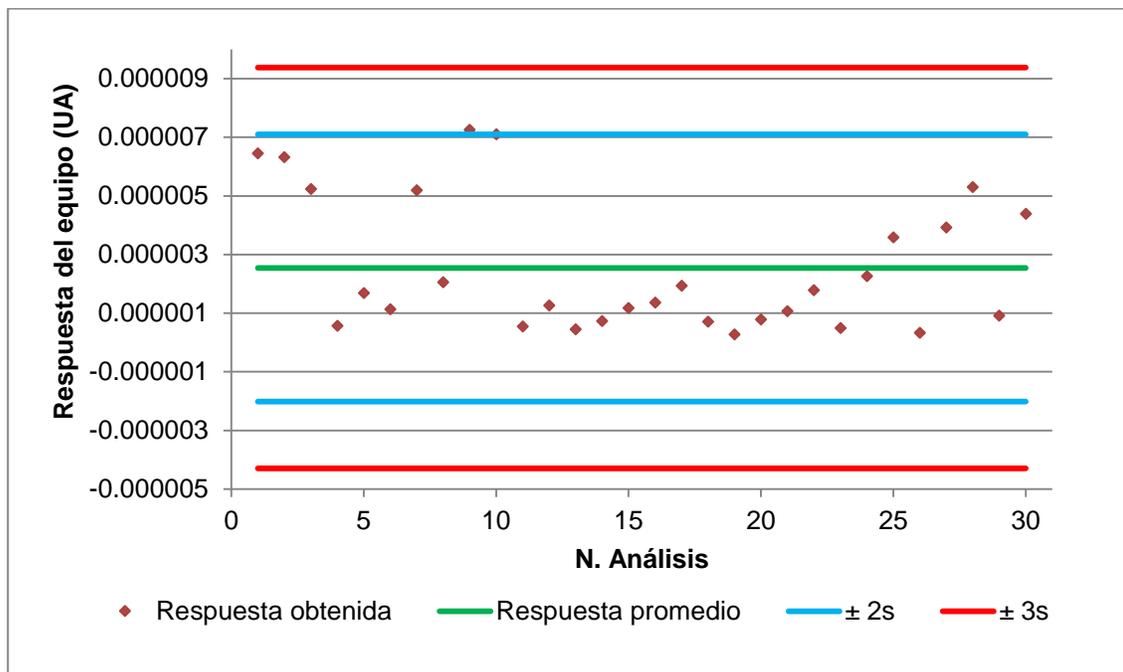


Figura 13. Carta control del blanco con intervalos de con intervalos del 2s y 3s respecto al valor promedio

7.1.3. Precisión (repetibilidad y precisión intermedia)

Se evaluó la repetibilidad y la precisión intermedia como desviación estándar relativa (DER) y desviación estándar relativa de precisión intermedia (DERPI) respectivamente, para esto se analizó por triplicado ~0.25 g del MRC de jal de 2.25 % azufre (valor de masa certificada de azufre intermedia al intervalo lineal) en diez días distintos. Mediante ANOVA de un factor y empleando las ecuaciones respectivas se calculó la DER y la DERPI. La Tabla 13 muestra los resultados obtenidos de los análisis y de ANOVA; también se muestran los valores de DER y DERPI obtenidos, ambos cumplen con los criterios de aceptación establecidos para la precisión, demostrando que el método es repetible aún en periodos largos de tiempo:

- Repetibilidad DER ≤ 5 %
- Precisión intermedia DERPI ≤ 5 %

Tabla 13. Evaluación de precisión (Repetibilidad y precisión intermedia) como DER y DERPI

Día	MRC (%S)	Masa (g)	Masa Certificada Azufre (g)	Respuesta (UÁ)	Concentración (% azufre)
1	2.25	0.25052	0.00564	0.00416	2.32
	2.25	0.25087	0.00564	0.00415	2.32
	2.25	0.25066	0.00564	0.00414	2.31
2	2.25	0.25094	0.00565	0.00418	2.32
	2.25	0.25068	0.00564	0.00415	2.31
	2.25	0.25031	0.00563	0.00421	2.34
...
9	2.25	0.24987	0.00562	0.00417	2.35
	2.25	0.24945	0.00561	0.00422	2.39
	2.25	0.25001	0.00563	0.00410	2.31
10	2.25	0.24995	0.00562	0.00415	2.34
	2.25	0.2495	0.00561	0.00413	2.34
	2.25	0.24936	0.00561	0.00417	2.36
ANOVA					
Promedio cuadrado entre grupos			0.00104		
Promedio cuadrado intragrupos			0.00057		
F calculada			1.83		
F crítica			2.39		
Precisión					
DER			1.02		
DERPI			1.16		

