

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y TEXTIL**



**“PROCEDIMIENTO DE OPTIMIZACIÓN Y LECTURA DE MUESTRAS  
GEOQUÍMICAS UTILIZANDO LA TÉCNICA INSTRUMENTAL DE  
ESPECTROMETRÍA DE MASA CON PLASMA DE ACOPLAMIENTO  
INDUCTIVO”**

**INFORME DE COMPETENCIA PROFESIONAL  
PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:  
INGENIERO QUÍMICO**

**POR LA MODALIDAD DE EXPERIENCIA PROFESIONAL**

**PRESENTADO POR:**

**KRISTIAN ANTONIO CANCHUCAJA FERREYRA**

**LIMA – PERÚ**

**2012**

## **Dedicatoria**

A Dios,

Por haberme permitido llegar hasta este punto y haberme dado salud para lograr mis objetivos, además de su infinita bondad y amor.

A mi Padres, suegros y en especial a mi esposa,

Por haberme apoyado en todo momento, por sus consejos, valores y por la motivación constante que me ha permitido ser una persona de bien, pero más que nada por su amor.

Todo este trabajo ha sido posible gracias a ellos.

## **RESUMEN**

La técnica Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo ICP-MS, es una técnica altamente sensible y capaz de determinar de manera simultánea la mayoría de los elementos químicos de la tabla periódica, isotopos y tierras raras.

Los principales beneficios de la técnica instrumental es que ofrece alta productividad y obtiene resultados con bajos límites de detección en la escala de ppb y ppt.

El analista químico es el que conoce el fundamento y manejo del instrumento y está encargado de realizar el procedimiento de optimización y lectura de las muestras geoquímicas, control de la calidad de los resultados y la solución de problemas presentados durante la lectura.

Es por ello que en este informe explica el fundamento del ICP-MS y describe los procedimientos, criterios de optimización y lectura obteniendo resultados de calidad.

## INDICE

I. Introducción.....	07
II. Órgano Empresarial .....	08
III. Relación Profesional-Empleador .....	10
IV. Trabajo Profesional Desarrollado .....	13
V. Desarrollo de las Actividades Profesionales.....	16
Procedimiento de Optimización y Lectura de muestras Geoquímicas utilizando la técnica instrumental de Espectrometría de Masa con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS) Marca Perkin Elmer – Modelo Elan 9000	
V.1.- Fundamentos de la Técnica Instrumental ICP-MS.....	16
V.1.1.- Historia y evolución de la Técnica Instrumental ICP-MS.....	16
V.1.2.- ICP Masa.....	17
V.1.3.- Tabla Periódica de los Elementos Químicos.....	17
V.1.4- Isotopos y Espectro de Masas.....	19
V.1.5.- Principios del Plasma de Acoplamiento Inductivo de Argón.....	19
V.1.5.1.- Generación del Plasma.....	20
V.1.5.2.- Plasma e ionización.....	21
V.1.6.- Componentes de instrumento ICP-MS marca Perkin Elmer-Elan 9000.....	22
V.1.6.1.- Nebulizador.....	23
V.1.6.2.- Cámara Rociadora o de Espray.....	23
V.1.6.3.- Antorcha.....	25
V.1.6.4.- Interfase.....	25
V.1.6.5.- Lentes Iónicos.....	27
V.1.6.6.- Filtro de Masa - Cuadrupolo .....	28
V.1.6.7.- Detector.....	28
V.1.7.- Interferencia en la técnica instrumental - ICP-MS.....	29
V.1.7.1.-Interferencias Espectroscópicas.....	29

V.1.7.2.-Interferencias no espectroscópicas o efecto de matriz.....	32
V.1.8.-Encendido del Sistema de Vacío y Plasma del Instrumento ICP-MS-de Marca Perkin Elmer y modelo Elan 9000.....	33
V.2.-Procedimiento de Optimización del Instrumento ICP-MS de Marca Perkin Elmer y modelo ELAN 9000.....	36
V.2.1.-Procedimiento de Optimización Completa.....	36
V.2.1.1.-Calibración de masas o tuning.....	36
V.2.1.2.-Alineación del haz de luz X-Y.....	38
V.2.1.3.-Optimización del flujo del Nebulizador.....	38
V.2.1.4.-Optimización del Voltaje de los Lentes.....	40
V.2.1.5.-Optimización automática del Voltaje de los Lentes.....	40
V.2.1.6.-Reporte final de Optimización del Instrumento ICP-MS.....	42
V.2.1.7.-Optimización del detector del instrumento ICP-MS.....	43
V.2.1.8.-Diagrama de flujo-Optimización Completa.....	47
V.2.2.-Optimización Diaria.....	48
V.2.3.- Optimización Semanal.....	48
V.2.3.1.-Diagrama de Flujo-Optimización Semanal.....	49
V.2.3.2.-Diagrama de Flujo – Optimización Diaria.....	50
V.3.-Lectura de muestras geoquímicas por la técnica instrumental ICP-MS.....	51
V.3.1.- Preparación de Muestras para ICP-MS.....	51
V.3.1.1.-Operaciones Físicas.....	51
V.3.1.2.-Operaciones Químicas.....	53
V.3.2.-Metodos de Ensayo para la lectura de muestras por la técnica instrumental ICP-MS.....	55
V.3.2.1.- Método de Ensayo MS 41i- Digestión Parcial.....	55
V.3.2.2.- Método de Ensayo MS 61i- Digestión Total.....	58
V.3.3.- Método de Lectura por la técnica la técnica Instrumental ICP-MS.....	60
V.3.3.1.-Aseguramiento de la Calidad.....	60
V.3.3.2.-Material de Referencia Certificados.....	62

V.3.3.3.-Descripción de soluciones utilizadas para la lectura.....	67
V.3.3.4.-Controles de calidad para la lectura de muestras geoquímicas por ICP-MS.....	69
V.3.3.5.-Orden de muestras y controles por gradilla de lectura.....	70
V.3.3.6.-Descripción del software del ICP-MS utilizado para la lectura.....	71
V.3.3.7.-Procedimiento de lectura de muestras geoquímicas por la técnica instrumental ICP-MS.....	73
V.3.3.8.-Control y seguimiento en la lectura por ICP-MS.....	76
V.4.-Análisis de Resultados.....	76
V.4.1.-Criterios para el análisis de resultados.....	77
V.4.2.- Resultados de la lectura del método de ensayo - Ms41i.....	77
V.4.2.1.-Descripción de la lectura del método de ensayo - Ms41i.....	77
V.4.2.2.-Reproceso de la lectura del método de ensayo - Ms41i.....	78
V.4.3.-Algunas dificultades que se presentan en la lectura por la técnica instrumental ICP-MS.....	84
V.4.3.1.-Contaminación de muestras por arrastre por muestras altas en la orden de lectura.....	84
V.4.3.2.-Muestra de alta concentración en los analitos Ca y Fe.....	85
V.4.4.-Comparaciones de resultados entre las técnicas instrumentales ICP-Óptico e ICP-MS.....	90
VI.- Conclusiones y recomendaciones.....	93
VI.1.- Conclusiones.....	93
VI.2.- Recomendaciones.....	94
VII.- Bibliografía.....	96
Anexos	

## **I.- INTRODUCCIÓN**

El Perú es un país minero por naturaleza y es de total importancia saber con exactitud, precisión y veracidad que analitos y cuanto del mismo contiene una muestra de mineral.

Es por eso que el Laboratorio Geoquímico Certificado es muy importante tanto para el País como para las empresas mineras ya que es capaz de analizar muestras de minerales o mejor llamadas Geoquímicas, ofreciendo resultados de calidad, siguiendo técnicas, procedimientos y metodologías validadas por entidades correspondientes.

Estos resultados numéricos permiten tomar decisiones tales como inversiones y procesos de transformación de importancia económica para las mineras y el País.

En el Laboratorio Geoquímico se desarrolla diversas actividades desde el tratamiento del mineral desde su estado natural hasta el análisis e identificación de las concentraciones de los analitos presentes en las unidades de ppb, ppt, ppm. Cada una de estas actividades es de total cuidado y de vital importancia ya que de esto depende la calidad y la fluidez de la producción en la empresa.

En la empresa el manejo de equipo Instrumental ICP-MS es la actividad más importante por sus grandes ventajas y beneficios de análisis multielemental y su alta sensibilidad.

## II.- EL ORGANISMO EMPRESARIAL

### II.1.- Datos Principales de la Empresa:

- Nombre comercial: ALS LABORATORY GROUP
- Razón Social: ALS PERÚ SA
- Dirección legal: Calle 1 Lt. 1-A Mz. D, Urb. Industrial Bocanegra, Distrito y Provincia Constitucional del Callao.
- Tipo de Empresa: Sociedad Anónima
- RUC: 20220964869

### II.2.- Línea de Producción

- Ensayos y análisis Técnico de muestras Geoquímicas.

### II.3.-Diagrama de línea de Producción



Figura 1: Diagrama General de Producción en el Laboratorio Geoquímico

### II.4.-Estructura Orgánica

- Organigrama de la Empresa



ORGANIGRAMA DE ALS PERÚ S.A

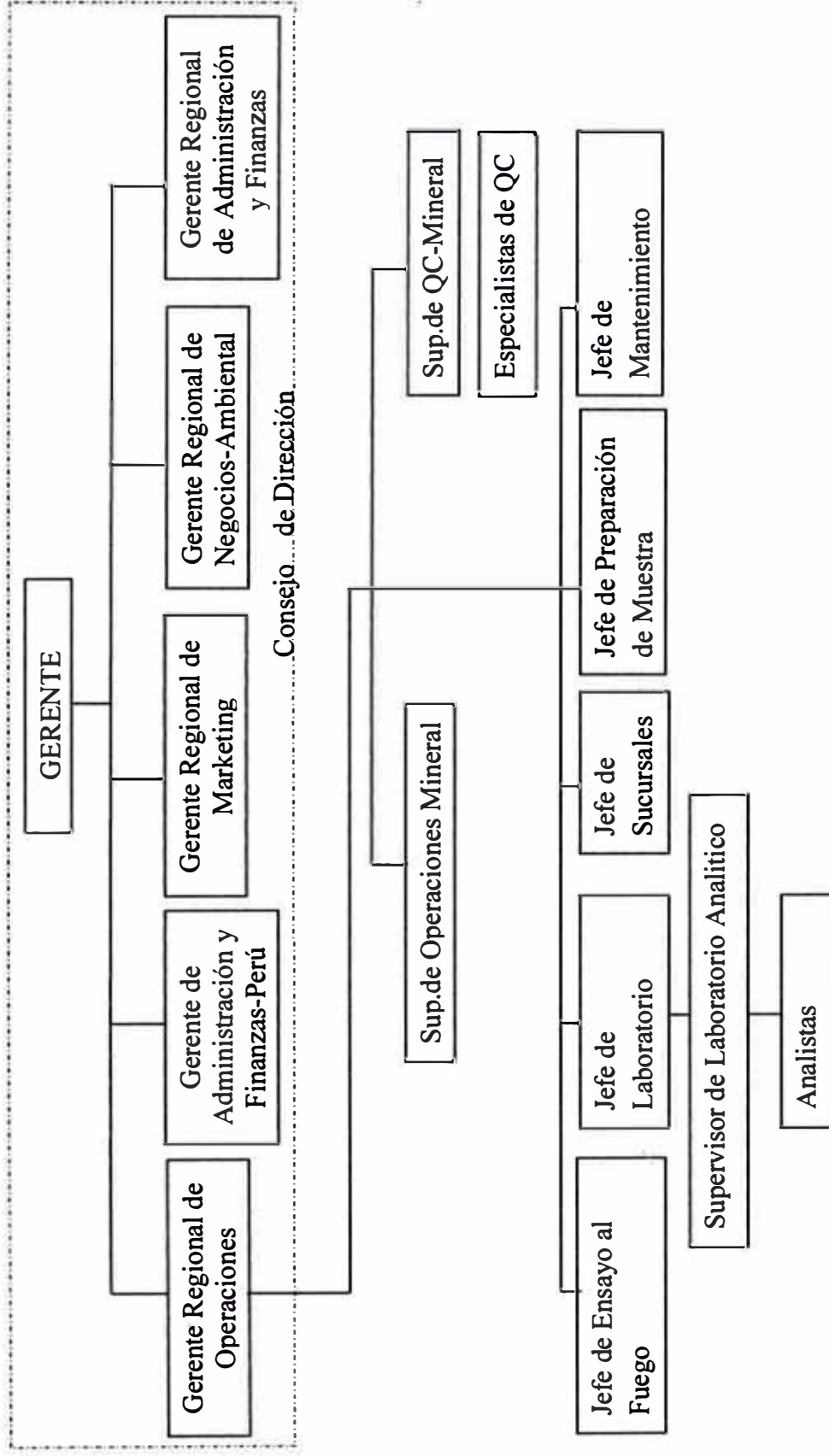


Figura 02: Organigrama de ALS PERU S.A

### **III.- RELACION PROFESIONAL-EMPLEADOR**

Resumen Ejecutivo:

#### **III.1.- Empresa I: INSPECTORATE SERVICES PERU S.A.C**

-Duración: 24 de Mayo de 2008 hasta el 30 de Abril de 2010.

(1 año, 11 meses y 6 días).

-Cargo: ANALISTA QUIMICO JUNIOR EN EL LABORATORIO DE  
MEDIO AMBIENTE

-Funciones:

Tratamiento para el análisis de metales en muestras de aguas, aire y suelos siguiendo los procesos de digestión, y lectura por Espectroscopia de Absorción Atómica.

