

CERTIFICACION DE MATERIALES DE REFERENCIA PARA LA INDUSTRIA MINERA METALURGICA

J. Juárez, A. Salas, F Martínez, E. Campos, E Ramírez
Centro Nacional de Metrología - División Cerámicos
A.P. 1-100 Querétaro, México
Tel. Fax: 211-05-00, jjuarez@cenam.mx

Resumen: En los últimos años se ha incrementado el interés por implementar controles de calidad eficientes que promuevan la excelencia de los productos finales, por lo que la evaluación química de los concentrados es un punto insustituible dentro del esquema de calidad.

Sin embargo la industria Minera Nacional no cuenta con métodos analíticos validados ni con materiales de referencia adecuados que tengan una matriz igual o similar a la del material por analizar. Por esta razón, es primordial contar con materiales de referencia certificados que hayan sido obtenidos de yacimientos nacionales para poder controlar estos elementos dentro de su matriz natural y satisfagan las necesidades analíticas específicas de la industria mexicana.

La división de Materiales Cerámicos del CENAM planteó una propuesta para solventar este problema, ésta consiste en desarrollar, junto con la Industria Nacional, los materiales que apoyen sus actividades.

Inicialmente se ha certificado el material de referencia Mineral de hierro DMR 88a por técnicas de espectrometría para 9 elementos, en este trabajo se presenta las etapas del proceso de certificación, por las técnicas de espectrofotometría de absorción atómica y espectrofotometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente, las cuales son de las más utilizadas para la evaluación química en la industria para este tipo de materiales.

INTRODUCCIÓN

Como parte de los concentrados minerales usados como materia prima existe la presencia de elementos químicos que afectan la calidad de los productos y por lo tanto la productividad industrial, lo que hace necesario conocer la concentración de cada uno de estos elementos y con base a esto tomar las decisiones adecuadas.

La industria minera nacional no cuenta con métodos analíticos validados ni con materiales de referencia adecuados que tengan una matriz igual o similar a la del material por analizar. Por esta razón, es primordial contar con materiales de referencia certificados (MRC) que hayan sido obtenidos de yacimientos nacionales para poder controlar estos elementos dentro de su matriz natural y satisfagan las necesidades analíticas específicas de la industria mexicana.

A través de un programa de desarrollo y certificación de materiales de referencia. El área de Metrología de Materiales del CENAM proporciona apoyo a la industria minera metalúrgica, elaborando junto con las industrias solicitantes, materiales de referencia

certificados con matrices de yacimientos nacionales para que satisfagan necesidades analíticas específicas.

A la fecha se han elaborado gran cantidad de MRC de matriz artificial y de un solo elemento, los cuales son de gran ayuda para diferentes tipos de industrias químicas. Sin embargo para el análisis de muestras complejas no es posible utilizarlos como control de calidad eficiente, debido a los procesos de interferencia que se encuentran al realizar las mediciones analíticas, estas interferencias son inherentes en este tipo de materiales y precisamente se encuentran con frecuencia en la industria minera.

Por esta razón se ha comenzado a elaborar MRC de matriz compleja de yacimientos nacionales, lo que facilita la comparación con los productos elaborados en el país ya que incluyen los mismos efectos interferentes. Algunos de estos MRC se encuentran disponibles para la industria cementera ^[8]

En este trabajo se elaboró el primero para la industria minera metalúrgica, un mineral de hierro al

cual se le certificaron 7 elementos y tres se proporcionan como referencia, sin embargo es apenas un paso para cubrir la gran demanda de este tipo de materiales, que al no ser encontrados en el país se tienen que importar a mayor costo, con tiempos de entrega largos y con matrices que difícilmente se comparan a los productos nacionales, por lo tanto se requiere la certificación de un mayor número de concentrados minerales poder realizar análisis confiables.

Cuando se tenga una cantidad suficiente de MRC nacionales será fácil de utilizarlos como controles de calidad eficientes, que satisfagan las necesidades analíticas, validen métodos analíticos existentes y poder desarrollar nuevas alternativas de medición, así mismo se pueda establecer la cadena de trazabilidad en las mediciones analíticas del país.

Pero más importantes aún son los beneficios al implementar o mejorar los sistemas de aseguramiento de calidad en los procesos de medición y producción, tener la certeza de que se cumple con las especificaciones de calidad del producto y mejorar la competitividad de los productos en el mercado nacional e internacional.^[3]

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El mineral de hierro fue proporcionado por la empresa SICARTSA, en nódulos de 9 a 15 mm de diámetro.

Molienda

La molienda se realizó en tres etapas, las primeras dos en un molino de discos frontales marca Fritch con una separación entre discos de 5 mm y 500 µm. En la tercera etapa se utilizó un molino vibratorio marca Spex. El material final se dividió en ocho bolsas de plástico por medio de cono cuarteo.