A. Establecimiento del criterio de aceptación de la muestra duplicada

Con base en el ANOVA y en los resultados de DER y DERPI se definió el criterio de aceptación para la muestra control “Muestra duplicada” del programa de control de calidad:

- Entre la muestra y su duplicado la DER $\leq 5\%$

7.1.4. Veracidad

La veracidad del método se evaluó como recobro cuando se analizaron diez repeticiones de ~0.25 g del MRC con contenido de azufre de 2.25 (% p/p) (la masa certificada de azufre estuvo intermedia en el intervalo lineal). La Tabla 14 muestra los resultados obtenidos de los análisis, se presenta el recobro promedio y el sesgo relativo.

Tabla 14. Evaluación de la veracidad como recobro del análisis de ~0.25 g del estándar de 2.25 % azufre

N o	Masa (g)	Masa Certificada Azufre (g)	Respuesta (UÁ)	Concentración (% azufre)	Recobro (%)
1	0.25022	0.00563	0.00413	2.32	102.90
2	0.25025	0.00563	0.00414	2.33	103.34
3	0.25049	0.00564	0.00413	2.32	103.02
4	0.25033	0.00563	0.00422	2.37	105.19
5	0.24985	0.00562	0.00417	2.34	104.09
6	0.24994	0.00562	0.00416	2.34	103.96
7	0.24987	0.00562	0.00417	2.34	104.14
8	0.24945	0.00561	0.00422	2.38	105.64
9	0.25001	0.00563	0.00410	2.30	102.30
10	0.24995	0.00562	0.00415	2.33	103.75
Recobro promedio (%)				103.83	
Sesgo relativo (%)				3.83	

El obtener un sesgo relativo del 3.83 % demuestra que el método permite obtener resultados veraces al cuantificar azufre en jales mineros.

A. Establecimiento del criterio de aceptación del MRC

Con los resultados obtenidos de analizar el MRC de jal se construyó una carta control, Figura 14, se observa que todos los resultados quedan dentro del intervalo del $\pm 10\%$, con base en esto se definió el criterio de aceptación para la muestra control "MRC" del programa de control de calidad:

- El porcentaje de recobro deberá estar en el intervalo del 90 % – 110 % respecto al valor certificado

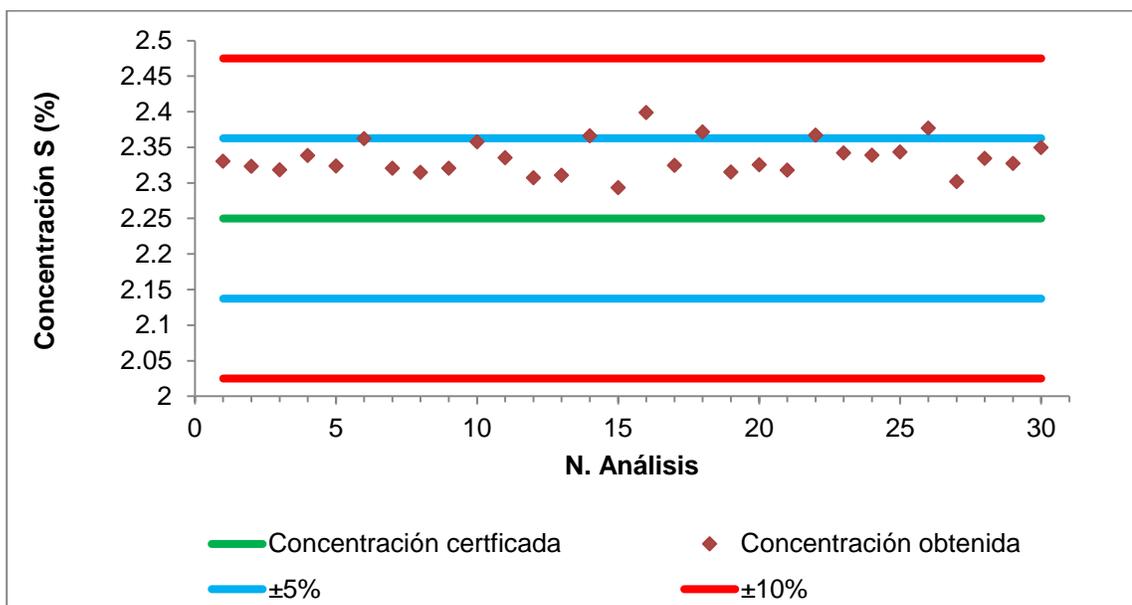


Figura 14. Carta control del MRC de 2.25 % con cinturones de confianza 5% y 10%

7.2. Incertidumbre

Se evaluó la contribución de la incertidumbre de medida de las principales magnitudes de influencia, la Tabla 15 muestra la contribución de cada una de ellas así como la incertidumbre total asociada al método descrito (López-Santiago, 2016). Se observa que la mayor contribución al valor de la incertidumbre está dada por la preparación gravimétrica de los MRC empleados en la curva de calibración, y consecuentemente por la misma curva de calibración.