#### **III.2.-Empresa II: ALS PERU S.A**

-Duración: 17 de Mayo de 2010 hasta la Fecha.

-Cargo: ANALISTA QUIMICO I MINERALES.

-Funciones:

Lectura de metales de muestras provenientes de mineras, por Espectroscopia de Absorción Atómica e Plasma de acoplamiento inductivo – Masa (ICP-Ms).

#### **III.3.- DOCUMENTOS PROBATORIOS**

## CERTIFICADO DE TRABAJO

Por la presente dejamos constancia que el Sr. **Canchucaja Ferreyra Kristian Antonio**, identificado con **DNI 41311293** ha venido laborando, desde el **24 de Mayo de 2,008** hasta el **30 de Abril de 2,010**, desempeñando el cargo de **Analista Junior**.

El Sr. **Canchucaja Ferreyra Kristian Antonio**, en este lapso de tiempo demostró en todo momento profesionalismo, disposición para el trabajo en equipo y responsabilidad.

Se expide el presente certificado para los fines que estime conveniente.

Callao, 30 de Abril de 2,010

ALS

ALSC 0868/11

Callao, 22 de agosto de 2011

Señores:  
Universidad Nacional de Ingeniería  
Facultad de Ingeniería Química y Textil

Atención: Ing. Carlos H. Morales Comettant

Presente

Estimados señores:

ALS PERU S.A., con domicilio en Calle 1 Lt. 1-A Mz. D, Urb. Industrial Bocanegra, Distrito y Provincia Constitucional del Callao, Departamento de Lima, a través de su Jefe de Personal, consta que el Señor:

CANCHUCAJA FERREYRA KRISTIAN ANTONIO, identificado (a) con D.N.I. 41311293 , viene laborando para nuestra empresa desde el 17 de mayo de 2010 a la fecha; desempeñándose actualmente bajo la posición de Analista Químico I Minerales.

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

Atentamente,

#### **IV.- TRABAJO PROFESIONAL DESARROLLADO**

- Empresa: ALS Perú Minerales.

- Cargo desempeñado:

Analista Químico I Minerales en el área de Espectroscopia (ICP-MS).

- Tiempo de prestación:

Mayo 2010 hasta la fecha.

- Funciones asignadas:

El analista químico I minerales en el área de espectroscopia maneja el Instrumento ICP-MS. La cual tiene la función de establecer las condiciones optimas al instrumento y realizar la lectura de las muestras de minerales, previamente tratadas como también hacer seguimiento a las lecturas de las muestras verificando los resultados de los controles de calidad tales como: Blancos, material de referencia, duplicados y control de calidad sintético(QC1).

- Principales actividades profesionales realizadas:

Optimización diaria, semanal, mensual.

Limpieza y cambio de lentes, orificio de presión diferencial (DPA), puerta de paso (Gate).

Limpieza y mantenimiento del sistema de ingreso de muestra tal como el Niágara, Automuestrador

Preparación de estándares de control de calidad y soluciones de calibración.

Aprobación de estándares.

- Preparación de soluciones tales como el estándar interno, solución de enjuague, solución para optimizar XY, y solución para optimizar al detector (Dual Detection).
  - Verificación de calibración de dispensadores y micro pipetas.
  - Llenado de registros tales como: producción, optimización y condiciones ambientales.
  - Lectura de muestras
  - Control de calidad de resultados.
  - Identificación y solución de problemas frecuentes.
- Responsabilidades:

#### Gestión de Calidad:

- Realizar todos los trabajos de ensayo usando procedimientos de operación estándar a menos que específicamente se instruya lo contrario.
- Trabajar en equipo para mantener el flujo de trabajo ininterrumpido en el laboratorio.
- Garantizar que los resultados del cliente se mantengan confidenciales, la falta a esta disposición podría ser causal de despido y puede conducir a una acción legal por parte del cliente afectado.
- Garantizar que todos los procedimientos de ensayo se mantengan confidenciales y que no sea accesible a persona externa alguna a menos que se autorizado por la gerencia superior.
- Mantener el lugar de trabajo limpio y ordenado conducente a la producción de resultado de resultados de calidad.

- Garantizar que los equipos que hayan excedido su tiempo de calibración o que estén dañados no se usen en laboratorio de ensayo.

Seguridad y salud ocupacional:

- Trabajar de manera de no colocarse o colocar a sus compañeros de trabajo en peligro.
- Informar al personal superior apropiado de las condiciones de trabajo potencialmente inseguros.
- Garantizar que los reactivos químicos y desechos peligrosos seas correctamente etiquetados, manipulados y almacenados.

Protección del medio ambiente:

- Eliminar los reactivos químicos y productos de desecho de acuerdo a los protocolos de la compañía y los reglamentos gubernamentales.
- Uso adecuado de la energía

## **V.-DESARROLLO DE LAS ACTIVIDADES PROFESIONALES**

Procedimiento de Optimización y Lectura de muestras Geoquímicas utilizando la técnica instrumental de Espectrometría de Masa con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS) Marca Perkin Elmer Modelo Elan 9000

### **V.1.- Fundamentos de la Técnica Instrumental ICP-MS**

#### **V.1.1.- Historia y evolución de la Técnica Instrumental ICP-MS**

La técnica instrumental ICP-MS tiene sus principios en la espectrometría de emisión atómica usando una fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES). Los primeros equipos comerciales de ICP-AES fueron comercializados en 1974. Desde 1980 esta técnica fue la más relevante en el análisis de lixiviados de rocas, sedimentos, suelos, análisis de aguas, monitorización ambiental, prospección mineral e investigación médica.

Sin embargo existían numerosos problemas de efectos de matriz debido a las altas concentraciones requeridas de muestra. De aquí surgió la necesidad de introducir un analizador de masas tomando como base la ionización basada en el plasma de acoplamiento inductivo. Esta es la idea básica del ICP-MS cuya finalidad fue la de minimizar los efectos de matriz. Después de un inicio incierto causado por la inexperiencia en compensar los efectos de matriz y en parte por la deficiencia en la instrumentación, la técnica de ICP-MS se estableció firmemente en un número creciente de laboratorios llegando a convertirse en el método preferido para la determinación de elementos traza.

Los primeros equipos ICP-MS fueron fabricados en el Reino Unido por VG Isotopes Ltd. (PlasmaQuad) y en Canadá por Sciex (Elan) a mediados de 1983, aunque no fue hasta 1984 cuando se instaló el primer equipo de laboratorio, y hacia 1992 había ya 450 equipos instalados en el mundo. (1)



### **V.1.2.- ICP Masa**

Es una técnica instrumental - analítica se utiliza para cuantificar los elementos químicos utilizando espectrometría de masa de los iones generados por un plasma de acoplamiento inductivo. Siendo la espectrometría de masa la separación y medición de las masas individuales de los átomos que conforman un material dado. (2)

#### **Beneficios Analíticos**

- Análisis cuantitativo multielemental rápido.
- Límites de detección muy bajos (PPT, PPB, PPM).
- Simplicidad espectral, el cual permite ver el espectro completo como también corregir interferencias isobáricas y poli atómicas, espectrales.
- Puede ser automatizado.
- Es el único método capaz de Analizar Isotopos.

#### **Aplicaciones**

- Mediciones de contaminantes medio ambientales aplicado al control ambiental y Normas gubernamentales.
- Mediciones de contaminantes en la sangre y orina aplicado a seguridad y salud ocupacional.
- Petroquímicos - Químicos de ultra alta pureza
- Semiconductor - Químicos de ultra alta pureza
- Geoquímicas
- Metalúrgicas

### **V.1.3.- Tabla Periódica de los Elementos Químicos**

La tabla periódica de los elementos químicos nos brinda las características y propiedades de los elementos siendo los más importantes el número atómico y la masa atómica. Los espectros de masa de los elementos siguen el mismo orden en que están la tabla periódica.(10)



Figura 03: Tabla Periódica – Elementos determinados por ICP-MS, Isotopos y aproximado límite de detección

#### V.1.4- Isotopos y Espectro de Masas

Cuando dos elementos tienen el mismo número de protones y diferente número de neutrones se dice que son Isotopos. Cada isotopo existe con cierto porcentaje de abundancia natural y este valor es constante.

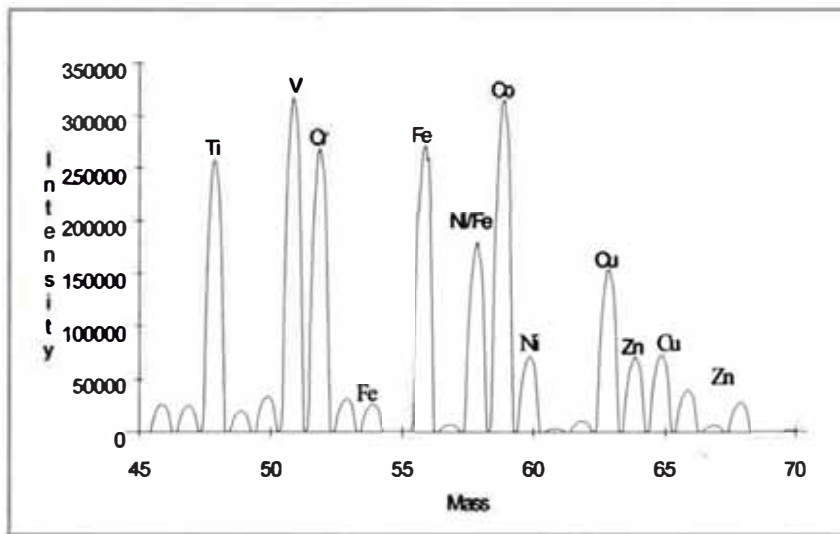


Figura 04: Espectro de masas de iones de una y doble carga

El espectro de masa es una serie de picos que corresponden a la relación masa carga ( $m/z$ ).

El espectro en ICP-MS es una grafica compuesta de la señal como Intensidad del Ion (Y) vs. Relación Masa/Carga (X), si el ión es de una sola carga, este es positivo y el espectro de masa corresponde a esta masa. Si el ión es de doble carga, este aparecerá en el espectro como la mitad de esta masa.(1,2)

#### V.1.5.- Principios del Plasma de Acoplamiento Inductivo de Argón



Figura 05: Plasma de Argón encendido

En el proceso de generación del plasma, los iones de Ar y los electrones libres presentes son acelerados siguiendo trayectorias anulares, debido a la alternancia del campo magnético presente generado por el generador de radiofrecuencia.

#### V.1.5.1.- Generación del Plasma

- (a) Un flujo tangencial de Ar pasa por la camisa externa de la antorcha.
- (b) Se aplica potencia de radio frecuencia el espiral, produciendo un intenso campo electromagnético en su zona de influencia.
- (c) Una chispa de alto voltaje aplicada sobre el argón produce electrones libres.
- (d) Los electrones libres son acelerados por el campo de radio frecuencia produciendo colisiones e ionizando el Ar.
- (e) El plasma de acoplamiento inductivo (ICP) se ha generado y se confina al final del lado abierto de la antorcha.

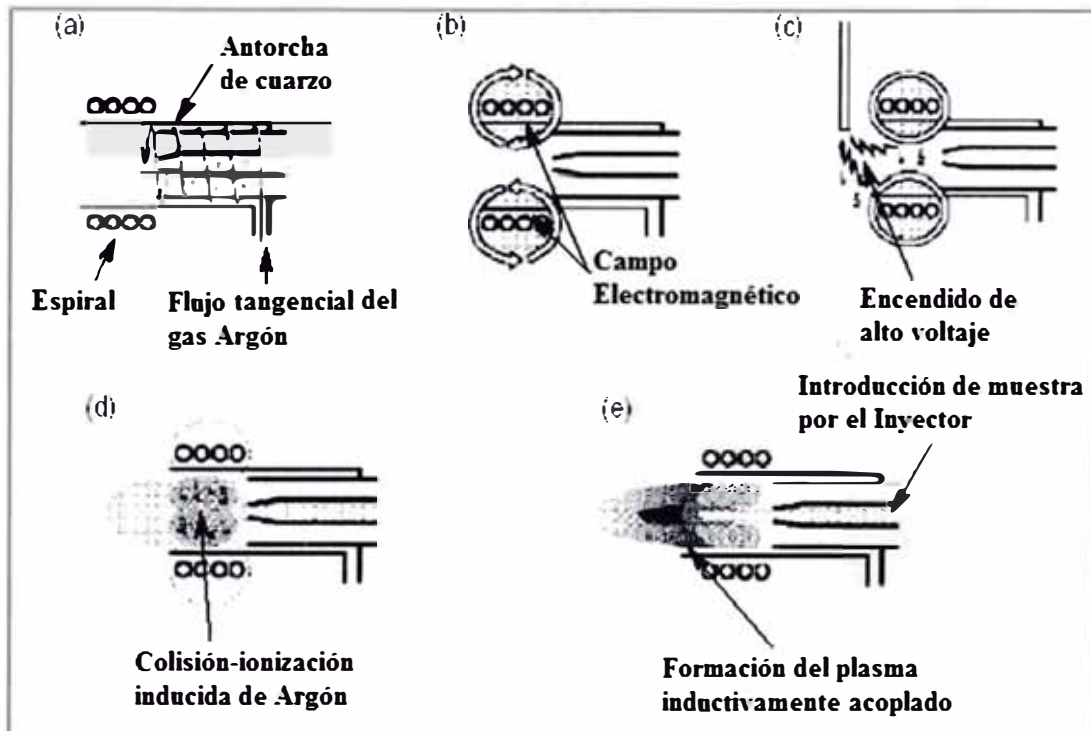


Figura 06: Pasos en la generación de un plasma.