Homogeneización

Con el fin de homogeneizar el material se utilizó un subdivisor marca Fritch, con 8 frascos de separación, y velocidad de alimentación de 3,5 unidades de frecuencia de vibración baja de acuerdo al controlador del equipo. Al homogeneizar se obtuvieron 8 porciones que se colocaron en bolsas, se seleccionaron 6 bolsas (2, 3, 5, 6, 7 y 8) y el material de cada una de ellas con un peso promedio de 3,6 kg se separó nuevamente en 8 partes, por lo que se obtuvo un peso de aproximadamente 2,72 kg

por porción, se identificó cada porción en bolsas con número del 1 al 8.

Siguiendo el orden 1-8, cada bolsa de 2,72 kg se dividió en 8 partes de aproximadamente de 340 g bajo las condiciones expuestas anteriormente. Cada una de estas muestras fueron nuevamente separadas en 8 partes de aproximadamente 42,5 g, de las cuales se conjuntaron 2 partes de manera aleatoria para el llenado de cada botella.

Cabe mencionar que las botellas para envasado siguieron el siguiente proceso: Enjuague con agua tipo I, lavado con jabón libre de fosfatos, enjuague con agua, lavado con ácido nítrico al 20 % y permanencia en este por un día, enjuague con agua y permanencia en esta por 1 día, enjuague y secado en flujo laminar clase 100.

Análisis de Homogeneidad

Se realizaron pruebas físicas y químicas con el objeto de garantizar la homogeneidad del material, la evaluación de la homogeneidad física fue realizada en el laboratorio de caracterización de partículas.

Las pruebas físicas consistieron en determinar la distribución del tamaño de partícula en los frascos elegidos. Por medio de muestreo aleatorio estratificado se seleccionaron seis botellas de un total de 256. Para cada botella, por medio de operaciones sucesivas en subdivisor rotatorio, se obtuvieron tres submuestras representativas e independientes, las cuales se dispersaron en agua, y se analizaron utilizando la técnica de dispersión láser. Esto hizo un total de 18 submuestras independientes, cada una de las cuales se leyó por triplicado. No fue necesario aplicar ultrasonido, debido a que la muestra se disgrega perfectamente en agua.

La evaluación de la homogeneidad química fue realizada por medio de espectrometría de fluorescencia de rayos X, analizando Mg, Fe, Mn, S, Ti, Si, Ca, K y Al en una serie de frascos elegidos de manera aleatoria y estratificada. De 10 frasco elegidos por muestreo aleatorio estratificado se analizaron muestras por duplicado.

Certificación del material DMR 88a

Para la determinación de los valores certificados se utilizaron las técnicas de espectrofotometría de absorción atómica por flama (AAF), espectrofotometría de emisión óptica con plasma

acoplado inductivamente (ICP-OES), espectrometría por fluorescencia de rayos X (FRX) con discriminador de longitud de onda, realizando la preparación de muestras por fusión en Tetraborato de Litio y compuestos químicos de alta pureza (>99 %), preparación de la muestra en forma de polvos prensados y combustión en horno de inducción con detección en celda de infrarrojo.

En este trabajo los resultados se darán únicamente para las dos primeras técnicas en donde se analizaron 5 elementos.

Procedimiento general de análisis

Las botellas utilizadas en el análisis fueron seleccionadas en forma aleatoria estratificada, la selección se realizó en 5 de los 8 substratos que se formaron durante la homogeneización del lote.

Para cada botella, se tomaron 2 submuestras y se realizaron tres mediciones por submuestra.

Lavado de material

1. El material a ser utilizado durante la preparación se enjuaga primero con agua tipo 1 tres veces.
2. Se llena con una solución de HNO₃ al 20% y se mantiene así durante 24 h, al término se enjuaga con agua tipo 1 tres veces.
3. El material se llena con agua tipo 1 y se mantiene así durante 15 h
4. Se seca en una campana de flujo laminar en donde se mantiene hasta ser utilizado.

Preparación de muestras

1. Los crisoles de platino se llevan a masa constante (que es cuando se tiene una variación en masa del orden de diezmilésimas de gramo al pesar tres veces el crisol a diferente hora), para esto se colocan en una mufla a temperaturas de 110 °C se sacan, se dejan enfriar por 30 minutos y se procede a pesar).
2. Se coloca la muestra dentro de los crisoles y se secan en una mufla eléctrica a 110 °C hasta obtener masa constante.