Tabla 15 Informe de estimación de incertidumbre de medida empleando

Magnitud de entrada	Valor estimado X_i	Unidades	Fuente de información	Incertidumbre de medida estándar	Tipo de distribución	Incertidumbre de medida Rel. $U(x_i)r/x_i$	Contribución $U_{i(y)}$
$Y_{(x-B)}$	2.34	%		0.0170	A, normal	0.0182	0.0182
Curva Calibración Y_{xi}	2.34	%	Mediciones repetidas	0.0170	A, normal	---	0.0073
Blanco a partir de la curva Y_B	0.000	%	Mediciones repetidas	0.0000	A, normal	0.0000	0.0000
Material de referencia prep. Y_{xi}	0.54	%	Preparación gravimétrica	0.0090	B, rectangular	0.0167	0.0167
$Y_{MRC\ prep}$	0.54	%	Certificado	0.0090	B, rectangular	0.0001	0.0001
						$\frac{U_{YEi}}{YEi}$	0.01848

El porcentaje de S en la muestra: 2.34 ± 0.04 % (p/p)

La incertidumbre de medida reportada está calculada usando un factor de cobertura de $k = 2$ (La cual proporciona un nivel de confianza del 95 %).

7.3. Documento de trazabilidad

El documento de trazabilidad, Figura 14, muestra la cadena ininterrumpida de comparaciones entre el resultado final de concentración (S%) hasta los estándares internacionales con sus correspondientes incertidumbres.