### V.1.5.2.- Plasma e ionización

Las gotas que contienen la matriz de la muestra y los elementos a ser determinados son secados convirtiéndose en sólido y por el incremento de la temperatura se vuelven un gas. Como los átomos viajan a través del plasma, ellos absorben más energía del plasma y eventualmente liberan un electrón para formar un ion simplemente cargado. Este ion simplemente cargado sale del plasma e ingresa a la región de la interface donde están ubicados los conos. [2,3]

La temperatura en el plasma llega a 6000 °K y es suficientemente alta para producir iones. El generador es de 40 MHz y es controlado por campos electromagnéticos.

Es decir cuando plasma y solución de la muestra está en contacto, la muestra sufre una serie de cambios secuenciales en las diferentes zonas del plasma y finalmente se crea los iones.(2)

Estos son:

Vaporización ----- Atomización ----- Ionización

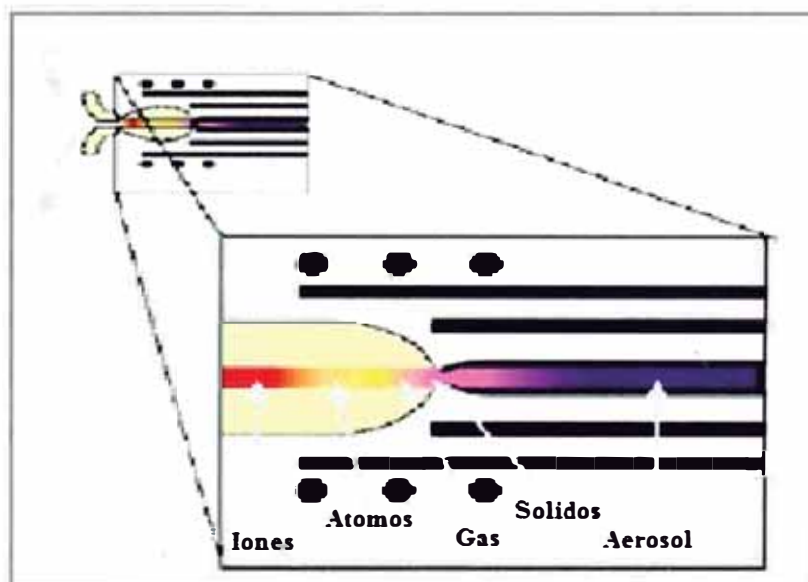


Figura 07: Secuencia de ionización

### V.1.6.- Componentes de instrumento ICP-MS marca Perkin Elmer-Elan 9000

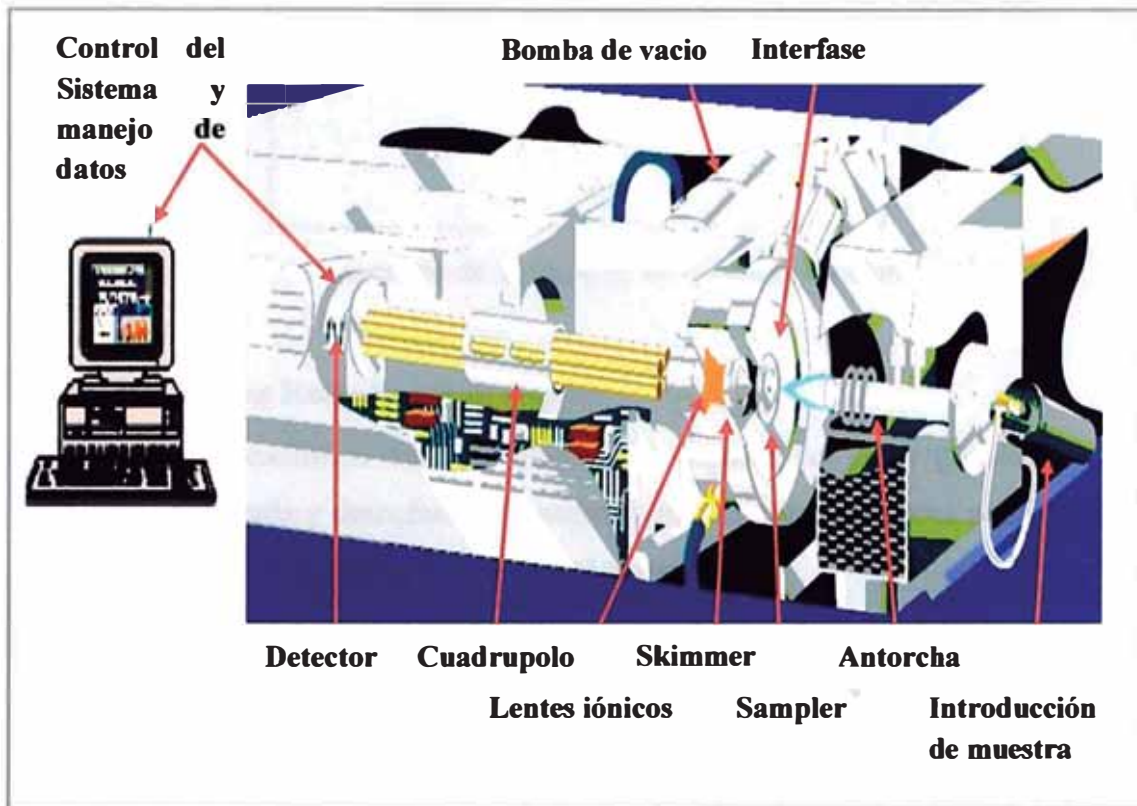


Figura 08: Componentes del ICP-MS

#### V.1.6.1.- Nebulizador

Los análisis por ICP-MS se realizan sobre muestras líquidas, la muestra es introducida hacia el plasma mediante una corriente de gas en forma de aerosol originado por el nebulizador el nebulizador Concéntrico o Meinhard es el más usado para el análisis de muestras geoquímicas y esta está basada en la pulverización de la muestra líquida introducida a través de un tubo central por medio de un flujo de Argón que viaja en un tubo externo y concéntrico.(2)

La principal ventaja es que mejora considerablemente la relación señal/ruido (background) y minimiza el gasto del gas Argón.

Su desventaja es que se obstruye fácilmente por acumulación de micro partículas o sólidos disueltos y están construidos de vidrio por lo que no son resistentes al ácido fluorhídrico (HF).



Figura 09: Generación de aerosol en un nebulizador Concéntrico

### V.1.6.2.- Cámara Rociadora o de Espray

La cámara de rociadora tiene la función de separar las gotas grandes de la solución nebulizada y desecharlas y asegurar que las gotas pequeñas permanecen en suspensión en el flujo de gas y llegue al plasma.

La eficiencia del transporte del aerosol se define como el porcentaje de masa de solución nebulizada que llega al plasma. Para que este porcentaje sea alto el nebulizador debe producir gotas inferiores a  $10\ \mu\text{m}$  de diámetro.

Cuando el flujo de gas con el aerosol entra en la cámara de rociadora, sufre cambios en su dirección de modo que las gotas grandes se chocan sobre las paredes para luego desecharse por drenaje.

Tipos de cámaras rociadora más convencionales:

#### 1.-Cámara Ciclónica.

La Cámara Ciclónica es la más usada para el análisis de muestras geoquímicas y está asociada a nebulizadores concéntricos. Tiene forma de espiral de modo que por fuerza centrífuga las partículas más grandes chocan con las paredes y son drenadas por la parte inferior y las que tienen el tamaño adecuado pasan al inyector por la parte superior hacia el plasma.



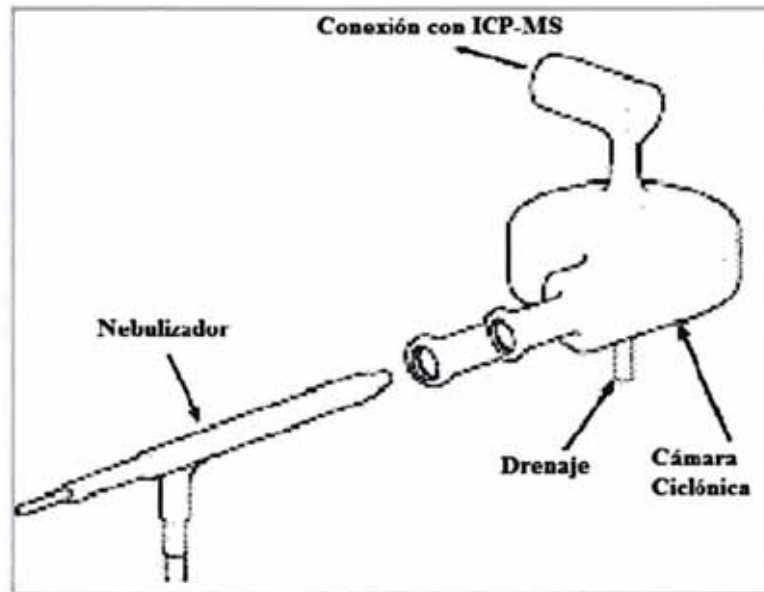


Figura 10: Cámara de Espray Ciclónica.

## 2.-Cámara Scott o de doble paso

La cámara Scott consiste en un tubo central abierto por un extremo e insertado en un tubo cerrado de mayor diámetro.

Por su extremo inferior se produce el drenaje de las partículas de aerosol excesivamente grandes y por la parte superior se comunica con el inyector y la antorcha.

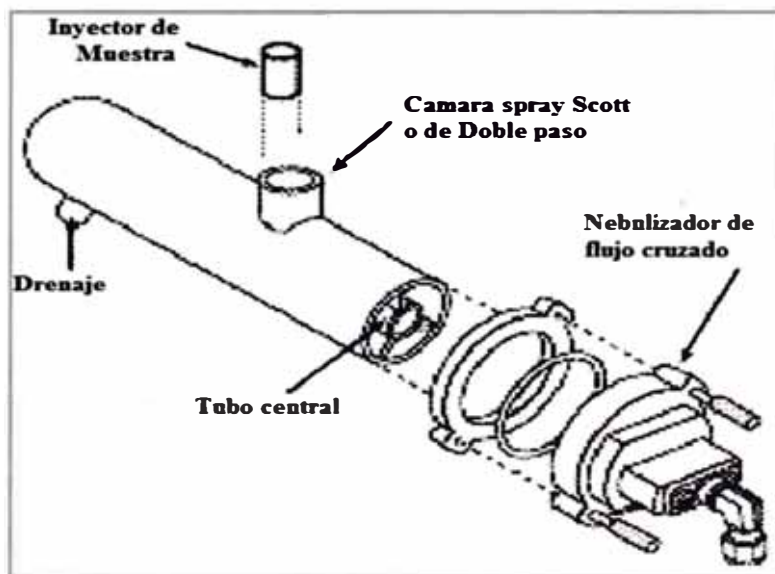


Figura 11: Cámara de Espray de doble paso o de Scott.



### V.1.6.3.- Antorcha

Se construyen con un alto grado de exactitud usando cuarzo de gran calidad, siendo una parte principal para la estabilidad y formación del plasma soportando varios cientos de grados, así como el ataque químico y altos niveles de radiación electromagnética a longitudes de onda que se extienden en la región del ultravioleta. Estas condiciones causan cambios físicos y químicos en el cuarzo, por lo que con el tiempo se degrada, siendo necesaria la limpieza y hasta el remplazo.

La antorcha se monta horizontalmente con el centro del inyector alineado sobre el eje. Los últimos 25 mm de la antorcha donde pasa el argón de enfriamiento debe estar dentro del espiral de fuente de radiofrecuencia o Coil, tal que la distancia entre la espiral y el cono debe ser de unos 3 a 5 mm.

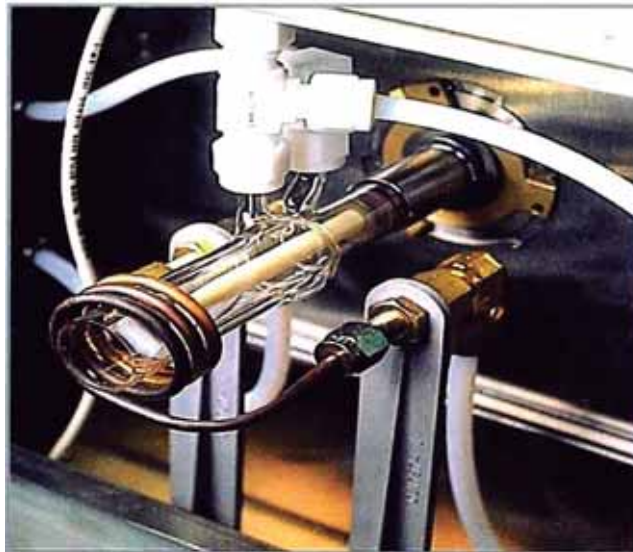


Figura 12: Antorcha, inyector y bobina del plasma montada.

### V.1.6.4.-Interfase

La función de la interfase es extraer gas con los iones generados por el plasma por medio de un vacío para luego llevarlos hacia los lentes iónicos a través de unos conos que tienen unos orificios de medidas características.