3. Una vez que se obtiene peso constante con una variación de 0.0001g se pesa la muestra necesaria para la disolución.
4. A las muestras se les agrega HCl, HNO₃, HF y H₂O en la proporción adecuada a la composición de la muestra.^[4]
5. Las muestras preparadas son disueltas en el horno de microondas, se vacían en botellas de polietileno y se aforan con agua tipo I.
6. Para el patrón de control se realizaron preparaciones independientes, siguiendo el mismo procedimiento descrito en los pasos 1 a 5.

Nota :

El certificado de los MRCs utilizados como patrones de control indican que los valores certificados son proporcionados en base seca ya que la muestra a analizar se seca a 110°C durante dos horas. Con las muestras se realizó el mismo tratamiento hasta obtener peso constante.

El análisis se llevó a cabo en los siguientes analitos: Si, Na, Mg y K por AAF y Ca por ICP-OES.^[1, 2]

El análisis para cada analito de interés se realizó con programas distintos, estos programas consideran la longitud de onda, velocidad de alimentación, optimización del nebulizador y la lámpara a la cual el elemento será analizado, estos programas fueron desarrollados de acuerdo a los manuales de los equipos de ICP-OES y AAF.

El procedimiento de análisis involucró la lectura de blancos y del patrón de control por cada secuencia de muestras en la medición.

El análisis para cada analito se realizó en días diferentes.

Nota :

Se realizó un análisis preliminar para estimar las concentraciones de los analitos presentes en ambos lotes preparando soluciones patrón de 10 mg/kg de cada analito de interés, una solución del patrón de control y una muestra problema de cada uno de los lotes.

Patrones de Control utilizados:

SRM NIST 27k, iron ore (Sibley).

Para las curvas de calibración se utilizaron MRC fabricados por el NIST y por el CENAM.

Finalmente se cálculo la incertidumbre de los pesos para los patrones usados, pesos de las muestras, incertidumbre de los pesos moleculares y finalmente la incertidumbre de la curva de calibración.

RESULTADOS

Se obtuvieron un total de 256 botellas después de los procesos de molienda y homogeneizado, con un peso promedio de $80 \text{ g} \pm 4,5 \text{ g}$ con un intervalo de confianza del 95 %. Cada valor se obtuvo por diferencia entre la botella vacía y llena.

Análisis de Homogeneidad

La Tabla 1 presenta el resumen de los parámetros más importantes para cada botella. Se presentan los diámetros (en μm) a volúmenes acumulados de 10, 50 y 90%, así como la moda (también en μm).

Botella	Submuestra	d(0,1)	d(0,5)	d(0,9)	Moda
90	1	2,77	17,29	59,47	33,65
	2	2,77	16,89	56,99	33,72
	3	2,61	15,83	55,35	24,73
197	1	2,31	14,57	54,18	22,35
	2	2,67	16,54	61,49	33,12
	3	2,61	17,00	64,86	33,84
151	1	2,67	16,44	61,45	25,17
	2	2,59	17,67	62,16	34,14
	3	2,83	18,79	74,11	35,24
37	1	2,49	14,60	50,32	23,78
	2	2,88	18,29	66,23	34,62
	3	2,73	17,31	57,39	33,25
71	1	2,83	18,10	62,01	34,43
	2	2,75	17,20	61,44	33,63
	3	2,76	18,31	70,34	35,33
224	1	2,71	16,90	58,18	33,03
	2	2,73	16,57	53,74	32,08
	3	2,61	16,80	55,56	33,31
Promedio	2,68	16,95	60,29	31,63	
Desviación Estándar	0,136	1,143	5,988	4,298	
Coefficiente de Variación (%)	5,06	6,75	9,93	13,59	

Tabla 1

Al realizar el análisis de varianza con los datos anteriores, se obtuvo para un nivel de significancia de 2,5% un lote homogéneo en el tamaño de partícula.

En los resultados de homogeneidad química por FRX no se encontraron diferencias significativas para los elementos analizados Mg, Fe, Mn, S, Ti, Si, Ca, K, y Al.

Certificación

En la tabla 2 se presenta un ejemplo de las absorbancias obtenidas para los estándares preparados y su respectiva curva de calibración.

Tabla 2. Resultados de la curva de calibración Absorbancia contra Concentración para el Sodio.