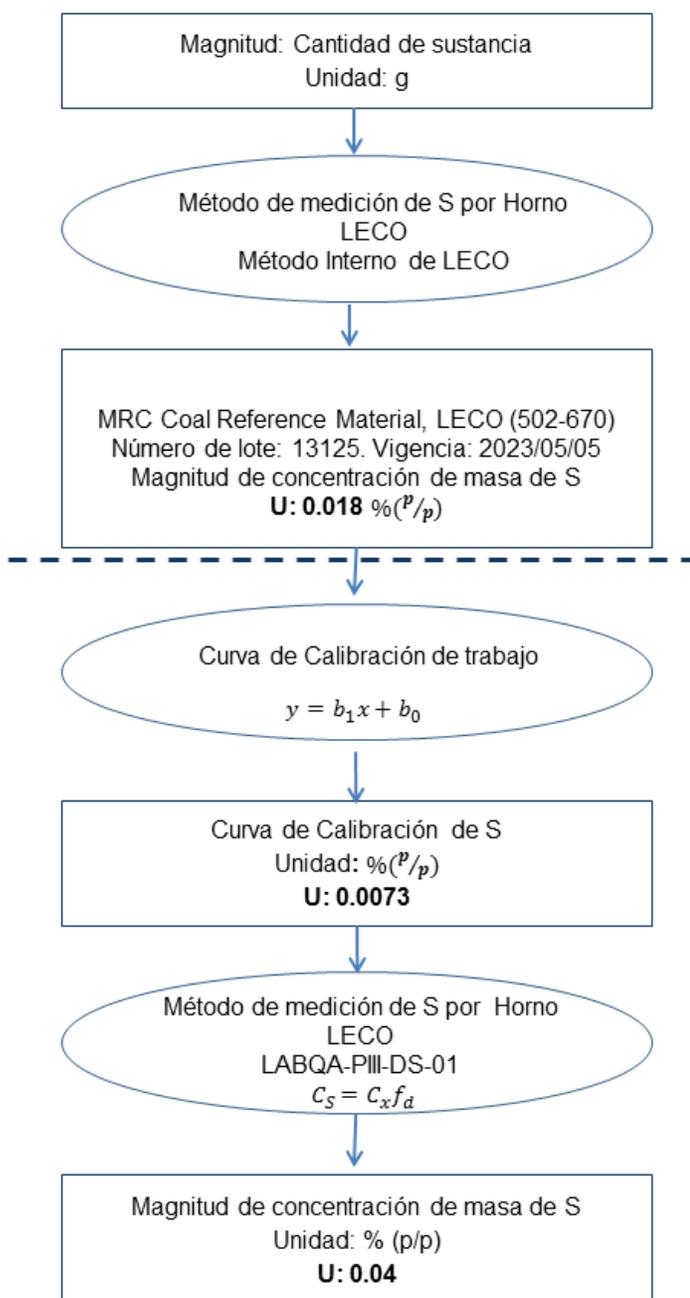


Figura 15. Documento de trazabilidad

7.4. Confirmación en matriz

Finalmente se construyó la curva para la confirmación en matriz, se prepararon 7 muestras con concentración de azufre conocida, en ellas la cantidad de OREAS 465 (MRC de matriz jal) se mantuvo constante y las adiciones de azufre se hicieron con el BBOT (MRC) de tal modo que se cubriera todo el intervalo lineal, posteriormente se graficó la cantidad de azufre recuperada en función cantidad de azufre adicionada.

La Tabla 16 muestra la cantidad pesada de OREAS 465 y la cantidad de BBOT adicionada así como la cantidad de azufre correspondiente que aporta cada uno de ellos. En la Figura 15 se observa que la curva cumplió los criterios de aceptación usuales para la confirmación en matriz:

- $R^2 \geq 0.995$
- El intervalo de confianza del valor de la pendiente debe incluir al 1.00

Con esto se confirma que la matriz jal no tiene ningún efecto en la recuperación y cuantificación de azufre total.

Tabla 16. Masa de azufre correspondiente a la matriz (OREAS 465) y al azufre adicionado (BBOT)

No	Masa OREAS 465 (g)	Masa S OREAS 465 (g)	Masa BBOT (g)	Masa S BBOT (g)	Masa S total (g)	Masa S recuperada (g)
1	0.25081	0.00049	0.00000	0.00000	0.00049	0.00050
2	0.25033	0.00049	0.02019	0.00151	0.00199	0.00198
3	0.25063	0.00049	0.03901	0.00291	0.00340	0.00339
4	0.25029	0.00049	0.06065	0.00452	0.00501	0.00500
5	0.24964	0.00048	0.08064	0.00602	0.00650	0.00651
6	0.25009	0.00049	0.10013	0.00747	0.00796	0.00798
7	0.25040	0.00049	0.12001	0.00895	0.00944	0.00942

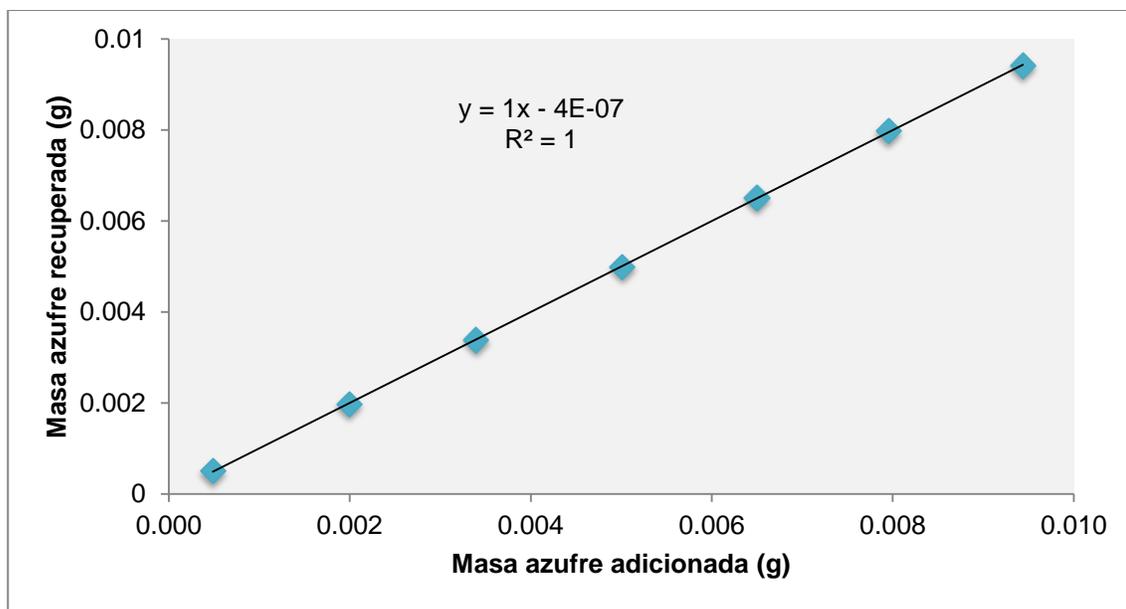


Figura 16. Curva Masa azufre recuperada vs Masa azufre adicionada

7.5. Parámetros de validación

A partir de las características de desempeño del método, con base en ello se demostró que el método es apto para determinar azufre total en jales mineros.