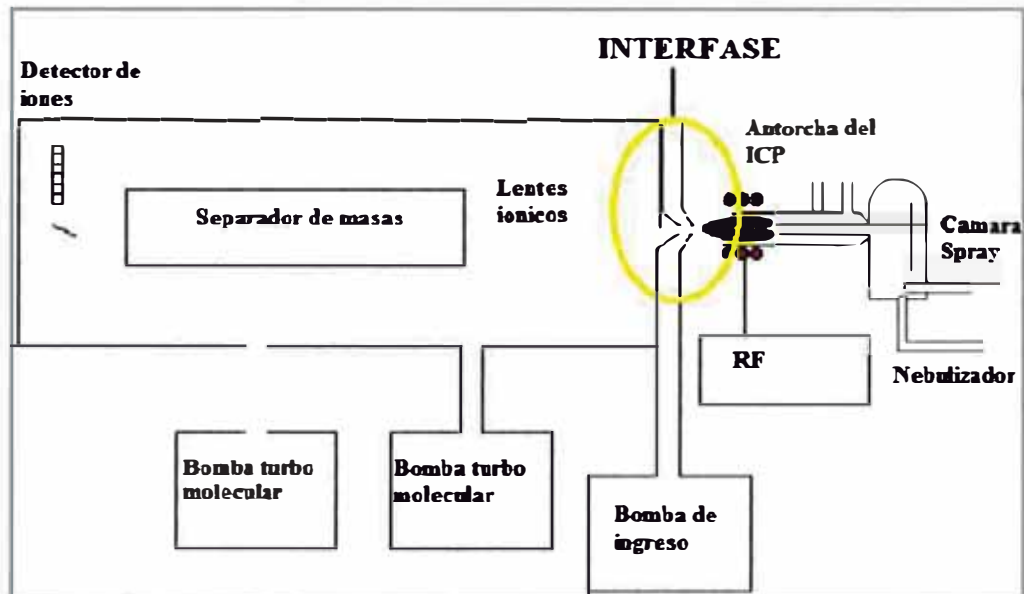


Figura 13: Localización de la interfase en el ICP-MS

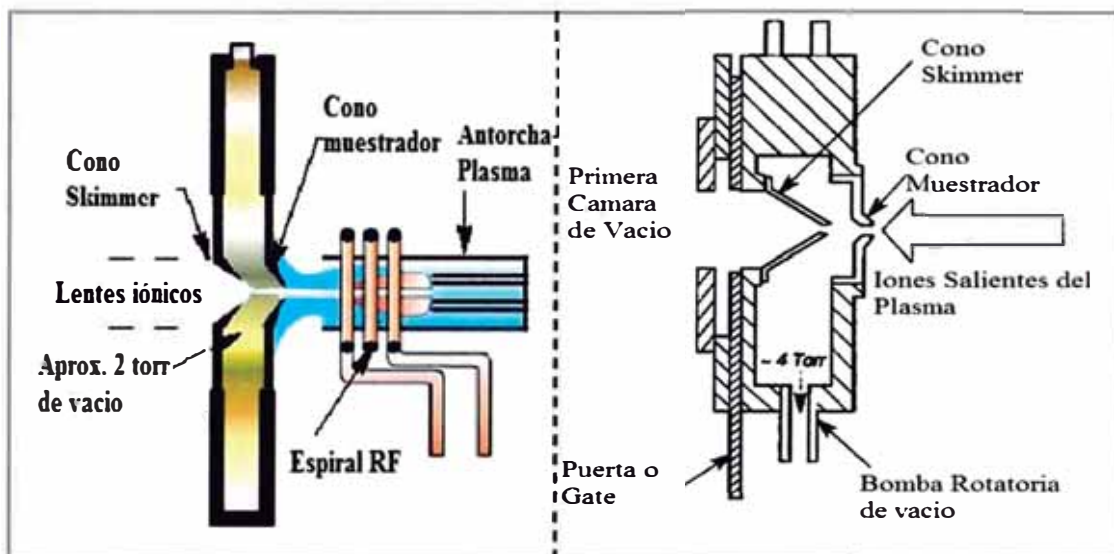


Figura 14: Interfase

La interfase es el área que está entre los conos. El muestreador (Sampler) y el punteado (Skimmer) que inyecta el flujo del plasma a la zona de vacío de la interfase por medio de un vacío diferencial de presión atmosférica (760 Torr) donde se encuentra el plasma hasta unos 2 Torr.(2)

### -Conos

Los conos más usados son de Ni ya que son mas económicas que los de Pt y duran varias semanas, su limpieza es periódica sobre todo si la muestra tiene muchas sales o está muy acidulada

El cono punteado es más pequeño y menos robusto que el muestreador, sobre todo en la punta la cual es mucho más aguda y regular. Se colocan generalmente entre 6 a 7 mm de distancia. La función de la punta de este cono tiene una repercusión directa sobre la sensibilidad del aparato y sobre el nivel de iones poli atómicos. Generalmente no tiene por qué bloquearse en comparación con el muestreador.

### V.1.6.5.- Lentes Iónicas

La función de las lentes iónicas es alinear los iones extraídos por la interfase y enviarlos al filtro de masas.

Los iones son alineados para que ingresen por el centro del filtro de masa mediante campos eléctricos de los lentes iónicos.

Cada lente incorpora un disco central para prevenir que los fotones del plasma puedan llegar al detector, que se denomina sombra de parada (photonstop o Shadow Stop).



Figura 15: lentes iónicas en un equipo de ICP-MS

### V.1.6.6.- Filtro de Masa - Cuadrupolo

Son cuatro barras de metal que se encuentran paralelas y equidistantes al eje. La función del espectrómetro de masas cuadrupolar consiste en separar los iones en función de su relación masa/carga es decir separa un tipo de elemento (ion) actuando como un filtro de masa.(2)

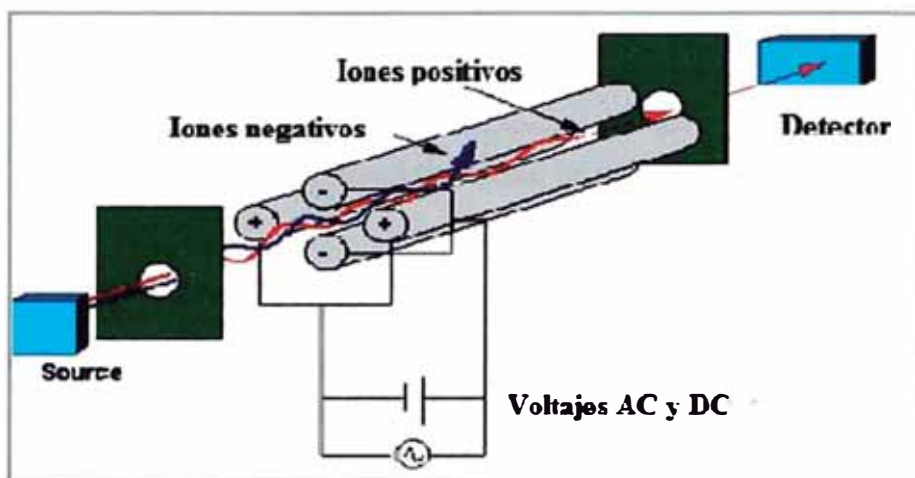


Figura 16: Esquema de funcionamiento del analizador cuadrupolo.

Los campos electromagnéticos irradiados a través de las barras del cuadrupolo, el cual permite que solo una masa ( $m/z$ ) pase a la vez. Muchas masas ingresan pero una sale a la vez.

### V.1.6.7.- Detector

El más utilizado es el electrón multiplicador (Channeltron electrón multiplier). El efecto es muy parecido al fotomultiplicador. Es un tubo de vidrio abierto con un cono en una terminación.

Tiene la función de contar el número de iones que salen del filtro de masas.

Los iones que salen del cuadrupolo colisionan con el detector, esto produce una cascada de electrones, los cuales pueden ser medidos por la señal electrónica

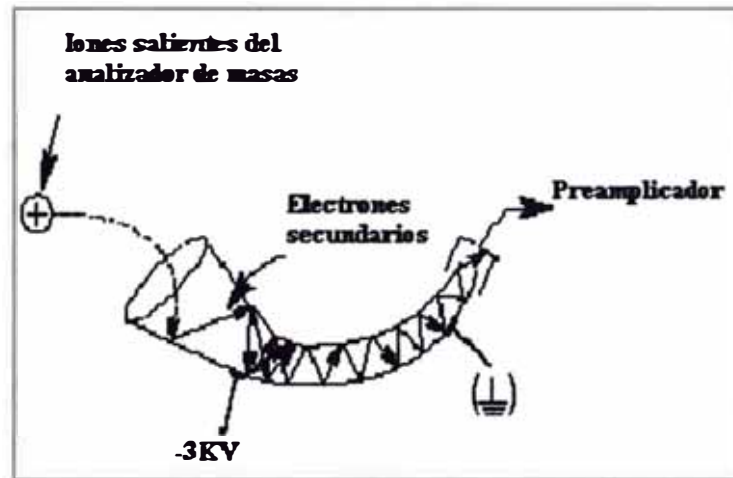


Figura 17: Esquema de funcionamiento de un detector channeltron.

### V.1.7.- Interferencia en la técnica instrumental - ICP-MS

Una interferencia es la razón que afecta la señal de un analito, cuando este es de la misma señal y concentración de este analito en la curva de calibración. La extensión de los problemas de interferencia está relacionada con la naturaleza de la matriz y contenido de la muestra.

La técnica ICP-MS ofrece numerosos beneficios sin embargo durante el desarrollo del método es necesario comprender la influencia de las interferencias espectrales que pueden afectar el resultado final.

Existen dos tipos de interferencias principales:

- Espectroscópicas
- No espectroscópica o efectos de matriz.

#### V.1.7.1.-Interferencias Espectroscópicas

Cuando las interferencias ocurren en presencia de otros isotopos o elementos con el mismo peso atómico o numero de masa en los analitos de interés, estas son llamadas interferencias espectrales o espectroscópicas.(1)

Las interferencias espectroscópicas se subdividen en:

- Solapamientos isobáricos.
- Iones Poliatómicos.
- Iones oxidados refractarios.
- Iones con carga doble

#### 1.- Solapamientos isobáricos

Un solapamiento isobárico existe cuando dos elementos tienen igual masa. En general, las dos masas pueden diferir por una pequeña cantidad, pero la resolución 0,005 m/z no puede ser resuelta por un analizador de masas cuadrupolo usado normalmente en los equipos ICP. Para discriminar las masas hay que utilizar un sistema de resolución con un doble enfoque de masas.

Sin embargo, un problema más grave existe entre Hg y Pb con la masa 204.

$^{204}\text{Pb}$  es el único isótopo estable de Pb, por lo que su determinación precisa es crítica, ya que el resto de las masas se dividen por él.

Hg está en bajas concentraciones en muestras geológicas, pero es un contaminante común en  $\text{HNO}_3$ , por lo que es necesario realizar una corrección, haciendo una medida de  $^{201}\text{Hg}$  según la relación siguiente:

$$^{204}\text{Pb} = (^{204}\text{Hg} - ^{201}\text{Hg}/13,2) * 6,8$$

En principio, cualquier solapamiento isobárico puede ser corregido según este método, incluso el software de ICP incorpora estas correcciones..

#### 2.- Iones Poliatómicos

Desde un punto de vista práctico este tipo de interferencias son más graves que los solapamientos isobáricos. Los iones resultan de una combinación de corta vida de dos o más especies atómicas como por ejemplo  $\text{ArO}^+$ .

Ar, H y O son las especies dominantes en el plasma y estas pueden combinarse unas con otras o con elementos de la matriz, especialmente con los elementos

### Cuadro 03: Reporte Daily Performance

#### Daily Performance Report

**Sample ID: Sample**

Sample Date/Time: Monday, September 24, 2012 09:41:44

Sample Description:

Method File: c:\elandata\Method\Daily.mth

Dataset File: c:\elandata\Dataset\daily performance\

Tuning File: c:\elandata\Tuning\default.tun

Optimization File: c:\elandata\Optimize\default.dac

Dual Detector Mode: Pulse

Acq. Dead Time(ns): 65

Current Dead Time (ns): 65

#### Summary

Analyte	Mass	Meas. Intens.	Mean	Net Intens.	Mean	Net Intens.	SD	Net Intens.	RSD
Mg	24.0		66923.6		66923.612		609.951		0.9
Rh	102.9		410115.4		410115.431		4363.035		1.1
In	114.9		516702.2		516702.245		5886.874		1.1
Pb	208.0		294592.0		294591.972		1459.701		0.5
U	238.1		626604.7		626604.720		3960.980		0.6
[> Ba	137.9		445847.7		445847.665		4614.336		1.0
[ Ba++	69.0		5196.8		0.012		0.000		0.8
[> Ce	139.9		570354.3		570354.325		6281.514		1.1
[ CeO	155.9		15923.5		0.028		0.000		0.7
[ Bkgd	220.0		43.0		43.001		2.617		6.1

#### Current Optimization File Data

Current Value	Description
0.80	Nebulizer Gas Flow
6.95	Lens Voltage
1000.00	ICP RF Power
-2075.00	Analog Stage Voltage
1050.00	Pulse Stage Voltage
35.00	Discriminator Threshold
-4.50	AC Rod Offset

#### Current Autolens Data

Analyte	Mass	Num of Pts	DAC Value	Maximum Intensity
Be	9	39	5.5	11674.2
Co	59	39	6.3	365787.4
In	115	39	6.8	887443.6

### V.2.1.7.-Optimización del detector del instrumento ICP-MS

El objetivo es optimizar los parámetros que influyen al detector.

Este procedimiento sirve para convertir las señales análogas a pulso y así ampliar el rango de detección, es por ello que es necesario realizar: pulse stage voltage optimization seguido de analog stage voltage optimization y finalmente terminar nuevamente con pulse stage voltage optimization y asegurar que el cambio de

señales de tipo analógicas y la ampliación de rango. El valor del voltaje final del pulse stage debe ser en valor similar al valor inicial del mismo. [5]

#### -Optimización de voltaje de las señales Pulso

Las señales para rangos bajos son las Pulso, el procedimiento de optimización de llama Pulse Stage Voltage y se sigue los siguientes pasos.