Lectura	Conc. (mg/kg)	Absorbancia
Estándar 1	0,252	0,078
Estándar 2	0,502	0,154
Estándar 3	0,749	0,232
Estándar 4	1,000	0,308
Estándar 5	1,251	0,381
Blanco	0,0	0,0
Promedio MRC-NIST	0,877	0,269
Promedio muestras	$0,805 \pm 0,034$	$0,247 \pm 0,010$

Tabla 2

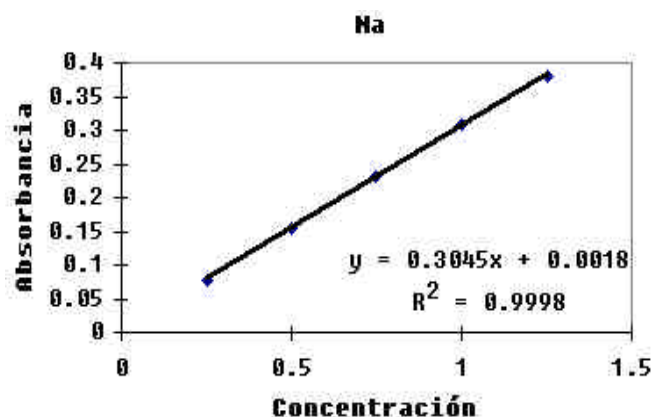


Figura 1. Gráfica de calibración para el Sodio

Posteriormente se multiplica por el factor de dilución y por el factor de porcentaje como elemento Na y como compuesto Na_2O se obtuvo:

	% kg/kg	Des. Est.
Muestra como Na ₂ O	0,053	0,0011
MRC-NIST (control)	0,012	0,0024

El material de referencia utilizado del NIST, tiene una concentración de: 0,012 ± 0,003 % kg/kg lo que nos indica que nuestros resultados son confiables.

De esta forma se obtuvieron los resultados para los 5 elementos analizados y se resume en la tabla 3.

Elemento	Concentración % kg/kg	Desviación Estándar
Na ₂ O	0,053	0,001
K ₂ O	0,049	0,001
MgO	1,093	0,019
Si ₂ O	4,812	0,051
CaO	4,159	0,110

Tabla 3. Resultados de obtenidos para el Na, K, Mg, Si y Ca.

Finalmente se realizó el cálculo de incertidumbre para cada elemento, tomando en cuenta la incertidumbre del peso de la solución, la incertidumbre del peso de la muestra, la incertidumbre de los pesos moleculares y la incertidumbre de la curva de calibración. De lo anterior se obtuvieron los valores de certificación por las técnicas de AAF e ICP-OES. [6, 7]

Analito	Promedio % kg/kg	Incertidumbre estándar
CaO	4,159	±0,110
SiO ₂	4,812	±0,211
Na ₂ O	0,053	±0,003
MgO	1,093	±0,021
K ₂ O	0,049	±0,003

Tabla 4. Resultados de AAF e ICP-OES con el cálculo de incertidumbre

DISCUSIÓN

Debido al largo proceso de certificación que se lleva a cabo para materiales de matriz compleja, se requiere que cada etapa se realice lo más cuidadosamente posible. También se observa que certificaciones de este tipo requieren de una gran

inversión de tiempo, una buena cantidad de personal, así como equipos suficientes y en buenas condiciones para este tipo de desarrollos. Sin embargo, obteniendo la experiencia necesaria, es posible acelerar el proceso de certificación.

Los resultados de AAF e ICP-OES, deben ser afectados por los obtenidos por otra técnica, en este caso la segunda técnica fue la de análisis por FRX, para que finalmente se llegue a la certificación de este material. Posteriormente se realizó el cálculo de incertidumbre combinada basado en la Guía ISO para la expresión de la incertidumbre en las mediciones.

CONCLUSIONES

1. Es posible certificar muestras para la Industria minera metalúrgica mexicana por medio de las técnicas de AAF e ICP-OES, siempre y cuando se acompañe de alguna otra técnica de análisis.
2. Los materiales con matrices complejas, requieren de un largo y delicado proceso de certificación, lo cual complica la velocidad de obtención de materiales de este tipo.
3. Se requiere del apoyo de la industria para poder desarrollar y certificar el mayor número de materiales de referencia con matriz compleja posibles, esto con el fin de contar en el país con lo necesario para el control de calidad en análisis químicos y de esta forma eliminar la dependencia a otros países.

AGRADECIMIENTOS

A la empresa SICARTSA por la donación del material, a la división de Materiales Metálicos del CENAM por el apoyo en equipo y a todos los que participaron para que fuera posible la elaboración de este MRC.

REFERENCIAS

- [1] AtomScan 16/25 Spectrometers. Manual del operador
- [2] N. Howell Furman, Standards Methods of Chemical analysis.
- [3] ASTM C025
- [4] Decomposition Methods in Analytical Chemistry
- [5] Linear calibration using reference materials.- ISO 11095
- [6] Harry H. Ku, Precision Measurement and Calibration. Statistical Concepts and Procedures.- NBS Special publication 300 -Vol 1
- [7] Kingston, Haswell, Microwave - Enhanced Chemistry,- Fundamentals, sample preparation y applications.

- [8] E. Ramírez, Certificación de MRC provenientes de yacimientos nacionales (Parte I Caliza), Acta del X Congreso Nacional de Geoquímica, Año 2000.