El intervalo lineal permite hacer determinaciones en muestras que contengan entre el 0.11 % y el 100 % de azufre, basta modificar la cantidad de masa analizada en función de la concentración esperada como se muestra en la Tabla 17.

Tabla 17. Masa a pesar de muestra según la concentración de azufre esperada

Concentración de azufre esperada (%)	Masa a pesar (g)	Concentración de azufre esperada (%)	Masa a pesar (g)
0.11-0.59	0.500	12.00 - 13.99	0.040
0.60 - 2.99	0.250	14.00 - 19.99	0.030
3.00 - 5.99	0.110	20.00 - 31.99	0.020
6.00 - 7.99	0.080	32.00 - 69.99	0.010
8.00 - 9.99	0.060	70.00 - 100.00	0.005
10.00 - 11.99	0.050		

El método demostró ser preciso al obtener una DER menor al 2 % incluso cuando los análisis se efectuaron en días distintos el método no se vio afectado al obtener una DERPI igual menor al 2 %.

La evaluación de la veracidad demostró que el método es exacto en la determinación de azufre total en jales mineros al obtener un sesgo relativo menor al 5 %.

La confirmación en matriz demostró que no existen influencias significativas de la matriz sobre la determinación del azufre.

La Tabla 18 muestra, de forma resumida, los parámetros de validación evaluados con sus respectivos criterios de aceptación.

8. Establecimiento del programa de control de calidad del método

El programa de control de calidad tiene como objetivo confirmar la confiabilidad de los resultados obtenidos al aplicar el método propuesto a muestras reales de jales; este programa consiste en el análisis periódico de estándares y muestras, los cuales de manera continua estarán verificando los parámetros de desempeño evaluados durante la validación.

Al cabo de la validación, se fijaron los siguientes controles de calidad y sus criterios de aceptación para la aplicación rutinaria del método y así demostrar la confiabilidad en los resultados.

- **Linealidad.** El coeficiente de determinación “R²” obtenido deberá ser mayor o igual a 0.995.
- **Blanco.** Por cada 15 muestras, se analizara un blanco. La concentración de azufre obtenida deberá ser menor al límite de detección, si no es así, se ajustará el equipo y se reanalizará el lote completo.
- **MRC de curva.** Por cada 15 muestras, se analizará un MRC del mismo lote al empleado para la curva de calibración. Se calculará el porcentaje de recobro

y deberá estar dentro del intervalo de ± 3 % del valor esperado; si no es así, se ajustará el equipo y se reanalizará el lote completo.

Tabla 18. Parámetros de validación obtenidos con criterios de aceptación

Parámetro	Criterio de aceptación	Resultado
Linealidad y Sensibilidad	<p>Coeficiente de determinación "R²" ≥ 0.995</p> <p>La distribución aleatoria de residuales en torno a cero confirma la linealidad. Las tendencias sistemáticas indican la no linealidad.</p> <p>La sensibilidad corresponde al valor de la pendiente de la ecuación de la curva de calibración obtenida por mínimos cuadrados la cual debe ser distinta a cero.</p>	<p>R² = 0.9988</p> <p>pendiente = 0.6991 UA/g</p>
Intervalo lineal	<p>0.0013 – 0.0104 gramos de azufre</p> <p>0.54-4.16 % S (p/p)</p>	
Límite de detección y cuantificación	Sin criterios de aceptación	<p>Límite de detección: LD = 0.03 % azufre</p> <p>Límite de cuantificación: LC = 0.11 % azufre</p>
Veracidad (exactitud)	El porcentaje de recobro deberá estar dentro del intervalo máximo del ± 10 % del valor certificado	<p>Porcentaje de recobro: % recobro = 103.78 %</p>
Precisión (Repetibilidad)	La desviación estándar relativa deberá ser menor o igual al 5 %	<p>Desviación estándar relativa: DER = 1.02 %</p>
Precisión (Precisión intermedia)	La desviación estándar relativa de precisión intermedia deberá ser menor o igual al 5 %	<p>Desviación estándar relativa de precisión intermedia: DERPI = 1.16 %</p>
Confirmación en matriz	El intervalo de confianza de la pendiente deberá contener al valor 1	Pendiente = 1.00

- **MRC.** Por cada 15 muestras, se analizará un MRC, de diferente lote a los empleados para la curva de calibración y de concentración intermedia al intervalo lineal. Se calculará el porcentaje de recobro y deberá estar dentro

del intervalo de $\pm 10\%$ del valor esperado; si no es así, se ajustará el equipo y se reanalizará el lote completo.