Esto se realiza al hacer ingresar agua libre de iones utilizando el Software ELAN y Pulse Stage Optimize.wrk en el Workspace para luego realizar la optimización de las señales pulso.(6)

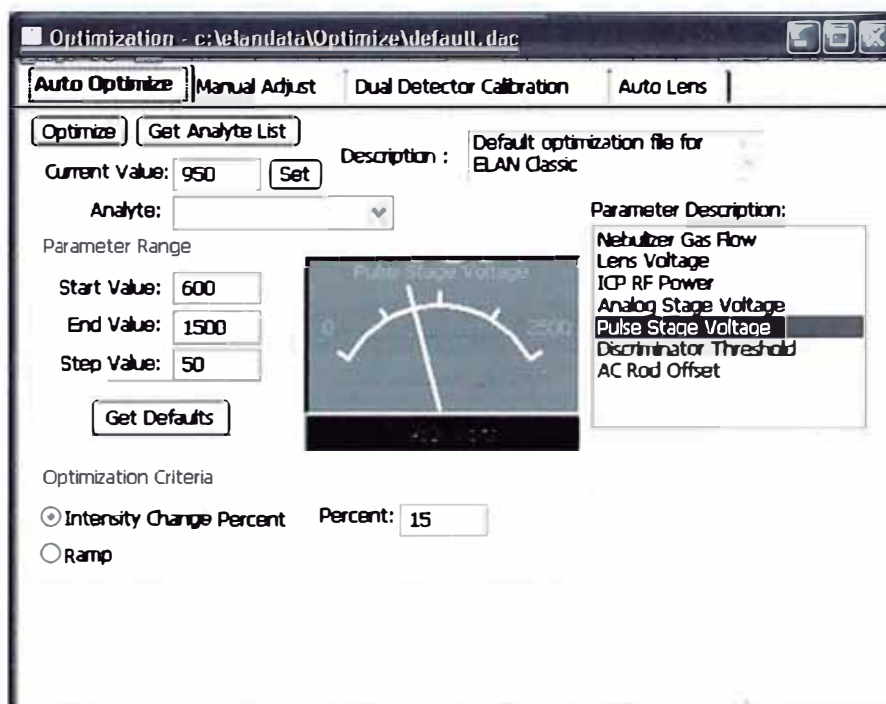


Figura 29: Ventana del Pulse Stage Optimize

El software desarrolla la optimización. En el Interactive graphics window, aparece la grafica Intensity vs. Pulse stage voltage. El punto óptimo es el que indica el diamante.



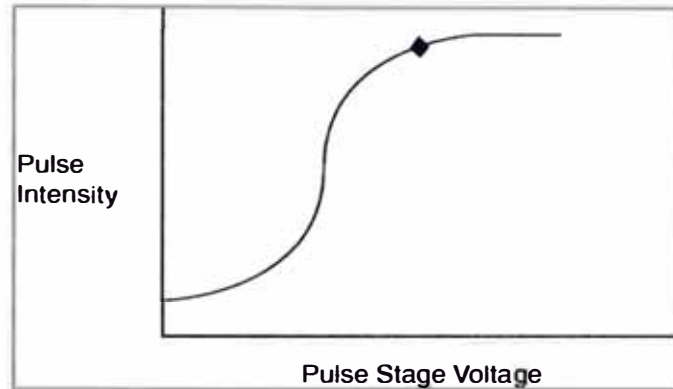


Figura 30: Gráfica Pulse Intensity vs. Pulse Stage Voltage

#### - Optimización de voltaje de las señales Analógicas

Las señales para rangos altos son las analógicas, el procedimiento de optimización se llama Analog Stage Voltage. Esto se realiza al hacer ingresar agua libre de iones utilizando el Software ELAN y Pulse Analog Stage Voltage.wrk en el Workspace para luego realizar la optimización de las señales Analógicas.

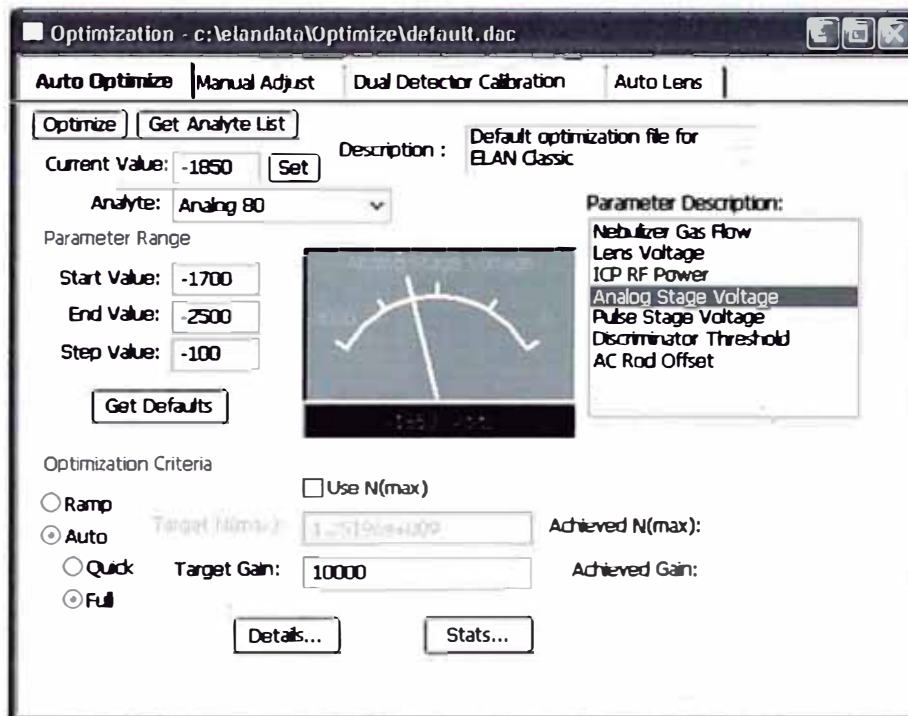


Figura 31: Ventana Analog Stage Voltage optimization.

### -Optimización Dual Detector

La optimización dual es el procedimiento final para la optimización del detector, la cual me permite determinar si la ampliación de señales se ha realizado correctamente calibrando y verificando la linealidad en las señales de los analitos a leer. Esto se realiza al hacer ingresar la solución con todos los analitos de interés en la lectura llamado solución Dual Calibration utilizando el Software ELAN.

En la ventana Dual Detector Calibration, borrar la calibración anterior (Clear Calibration), conseguir la lista de analitos (Get Analyte List) y finalmente calibrar.

Se define que la calibración dual se ha realizado correctamente se verificar que todos los analitos tengan un coeficiente lineal mayor a 0,995

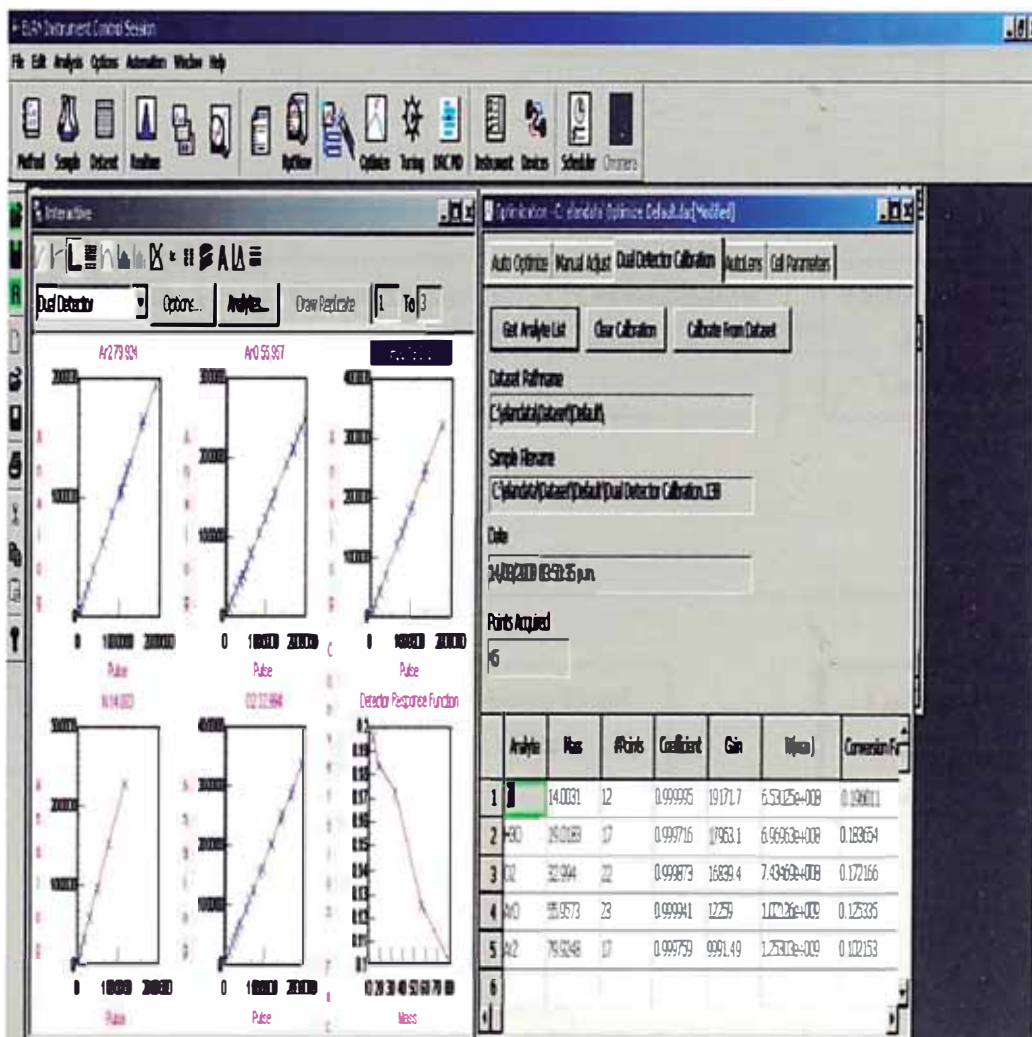
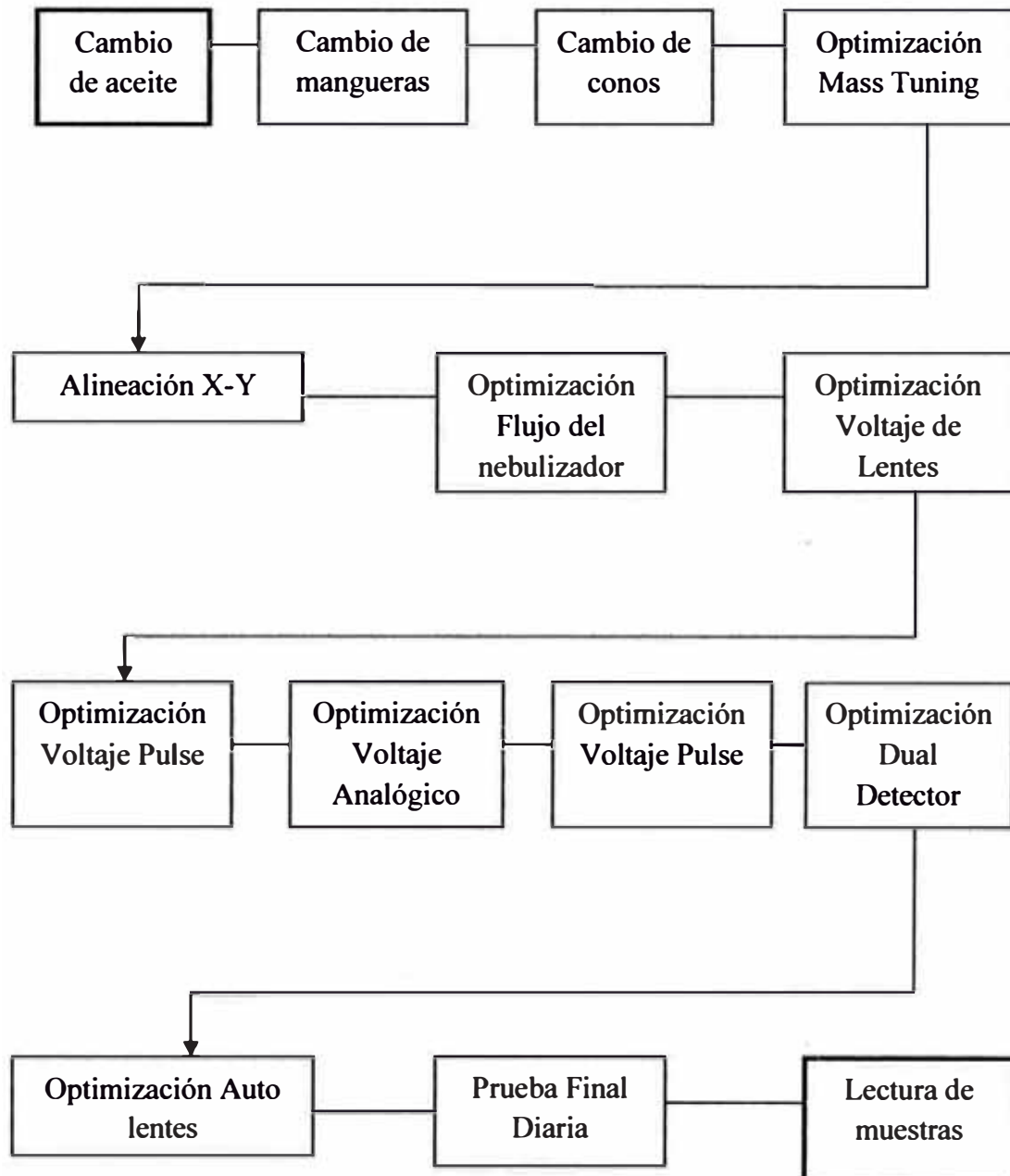


Figura 32: Ventana para la optimización Dual detector

**V.2.1.8.-Diagrama de flujo-Optimización Completa**

### **V.2.2.-Optimización Diaria**

Para asegurar el buen funcionamiento diario del instrumento es necesario optimizar algunos parámetros mínimos necesarios de la optimización completa.