- **Muestra duplicada.** Por cada 15 muestras, se analizará una muestra duplicada. La DER, deberá ser igual o menor al 5 %, si no es así, se ajustará el equipo y se reanalizará el lote completo.

En la Tabla 19 se muestra el programa de control de calidad establecido para el método; los criterios de aceptación se establecieron durante la validación haciendo uso de cartas control.

Tabla 19. Programa de control de calidad establecido para el método

No	Nombre	Objetivo	Periodicidad	Analizar	Criterio de aceptación
1	Linealidad	Verificar la linealidad de la curva	Al crear una nueva curva de calibración	NA	$R^2 \geq 0.995$
2	MRC de curva	Verificar la respuesta del equipo	Por cada lote de muestras*	~0.25 g de un MRC empleado para crear la curva de calibración (mismo lote).	Recobro entre 97 – 103 %
3	Blanco	Verificar la respuesta del equipo	Por cada lote de muestras*	~0.30 g de catalizador de combustión (Blanco)	Concentración obtenida $\leq 0.03\%$
4	MRC	Verificar la veracidad	Por cada lote de muestras*	~0.25 g de un MRC de distinto lote a los empleados para crear la curva de calibración con contenido de azufre (% p/p) ~2.00	Recobro entre 90 – 110 %
5	Muestra duplicada	Verificar la repetibilidad	Por cada lote de muestras*	Una muestra duplicada (preparada de manera independiente) al azar de las analizadas en el lote	DER $\leq 5\%$

*Cada lote está constituido por 15 muestras

9. Aplicación a muestras ambientales

Con base en la validación se determinó que el método es apto para cuantificar azufre en todo el intervalo lineal, y debido a que el método está en función de la masa de azufre, es posible analizar muestras con contenido de azufre en un intervalo del 0.11 % al 100 % con solo modificar la masa de muestra que se analiza. La Tabla 17 muestra la relación entre la masa que se debe pesar en función de la concentración “esperada” de la muestra, si esa concentración es totalmente desconocida se hace un análisis de ~0.25 g de muestra y dependiendo del resultado si este sale del intervalo lineal se modifica la masa de muestra.

Se aplicó el método a 282 muestras de jales provenientes de una presa de jales ubicada en el Estado de Colima. La determinación de azufre total en jales mineros se hizo en lotes de quince muestras, durante el análisis se aplicó el programa de control de calidad, al finalizar cada lote se analizaron cuatro muestras control para demostrar la confiabilidad del método y liberar de manera segura los resultados. Los resultados de los controles de calidad se fijaron en cartas control para monitorear y detectar derivas, errores sistemáticos o alguna variabilidad del método, en la Tabla 20 muestra los resultados obtenidos del primer lote de muestras con sus respectivos controles de calidad.

La Figura 17 es la curva de calibración obtenida para el análisis de las muestras, en ella se muestra el coeficiente de determinación “R²” con un valor de 0.9989 el cual cumple con el primer control de calidad.