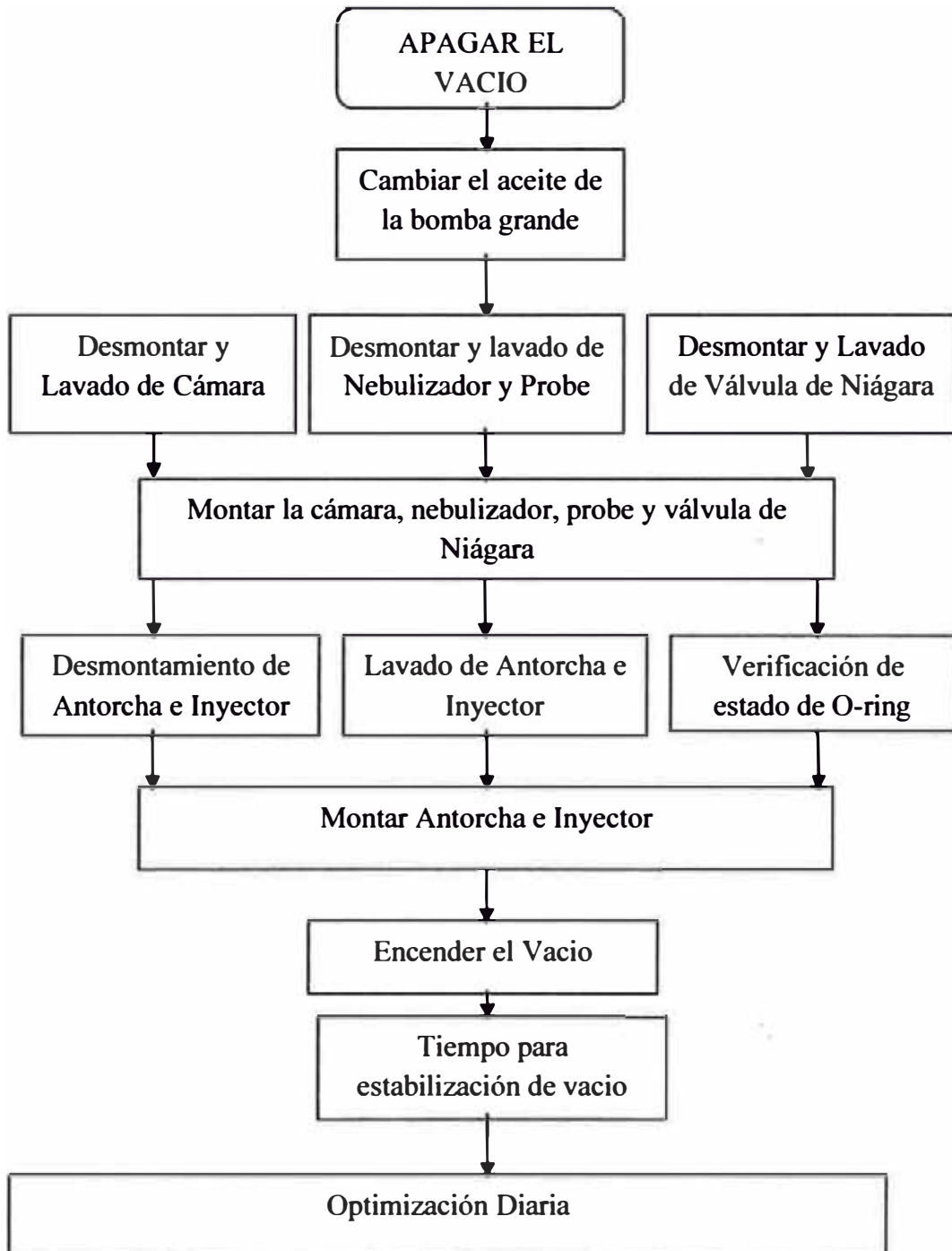
Antes de realizar la optimización diaria es necesario asegurarse que cada una de las partes del sistema de introducción de muestra (conos, antorcha, alineación, nebulizador, cámara), estén limpio y en perfecto estado.

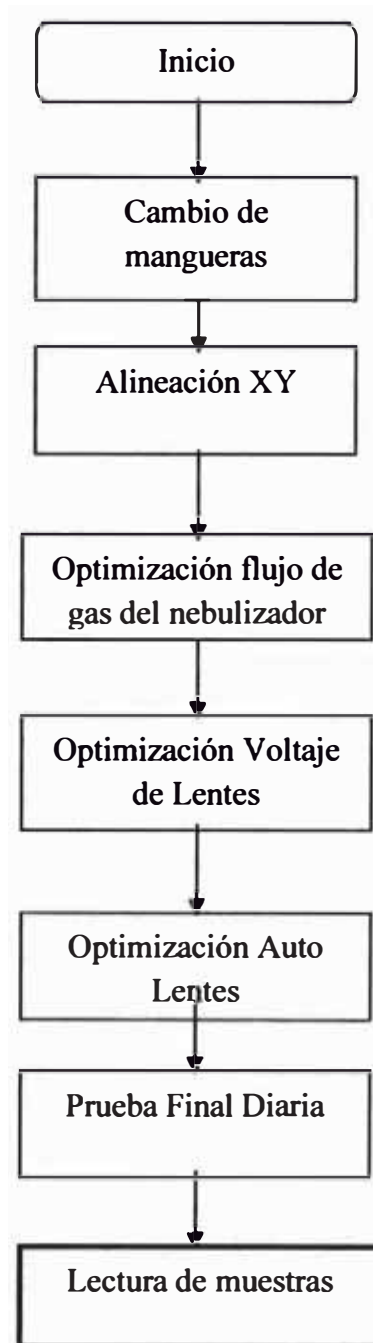
También es necesario optimizar si alguna de las partes del sistema sufren algún cambio, si la intensidad del Rh del estándar interno en la lectura sufre una depresión menor a 1000000 cps debido al uso pesado por concentraciones altas de Fe, Ca o alguna otra razón que afecte la eficiencia del instrumento.[5]

### **V.2.3.- Optimización Semanal**

La optimización semanal es una optimización diaria pero previamente se realiza el mantenimiento y limpieza del sistema de ingreso tales como: Cámara, Antorcha, Inyector Nebulizador, Válvula del Niágara y probe con la finalidad de dar las condiciones óptimas al ingreso de la muestra evitando obstrucciones, acumulación de sólidos y contaminación del sistema en si por algún analito.

En este procedimiento también se realiza el cambio de aceites de las bombas de vacío o turbomoleculares, de tal manera que se asegura el buen funcionamiento del sistema de vacío evitando así alguna consecuencia en el instrumento y sistema de lectura.

**V.2.3.1.-Diagrama de Flujo-Optimización Semanal**

**V.2.3.2.-Diagrama de Flujo – Optimización Diaria**

### **V.3.-Lectura de muestras geoquímicas por la técnica instrumental ICP-MS**

La lectura de muestras geoquímicas por la técnica de espectroscopia de masa es la operación más importante en el laboratorio analítico de minerales, siendo esta la más efectiva y productiva en tiempo y calidad.

Antes de la lectura la muestra es sometida a tratamientos previos, sometiéndola a operaciones y transformaciones físicas y químicas, con la finalidad de obtener la muestra en disolución y apta para la lectura.

En este capítulo se describe de manera general el procedimiento de la preparación de la muestra, digestión acida, descripción de métodos de ensayo, términos y conceptos utilizados para el aseguramiento de la calidad utilizados antes de la lectura por ICP-MS para luego profundizar el procedimiento de la lectura.

#### **V.3.1.- Preparación de Muestras para ICP-MS**

##### **V.3.1.1.-Operaciones Físicas**

Las operaciones de preparación de muestras de minerales van a ir en función del tipo de muestra que se considere ya sea suelo, sedimento, roca y pulpa etc.



Figura 33: Laboratorio de preparación de la muestra

#### - Secado de la muestra

Todas las muestras que requieran preparación previamente son secada antes de comenzar el trabajo, esto previene que el material se adhiera al equipo de chancado y pulverizado. Secar a altas temperaturas puede causar pérdida parcial de Hg en muestras de tipo suelos, sedimentos, pulpas.

En pulpas la temperatura de secado no debe exceder  $60^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$  y para las rocas, suelos y sedimentos son secadas a  $110^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ .

#### - Chancado de la muestra

La muestra es chancada antes de proceder a realizar cualquier subdivisión. El tamaño de la partícula debe ser reducida al tamaño nominal de 2mm. Es particularmente crítico para la muestra que pueden contener oro grueso, molibdenita o casiterita. Se puede utilizar una chancadora Terminador ó Rhino u otro tipo que sea apropiada.

#### - Cuarteo de la muestra

El cuarteo se realiza con la finalidad de homogenizar la muestra, dividiendo en dos o más fracciones de idéntica composición. Se puede realizar usando un cuarteador Riffle ó un cuarteador rotatorio.

Para obtener una muestra representativa uniforme es importante que la carga de muestra caiga sobre toda la longitud del cuarteador. Esto asegura que cada partícula tenga la misma opción de caer a la derecha o izquierda de las bandejas. Por eso la bandeja de muestras debe ser de igual tamaño del cuarteador y la muestra debe ser distribuida en la bandeja antes de cuartear.

#### - Pulverizado de la muestra

Usualmente este es el paso final en el protocolo de la preparación de la muestra. El objetivo es producir un producto homogéneo de un tamaño de partícula muy fina que sean usadas para los análisis químicos.



Hay dos tipos de pulverizadoras. La LM5 de gran capacidad que tiene una olla grande y fija, capaz de pulverizar hasta 3 Kg de muestra a un tamaño nominal de 75 micrones. Las pulverizadoras pequeñas tal como Labtechnics LM2, pueden ser utilizadas para diferentes tamaños de ollas de 50 g – 1000 g de capacidad.

La eficiencia en los pulverizadores LM5 depende del peso del elemento pulverizante (disco). Dos discos de diferentes pesos son disponibles por Labtechnics entre 22 Kg y 18 Kg.

El peso de los discos deben ser supervisados y ellos deberán de ser descartados cuando su peso disminuya a 18 Kg y 14 Kg.

Los discos para los pulverizadores LM2 son de aproximadamente 12 Kg, el peso y deberán ser descartado cuando su peso disminuya a 8 Kg.

#### - Tamizado de muestra

El tamizado es utilizado para separar muestras en varias fracciones usando una malla hecha de nylon o de acero inoxidable. Las mallas de bronce (color amarillo) no deben ser usadas debido a la contaminación por Cu y Zn.

El análisis de una fracción de tamaño específico es algunas veces especificado por el cliente para muestras de suelo o sedimentos. El requerimiento usual es para un producto de malla 180 micrones (malla 80), algunas veces se requiere para 75 micrones (malla 200).

El tamizado en seco de muestras es satisfactorio para todas las fracciones de tamaño mayores que 106 micrones (malla 150).

#### **V.3.1.2.-Operaciones Químicas**

Las muestras sólidas homogenizadas son sometidas a disolución o digestión acida siendo una de las operaciones más comunes en laboratorios de química analítica.

En la digestión se utilizan ácidos minerales fuerte para la disolución de la muestra y generalmente se realiza en cápsulas o tubos que resisten los incrementos de

presión, temperatura y el ataque de los ácidos. Un método alternativo es la fusión de la muestra con álcalis seguido por la disolución en un ácido diluido. Este método es eficaz en la digestión de minerales refractarios, tierras raras y minerales de mena.

#### - Digestión Ácida

La muestra es pesada en tubos o vasos de vidrio, para luego ser sometida al proceso de digestión en la campana extractora de gases.

El proceso de digestión es la disolución de la muestra sólida, utilizando ácidos fuertes tales como HF, HNO<sub>3</sub> y HCl, rompiendo los enlaces de los metales de tal modo de obtener formas químicas en disolución.

El HNO<sub>3</sub> (16M ó 68%) es un agente oxidante que libera la mayor parte de los elementos trazas de muchos materiales debido a la alta solubilidad de las sales de nitrato.

El HF es el único ácido que disuelve silicatos formando un hexafluoruro de silicio SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> en solución ácida. El más concentrado es 48% ó 29M. Tiene un bajo punto de ebullición 112°C. Esto hace que sea fácilmente volatilizable. Si la digestión se hace abierta, se pueden perder los volátiles de SiF<sub>4</sub> durante la digestión. Por supuesto otros fluoruros y cloruros también se pierden.

Incluso a bajas concentraciones, el HF ataca el vidrio, haciendo preferible el ataque con saviilex o plástico. Cualquier residuo de HF en la muestra puede atacar la parte interna del ICP.

El HCl (12M ó 36%) es un excelente solvente para muchos metales, los cuales son más fácilmente oxidables que Hidrógeno, aunque da matrices complejas. Bajo altas temperaturas y presiones, sulfatos, óxidos, fluoruros y silicatos son atacados por HCl para producir sales solubles.