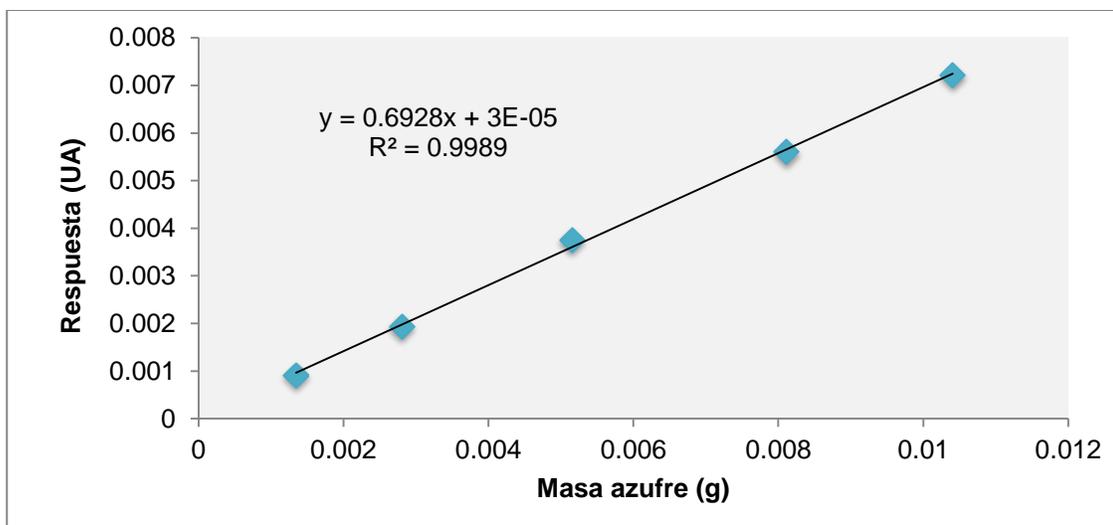


Figura 17. Curva de calibración obtenida en la aplicación del método

Tabla 20. Resultados de la aplicación del método al primer lote de muestras jal

No	Identificación	% Azufre
1	Muestra	3.69
2	Muestra	3.26
3	Muestra	3.93
4	Muestra	4.09
5	Muestra	9.45
6	Muestra	4.43
7	Muestra	4.75
8	Muestra	5.88
9	Muestra	4.05
10	Muestra	4.03
11	Muestra	5.81
12	Muestra	5.14
13	Muestra	2.34
14	Muestra	1.42

15	Muestra	3.74
16	Blanco	0.00 (cumple criterio)
17	MRC de curva	3.25 (Recobro 100.30 %, cumple criterio)
18	MRC	2.29 (Recobro 101.78 %, cumple criterio)
19	Muestra Duplicada (7)	4.81 (DER 1.26 %, cumple criterio)

IV. Conclusiones

Se optimizó la cantidad de catalizador de combustión que se emplea en el análisis de estándares/muestras al reducirlo a un 30 % del valor indicado por el fabricante, el estudio realizado aportó evidencias objetivas que la disminución no afecta la confiabilidad de los resultados que se obtienen al analizar estándares y/o muestras. De este modo el gasto económico que representa el catalizador se reduce en un 70%, además, la emisión de residuos gaseosos y sólidos también se reduce.

Las características de desempeño del método evaluadas en la cumplieron con los criterios de aceptación establecidos se demostró de manera objetiva que el método satisface los requisitos especificados y es adecuado para determinar azufre total en jales mineros.

La prueba de confirmación en matriz indicó que no existe un efecto de la matriz sobre la determinación del azufre presente en las muestras en todo el intervalo lineal, por lo que la presencia de otros componentes en la matriz no modifica la respuesta instrumental del equipo.

Con los resultados de la validación se estableció el programa de control de calidad para asegurar la confiabilidad del método en el análisis rutinario, el programa consiste en el análisis periódico (cada quince muestras) de un blanco, una muestra duplicada, y dos MRC.

El método optimizado y validado permite la generación de resultados confiables en la determinación de azufre total en jales mineros, el método es aplicable a muestras que tengan concentración de azufre entre el 0.11 % y el 100 %.

V. Bibliografía

- Adamo, P. D. (1996). Chemical and mineralogical forms of Cu and Ni in contaminated soils from the Sudbury mining and smelting region, Canada. *Environmental Pollution*(91), 11-19.
- Akcil, A. K. (2006). Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production*, 14, 1139-45.
- Azapagic, A. (2004). Developing a framework for sustainable development indicators for the mining and minerals industry. *Journal of Cleaner Production*, 12(6), 639-62.
- Barwick, V. J. (2011). *Eurachem Guide: Terminology in Analytical Measurement - Introduction to VIM 3*.
- Beall, G. H. (1979). *Patente nº 4140645*. UUSS.
- CENAM & EMA. (2012). *Guía Técnica de Trazabilidad Metrológica e Incertidumbre de Medida en las Mediciones Analíticas que Emplean la Técnica de Espectrofotometría de Absorción Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente*. México.
- Dudka, S. a. (1997). Environmental impacts of metal ore mining and processing: A review. *Journal of Environmental Quality*(26), 590-602.
- Eurolab España. P.P. Morillas y colaboradores. (2016). *Sitio web de Eurachem*. Recuperado el 11 de septiembre de 2016, de www.eurachem.org