Iones poliatómicos de Cl ( $\text{ArCl}^+$ ,  $\text{ClO}^+$ ,  $\text{ClOH}^+$ ) causa interferencias principales sobre isótopos de As y V ( $^{75}\text{As}$ ,  $^{51}\text{V}$ ) y en menor extensión a otros elementos como Cr, Fe, Ga, Ge, Se, Ti y Zn.

Agua regia (una parte de  $\text{HNO}_3$  y tres de  $\text{HCl}$ ) es también un útil agente.

Generalmente este método funciona para rocas básicas, ácidas e intermedias, partes silicatadas de suelos, etc.

Las matrices basada en ácido nítrico son el mejor medio ácido para los análisis de ICP-MS ya que los elementos que los constituye (H, N, O) están presentes en el aire que entra en el plasma. Además se obtiene fácilmente y puede alcanzar formas de alta pureza.

Los ácidos utilizados son de alta pureza. En general el costo de estos ácidos es alto, pero van a reducir las interferencias y también los límites de detección.

### **V.3.2.-Metodos de Ensayo para la lectura de muestras por la técnica instrumental ICP-MS.**

#### **V.3.2.1.- Método de Ensayo MS 41i- Digestión Parcial**

La digestión del método de ensayo MS41i es parcial, de tal manera que es sometida a temperaturas y ácidos moderados pudiendo analizar analitos volátiles tales como el Hg. Pero la muestra no llega a disolverse completamente.

La muestra es pesada en tubos nuevos de polietileno alrededor de 0,5 g para ser digerido con agua regia en bloques caliente de grafito a 115 °C por 45 minutos. Luego es enfriado, la solución resultante es diluido con agua desionizada hasta un volumen final de 12,5 mL, se homogeniza y se espera que los sólidos sedimenten

para ser analizada por las técnicas espectrometría de masa con plasma de acoplamiento inductivo.(7)

Las altas concentraciones de Bi, Mo, Ag, W son revisados y diluidos de acuerdo al nivel de concentración es por ello que los datos reportados de las matrices geológicas son derivados de la dilución de la muestra en agua regia de esta manera se corrige las interferencias espectrales.[7]

- Rango de trabajo para la lectura del método 41i por ICP-MS

En el cuadro 04 se muestra la lista de analitos determinados por la técnica ICP-MS y el rango de trabajo para este método.

Cuadro 04: Rango de trabajo de los analitos determinados por el método MS 41i

Elemento	Simbolo	Unidades	Límite inferior	Límite superior
Plata 109	Ag	ppm	0,01	100
Arsenico 75	As	ppm	0,1	250
Bario* 137	Ba	ppm	10	250
Berilio 9	Be	ppm	0,05	1000
Bismuto 209	Bi	ppm	0,01	250
Cadmio 114	Cd	ppm	0,01	250
Cerio 140	Ce	ppm	0,02	500
Cobalto 59	Co	ppm	0,1	250
Cesio 133	Cs	ppm	0,05	500
Cobre 65	Cu	ppm	0,2	250
Galio	Ga	ppm	0,05	500
Germanio	Ge	ppm	0,05	500

Elemento	Simbolo	Unidades	Límite inferior	Límite superior
Mercurio	Hg	ppm	0,01	250
Hafnio	Hf	ppm	0,02	500
Indio	In	ppm	0,005	500
Lantano	La	ppm	0,2	250
Litio	Li	ppm	0,1	500
Molibdeno 98	Mo	ppm	0,05	250
Niobio	Nb	ppm	0,05	500
Niquel	Ni	ppm	0,2	250
Plomo	Pb	ppm	0,2	250
Rubidio	Rb	ppm	0,1	500
Renio 187	Re	ppm	0,001	50
Antimonio	Sb	ppm	0,05	250
Escandio	Sc	ppm	0,1	250
Selenio 82	Se	ppm	0,2	1000
Estaño*	Sn	ppm	0,2	500
Estroncio	Sr	ppm	0,2	250
Tantalio* 181	Ta	ppm	0,01	500
Teluro	Te	ppm	0,01	500
Torio 232	Th	ppm	0,2	500
Tantalio 203	Tl	ppm	0,02	500
Uranio 238	U	ppm	0,05	10000

Elemento	Simbolo	Unidades	Límite inferior	Límite superior
Tungsteno* 182	W	ppm	0,05	250
Ytrio	Y	ppm	0,05	500
Zirconio*	Zr	ppm	0,5	500

### V.3.2.2.- Método de Ensayo MS 61i- Digestión Total

La digestión del método de ensayo MS61i es total, de tal manera que es sometida a temperaturas altas y ácidos fuertes hasta su disolución completa, de tal manera que no puede analizar analitos volátiles tales como el Hg. (8)

La muestra es pesada en tubos de teflón alrededor de 0,25g para ser digestada con ácidos fluorhídrico, nítrico y perclórico en bloques caliente de grafito a 185°C por 150 min hasta cerca de la sequedad. Luego de ser enfriado, la solución resultante es diluido con ácido clorhídrico al 11% hasta un volumen final de 12,5mL, se homogeniza para luego ser analizada por las técnicas espectrometría de masa con plasma de acoplamiento inductivo ICP-MS. [8]

- Rango de trabajo para la lectura del método 61i por ICP-MS

En el cuadro 05 se muestra la lista de analitos determinados por la técnica ICP-MS y el rango de trabajo para este método.

Cuadro 05: Rango de trabajo de los analitos determinados por el método MS61i

Elemento	Simbolo	Unidades	Limite inferior	Limite superior
Plata 109	Ag	ppm	0,01	100
Arsenico 75	As	ppm	0,2	250
Bario* 137	Ba	ppm	10	250
Berilio 9	Be	ppm	0,05	1000

Elemento	Simbolo	Unidades	Limite inferior	Limite superior
Bismuto 209	Bi	ppm	0,01	250
Cadmio 114	Cd	ppm	0,02	250
Cerio 140	Ce	ppm	0,01	500
Cobalto 59	Co	ppm	0,1	250
Cesio 133	Cs	ppm	0,05	500
Cobre 65	Cu	ppm	0,2	250
Galio	Ga	ppm	0,05	500
Germanio	Ge	ppm	0,05	500
Hafnio	Hf	ppm	0,1	500
Indio	In	ppm	0,005	500
Lantano	La	ppm	0,5	500
Litio	Li	ppm	0,2	500
Molibdeno 98	Mo	ppm	0,05	250
Niobio	Nb	ppm	0,1	500
Niquel	Ni	ppm	0,2	250
Plomo	Pb	ppm	0,5	250
Rubidio	Rb	ppm	0,1	500
Renio 187	Re	ppm	0,002	50
Antimonio	Sb	ppm	0,05	250
Escandio	Sc	ppm	0,1	250
Selenio 82	Se	ppm	1	1000
Estaño*	Sn	ppm	0,2	500
Estroncio	Sr	ppm	0,2	250
Tantalio* 181	Ta	ppm	0,05	100

Elemento	Simbolo	Unidades	Limite inferior	Limite superior
Teluro	Te	ppm	0,05	500
Torio 232	Th	ppm	0,2	500
Tantalio 203	Tl	ppm	0,02	500
Uranio 238	U	ppm	0,1	500
Tungsteno* 182	W	ppm	0,1	500
Ytrio	Y	ppm	0,1	500
Zirconio	Zr	ppm	0,5	500

### V.3.3.- Método de Lectura por la técnica la técnica Instrumental ICP-MS



Figura 34: Área de espectroscopia en el Laboratorio de Minerales

#### V.3.3.1.-Aseguramiento de la Calidad

En el laboratorio de minerales se realizan actividades planeadas y sistemáticas implementadas dentro del sistema de calidad y demostradas la cual proporciona confianza adecuada asegurando la calidad de los resultados.[10]

El laboratorio tiene implementado sistemas de gestión de la calidad, por lo tanto tiene la certificación de calidad ISO 9001:2008 de tal modo que asegura que ha



cumplido y cumple con los requisitos de calidad y la acreditación a ISO/IEC 17025:2005 de tal modo que asegura la competencia técnica del laboratorio.(11)



Figura 35: Logo de la Certificación y la Acreditación de ALS Global Minerales

#### 1.- Definiciones

-El término exactitud se usa para estimar la similitud entre la concentración o relación medida con el valor verdadero, y puede definirse según la ecuación:

$$(\text{Actual-medido}) / \text{actual} \times 100$$

-El término precisión se usa para describir la reproducibilidad de una señal, concentración o relación. Se expresa como una desviación standard de la media o como la desviación standard calculada como un porcentaje de la media (% relative standard deviation ó %RSD).

-El termino limite de detección es la menor concentración del analito en una muestra que puede detectarse, pero no necesariamente cuantificarse bajo las condiciones establecidas de la prueba

-El termino limite de cuantificación es la menor concentración que puede determinarse con una precisión (repetitividad) y una exactitud.

-El termino rango de trabajo se refiere al intervalo de concentraciones o a los valores de la propiedad relaciona, de las disoluciones medidas realmente mas que las muestras originales. En el extremo inferior del intervalo de concentración, los

factores limitantes son los valores del límite de detección y o cuantificación. En el extremo superior del intervalo de concentración, las limitaciones serán impuestas por varios efectos que dependen del sistema de respuesta del instrumento.

-Material de referencia es el material o sustancia en la cual uno o más valores de sus propiedades son suficientemente homogéneos y bien definidos como para ser utilizados en los métodos de medición o ensayo.

### **V.3.3.2.-Material de Referencia Certificados**

Es el material de referencia que va acompañado de un certificado, en el cual uno o más valores de sus propiedades están certificados por un procedimiento que establece trazabilidad y exactitud a una realización exacta de la unidad en la cual se expresa los valores de la propiedad y en el que cada valor certificado se acompaña de una incertidumbre con un nivel declarado de confianza.(11)

-Materiales de referencia usados en Laboratorio Geoquímico

Existen muchos materiales de referencia con diferentes rangos de concentraciones cada uno validado en sus respectivos laboratorios.

Algunos Materiales de Referencia Certificados y validados en el laboratorio Geoquímico para los métodos MS41i y MS61i

-MRGeo08

-GBM396-1C

-GBM303-4

-GBM908-5

-GEOMS-03

En los cuadros 06 y 07 se muestra lo límites y valor nominal de algunos materiales de referencia usados para el método de MS61i y MS41i respectivamente. [12]

Cuadro 06: Valor nominal de Materiales de Referencia para el método MS61i

Analito	Unidades	(1) GEOMS-03			(2) MRGeo08		
		Valor Inferior	Valor Nominal	Valor Superior	Valor Inferior	Valor Nominal	Valor Superior
Ag	ppm	0,67	0,76	0,85	4,16	4,63	5,1
As	ppm	570	633	>250	29,7	33,2	36,7
Ba	ppm	2060	2440	>250	920	1100	>250
Be	ppm	1,34	1,54	1,74	2,8	3,17	3,54
Bi	ppm	0,31	0,36	0,41	0,63	0,71	0,79
Cd	ppm	0,3	0,36	0,42	2,01	2,25	2,5
Ce	ppm	47	52,2	57,4	72,9	81	89,1
Co	ppm	10,7	12	13,3	18,4	20,6	22,8
Cs	ppm	9,04	10,1	11,15	11	12,3	13,6
Cu	ppm	120,5	134	147,5	568	631	>250
Ga	ppm	12,1	13,5	14,9	17,5	19,5	21,5
Ge	ppm	0,06	0,17	0,28	0,05	0,16	0,27
Hf	ppm	1,1	1,4	1,7	2,8	3,2	3,6
In	ppm	0,032	0,044	0,056	0,161	0,184	0,207
La	ppm	25,6	29	32,4	36,3	40,9	45,5
Li	ppm	37,6	42	46,4	30,4	34	37,6
Mo	ppm	3,05	3,44	3,83	13,65	15,2	16,75
Nb	ppm	13,1	14,7	16,3	19,3	21,5	23,8
Ni	ppm	48,1	53,7	59,3	617	686	>250
Pb	ppm	5,5	6,8	8,2	965	1075	>250
Rb	ppm	55,7	62	68,3	187	208	229
Re	ppm	<0,002	0,002	0,006	0,006	0,011	0,016
Sb	ppm	15,85	18,7	21,5	4,08	4,86	5,64
Sc	ppm	12,4	13,9	15,4	11	12,3	13,6
Se	ppm	<1	3	5	<1	2	4
Sn	ppm	2	2,5	3	3,5	4,1	4,7
Sr	ppm	157,5	175	192,5	272	302	>250
Ta	ppm	0,8	0,95	1,1	1,48	1,7	1,92
Te	ppm	<0,05	0,13	0,24	<0,05	0,05	0,15
Th	ppm	6,2	7,1	8	19,2	21,5	23,9
Tl	ppm	0,99	1,19	1,39	0,87	1,05	1,23

U	ppm	3,1	3,5	4	5,6	6,3	7
W	ppm	19,3	22,9	26,4	4,3	5,2	6,1
Y	ppm	19,8	22,1	24,4	24,3	27,1	29,9
Zr	ppm	44	52,4	60,8	92,2	109	126