- Fabbi, B. P. (1970). Rapid X-Ray Fluorescence Determination of Sulfur in Mineralized Rocks from the Bingham Mining District, Utah. *Applied Spectroscopy*, 24, 426-28.
- Faust, B. (1997). *Modern Chemical Techniques: An Essential Reference for Students and Teachers*. The Royal Society of Chemistry.
- Gothschlich, D. B. (1986). Estimating the rate of generation of acid drainage products in coal storage heaps. *Environmental Technology Letters*(7), 1-12.
- Gray, N. F. (1997). Environmental impact and remediation of acid mine drainage a management problem. *Environmental geology*, 62-71.
- ISO 17025. (2005). *General requirements for the competence of testing and calibration laboratories*. Geneva: ISO.
- ISO 9000. (2015). *Quality management systems – Fundamentals and vocabulary*. GENEVA: ISO.
- Jennings, S. N. (2008). *Acid mine drainage and effects on fish health and ecology: a review*. Bozeman, MT: Reclamation Research Group Publication.
- Kolthoff, I. M. (1939). Amperometric (Polarometric) Titrations. I. The Amperometric Titration of Lead with Dichromate or Chromate. *Journal of American Chemical Society*, 61, 3402–09.
- Laban, K. L. (2000). The Direct Determination of the Forms of Sulphur in Coal Using Microwave Digestion and i.c.p-a.e.s Analysis. *Fuel*, 79, 173-180.

- Lawrence, R. y. (1997). Determination of neutralization potential in the prediction of acid rock drainage. *Fourth International Conference on Acid Rock Drainage*.
- LECO. (2010). *Aplicación 203-821-496. "Sulfur and Carbon Determination in Cement, Clay, Fly Ash, Limestone, Soil, and Ore (2010)*.
- LECO. (2015). *SC832/S832/C832 Sulfur/Carbon Analyser Instruction Manual*.
- Leduc, D. L. (2002). Quantification of bacterial populations indigenous to acidic drainage streams. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1-21.
- López-Santiago, N. (2016). *Estimación de incertidumbre de medida para la medición de azufre total en matrices ambientales sólidas usando Horno LECO-S832*. Ciudad de México: LABQA.
- Magnusson, B. &. (2014). *Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*.
- Mketo, N. N. (2014). A Single-Step Microwave-Assisted Acid Extraction of Total Sulphur in Coal Samples Followed by ICP-OES Determination. *Analytical Methods*, 6, 8505-12.
- Nieto, J. M. (2007). Acid mine drainage pollution in the Tinto and Odiel rivers (Iberian Pyrite Belt, SW Spain) and bioavailability of the transported metals to the Huelva Estuary. *Environment International*(33), 445-55.
- Rein, J. E. (1971). *Methods of Chemical Analysis for FBR Uranium-Plutonium Oxide Fuel and Source Materials*. Los Alamos Scientific Laboratory of the University of California.

- Sayi, Y. S. (2003). Determination of total sulphur in inorganic compounds - An overview. *Indian Journal of Chemical Technology*, 10, 373-381.
- SEMARNAT. (2004). *NOM-141-SEMARNAT-2003 Que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción y postoperación de presas de jales*. México.
- SEMARNAT. (2011). *NOM-157-SEMARNAT-2009 Que establece los elementos y procedimientos para instrumentar planes de manejo de residuos mineros*. México.
- Silverman, M. a. (1964). Microbial formation and degradation of minerals. *Advances in Applied Microbiology*, 6, 153-206.
- Singer, P. C. (1970). Acidic mine drainage: the rate-determining step. *Science*(167), 1121-3.
- Tabatabai, M. A. (1970). A Simple Turbidimetric Method of Determining Total Sulfur in Plant Materials. *Agronomy Journal*, 62, 805-806.
- Taggart, M. F. (2006). After the Aznalcóllar mine spill: arsenic, zinc, selenium, lead and copper levels in the livers and bones of five waterfowl species. *Environmental Research*(100), 349-361.
- Terashima, S. (1978). The Rapid Determination of Total Carbon and Sulfur in Geological Materials by Combustion and Infrared Absorption. *Analytica Chimica Acta*, 101, 25-31.

- VIM. (2012). *International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms*. Geneva: ISO.
- Wauquier, J. (2004). *El refinado del petróleo: Petróleo crudo, productos petrolíferos, esquemas de fabricación*. Madrid: Díaz de Santos.
- Yeheyis, M. S. (2010). Feasibility of using coal fly ash for mine waste contaminant. *Journal of Environmental Engineering*, 682-690.
- Younger, P. L. (2000). *The adoption and adaptation of passive treatment technologies for mine waters in the United Kingdom, Mine Water and Environ* (Vol. 19).
- Zhuang, J. M. (2009). Acidic rock drainage treatment: a review. *Recent Patents on Chemical Engineering*(2), 238-252.
- Zubkov, A. F. (1998). Enthalpies of formation of the palladium sulphides. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 30, 571-81.