Analito	Unidades	(3) GBM303-4			(4) GBM3961c		
		Valor Inferior	Valor Nominal	Valor Superior	Valor Inferior	Valor Nominal	Valor Superior
Ag	ppm	19,15	21,3	23,4	7,28	8,1	8,92
As	ppm	248	276	>250	669	743	>250
Ba	ppm	80	110	140	210	260	>250
Be	ppm	1,23	1,42	1,61	0,76	0,91	1,06
Bi	ppm	0,75	0,84	0,93	18,9	21	23,1
Cd	ppm	0,69	0,79	0,89	19,35	21,5	23,7
Ce	ppm	27,4	30,5	33,6	43,5	48,4	53,2
Co	ppm	59,3	66	72,7	144	160,5	176,5
Cs	ppm	25,2	28,1	31	4,65	5,22	5,79
Cu	ppm	198,5	221	243	2590	2870	>250
Ga	ppm	12,65	14,1	15,55	11,2	12,5	13,8
Ge	ppm	<0,05	0,12	0,23	0,13	0,25	0,36
Hf	ppm	0,8	1,1	1,4	1,5	1,8	2,1
In	ppm	0,023	0,035	0,047	1,215	1,355	1,495
La	ppm	11,8	13,7	15,6	22,9	26	29,1
Li	ppm	20,9	23,4	25,9	16,2	18,2	20,3
Mo	ppm	1,08	1,25	1,43	8,97	10,05	11,1
Nb	ppm	2,1	2,4	2,7	3	3,4	3,9
Ni	ppm	426	474	>250	1925	2140	>250
Pb	ppm	75,1	84	92,9	1725	1915	>250
Rb	ppm	690	767	>500	60,5	67,3	74,1
Re	ppm	<0,002	0,002	0,006	<0,002	0,005	0,009
Sb	ppm	3,7	4,41	5,12	25,3	29,9	34,4
Sc	ppm	22	24,6	27,2	11,9	13,4	14,8
Se	ppm	<1	1	3	4	7	9
Sn	ppm	0,7	1,2	1,7	5,7	6,6	7,4
Sr	ppm	82,7	92,1	101,5	83,7	93,2	102,5

Ta	ppm	0,26	0,38	0,5	0,7	0,84	0,99
Te	ppm	0,28	0,4	0,52	3,01	3,4	3,79
Th	ppm	1,6	2,1	2,6	5,8	6,6	7,5
Tl	ppm	5,96	7,04	8,12	0,82	0,99	1,15
U	ppm	1	1,3	1,6	1,4	1,7	2
W	ppm	4,2	5	5,9	14,6	17,3	20
Y	ppm	10,5	11,8	13,1	10,7	12	13,3
Zr	ppm	31,8	38	44,2	52,6	62,5	72,4

Cuadro 07: Valor nominal de Materiales de Referencia para el método MS41i

Analito	Unidades	(1) GBM908-5			(2) MRGeo08		
		Valor Inferior	Valor Nominal	Valor Superior	Valor Inferior	Valor Nominal	Valor Superior
Ag	ppm	52	57,8	63,6	3,91	4,35	4,8
As	ppm	5,8	6,6	7,4	28,9	32,2	35,5
Ba	ppm	160	200	230	360	430	>250
Be	ppm	0,3	0,42	0,54	0,65	0,79	0,93
Bi	ppm	0,79	0,88	0,98	0,65	0,73	0,81
Cd	ppm	0,12	0,15	0,17	2,01	2,24	2,47
Ce	ppm	170,5	189,5	208	67,5	75	82,5
Co	ppm	9,4	10,5	11,7	17,5	19,5	21,6
Cs	ppm	0,98	1,15	1,31	9,85	11	12,15
Cu	ppm	448	498	>250	568	631	>250
Ga	ppm	5,31	5,95	6,6	9,04	10,1	11,15
Ge	ppm	0,08	0,19	0,3	0,1	0,21	0,32
Hf	ppm	0,29	0,35	0,41	0,67	0,77	0,87
Hg	ppm	<0,01	0,03	0,05	0,04	0,07	0,1
In	ppm	<0,005	0,015	0,026	0,142	0,163	0,184
La	ppm	91,9	102,5	112,5	31,9	35,7	39,5
Li	ppm	9,4	10,5	11,7	30,2	33,7	37,2
Mo	ppm	49,5	55	60,6	13,1	14,6	16,1
Nb	ppm	0,89	1,04	1,2	0,87	1,02	1,17
Ni	ppm	376	418	>250	618	687	>250
Pb	ppm	340	378	>250	936	1040	>250
Rb	ppm	50,8	56,5	62,3	132	147	162



Re	ppm	<0,001	0,001	0,003	0,007	0,009	0,011
Sb	ppm	<0,05	0,14	0,25	2,5	3	3,5
Sc	ppm	1,4	1,7	2	7,1	8	8,9
Se	ppm	0,3	0,7	1,1	0,7	1,2	1,7
Sn	ppm	1,1	1,6	2	2,9	3,5	4,1
Sr	ppm	47,3	52,8	58,2	75,4	84	92,6
Ta	ppm	<0,01	0,01	0,03	<0,01	0,02	0,04
Te	ppm	0,02	0,05	0,07	<0,01	0,02	0,04
Th	ppm	34,4	38,4	42,4	19,3	21,7	24,1
Tl	ppm	0,31	0,39	0,47	0,62	0,75	0,88
U	ppm	2,64	2,99	3,34	4,9	5,5	6,1
W	ppm	1,75	2,12	2,48	2,25	2,7	3,16
Y	ppm	25,4	28,2	31,1	18,95	21,1	23,3
Zr	ppm	6,8	8,7	10,5	18,7	22,6	26,5

Analito	Unidades	(3) GEOMS-03			(4) GBM303-4		
		Valor Inferior	Valor Nominal	Valor Superior	Valor Inferior	Valor Nominal	Valor Superior
Ag	ppm	0,42	0,48	0,54	19,15	21,3	23,4
As	ppm	553	615	>250	248	276	>250
Ba	ppm	890	1060	>250	50	80	100
Be	ppm	0,94	1,1	1,26	0,23	0,35	0,47
Bi	ppm	0,31	0,35	0,4	0,75	0,84	0,93
Cd	ppm	0,3	0,34	0,38	0,67	0,75	0,84
Ce	ppm	40,1	44,6	49,1	24,2	26,9	29,6
Co	ppm	10,4	11,7	13	54,4	60,5	66,7
Cs	ppm	6,32	7,08	7,84	2,03	2,31	2,59
Cu	ppm	120,5	134	147,5	198,5	221	243
Ga	ppm	5,82	6,52	7,22	3,76	4,23	4,7
Ge	ppm	0,14	0,25	0,36	<0,05	0,11	0,22
Hf	ppm	0,07	0,12	0,17	0,11	0,16	0,21
Hg	ppm	0,58	0,69	0,8	<0,01	0,02	0,04
In	ppm	0,03	0,042	0,054	0,012	0,023	0,034
La	ppm	21,7	24,4	27	10	11,4	12,7
Li	ppm	15	16,8	18,5	11,9	13,3	14,7

Mo	ppm	2,89	3,27	3,65	0,81	0,96	1,11
Nb	ppm	<0,05	0,1	0,21	<0,05	0,05	0,15
Ni	ppm	48,1	53,7	59,3	382	425	>250
Pb	ppm	5,5	6,4	7,2	75,4	84	92,6
Rb	ppm	24,2	27	29,8	13,3	14,9	16,5
Re	ppm	<0,001	0,001	0,003	<0,001	0,001	0,003
Sb	ppm	10,15	12	13,85	2,1	2,53	2,96
Sc	ppm	8,1	9,2	10,2	12,4	13,9	15,4
Se	ppm	1,9	2,4	2,9	<0,2	0,5	0,9
Sn	ppm	1,2	1,7	2,2	<0,2	0,5	0,9
Sr	ppm	95,2	106	117	22	24,7	27,4
Ta	ppm	<0,01	0,01	0,03	<0,01	0,01	0,03
Te	ppm	0,08	0,1	0,13	0,35	0,4	0,45
Th	ppm	4,2	4,9	5,6	1,1	1,6	2,1
Tl	ppm	0,71	0,86	1,01	0,28	0,35	0,43
U	ppm	1,99	2,27	2,55	0,88	1,03	1,18
W	ppm	5,92	7,02	8,12	1,58	1,92	2,26
Y	ppm	14,9	16,6	18,3	8,12	9,08	10,05
Zr	ppm	1,4	2,7	3,9	3,5	5	6,5

### V.3.3.3.-Descripción de soluciones utilizadas para la lectura

#### -Ingreso de muestra

- Estándar Interno

Es la solución compuesta de analitos inertes tales como Rh e Ir al 2% y sirve como referencia para verificar la estabilidad del sistema de ingreso de muestra así como los flujos de las soluciones que ingresan al instrumento.

- Solución medio - Carrier

Es una solución al 4% de HNO<sub>3</sub>, la cual ayuda a continuar el trayecto de la solución de la muestra e ingreso al instrumento junto con el Estándar Interno.

- Solución Enjuague- Rinse

Es una solución al 4% de HNO<sub>3</sub> y 0,2% de Tiourea, el cual sirve para enjuagar el sistema de introducción de muestra entre cada lectura.

### -Calibración

La cuantificación de un dato medido con el ICP-MS se alcanza a través de la comparación de las cuentas medidas de la muestra desconocida con aquellas de una sustancia que contiene una cantidad medida del elemento de interés.

Esta caracterizado por usar estándares de calibración externa. Antes es necesario preparar las soluciones estándares que cubran todo el rango de concentraciones esperado. (1)

Estos estándares se preparan a partir de soluciones multielementales y elementales.

- Solución multielemental AG 500 en 5% HNO<sub>3</sub>.
- Solución multielemental MSFG 500 5% HNO<sub>3</sub>.
- Solución multielemental MSFG COM 500 5% HNO<sub>3</sub>.
- Solución elementales Re, Ba, Ca.
- Solución multielemental Rare A
- Solución multielemental Rare B
- Solución multielemental Rare C

### - Controles de curva de calibración

- QC-Control de Calidad

QC1: es una solución estándar de concentración conocida de algunos analitos, se lee después de la curva de calibración y entre muestras, sirve para verificar que la curva de calibración este correctamente leída y preparada, también se usa como control interno en el proceso de lectura.

QC2: es una solución acidulada con HNO<sub>3</sub>, HCl y HF, se usa para realizar un lavado profundo al sistema de introducción de muestra antes de comenzar a leer las muestras.



- Control de ajuste sintético parcial ó Reslope parcial

Está conformado por tres soluciones estándares de concentración conocida y en total contiene todos los analitos a analizar. Se usa para verificar la conservación de la curva de calibración en la lectura y lee entre cada rack de lectura.

- Control de ajuste sintético total ó Reslope total

Está conformado por tres grupos de soluciones estándares de concentración conocida, sirve para verificar y controlar la linealidad de la curva en tres niveles de concentración: bajo, medio y alto y se lee al final de la lectura.

#### **V.3.3.4.-Controles de calidad para la lectura de muestras geoquímicas por ICP-MS**

- Blanco Método

Es una agua grado reactivo libre del parámetro de interés, procesado y analizado exactamente como una muestra. Se usa como indicador de la contaminación introducida durante la preparación y análisis de las muestras por lo tanto deben ser tratados exactamente como una muestra.

- Control de Calidad sintético- QC1

Es una agua grado reactivo en el cual se adiciona una concentración conocida de analito. Se utiliza para el control del proceso analítico es decir se lee entre las muestras.

- Material de Referencia Certificado

Es el control más importante en la lectura y se inserta de forma aleatoria como muestras de control de calidad para dar cuenta de la precisión y exactitud en la lectura.

- Duplicados

Son la repetición de la muestra pesada y digestado de la misma manera, están ubicadas al final de cada rack.

- Check 1,2

Son estándares de concentración conocida que se utilizan para chequear la lectura después que se ha leído todas las muestras. Entre el Check 1, y Check 2 se chequea el total de analitos a analizar.

- Cal blank

Es una agua acidulada (HCL 10% o 20%) grado reactivo libre del parámetro de interés. Sirve para verificar el grado de contaminación de las muestras durante y al final de la lectura. Su valor debe ser como máximo tres veces el límite de detección del analito. Está ubicado antes del reslope parcial y total.

### **V.3.3.5.-Orden de muestras y controles por gradilla de lectura**

El rack es una gradilla con 40 posiciones para 40 tubos, las muestra y controles digestados están ubicadas con cierto orden para ser colocados en el automuestreador para finalmente se leídas.

Las muestras en la gradilla comienzan desde los blancos y termina con los duplicados.

I.- Curva de calibración

II.- QC1, QC2 – verificación de curva de calibración

III.- Muestras y controles

- |                  |                                   |
|------------------|-----------------------------------|
| 1. Blanco método | 2. Primer material de referencia  |
| 3. Muestras      | 4. Primer duplicado-original      |
| 5. Muestras      | 6. Segundo material de referencia |

- 7. Muestras
- 8. Segundo duplicado- original
- 9. Muestras
- 10. Primer duplicado - duplicado
- 11. Segundo duplicado - duplicado

IV.- Check 1, Check 2 - Chequeo general de concentraciones de analitos

V.- Cal blank -Verificación si el sistema termino a las mismas condiciones que empezó

VI.- Reslope Total -Estabilidad de curva de calibración

#### **V.3.3.6.-Descripción del software del ICP-MS utilizado para la lectura**

El Software que utiliza el instrumento Perkin Elmer Elan 9000 se llama ELAN.

Este Software permite trabajar con dos ventanas. (6)

I.-Ventana 01: ELAN Instrument Control Session, es la ventana más importante ya que permite programar para realizar la lectura con el uso de sus cuatro pestañas:

1.-Quantitative analysis Method: Permite seleccionar el método a analizar y nombrar la lectura.

2.-Sampler: Permite extraer la orden de trabajo a analizar con su respectiva etiqueta, así como también manda a analizar todas las muestras.

3.-Report View: Permite observar la señal como intensidad y la concentración después de haber realizado la lectura de cada muestra

4.-DataSet: Permite crear la carpeta donde se archivan todo aquello que se va a leer.

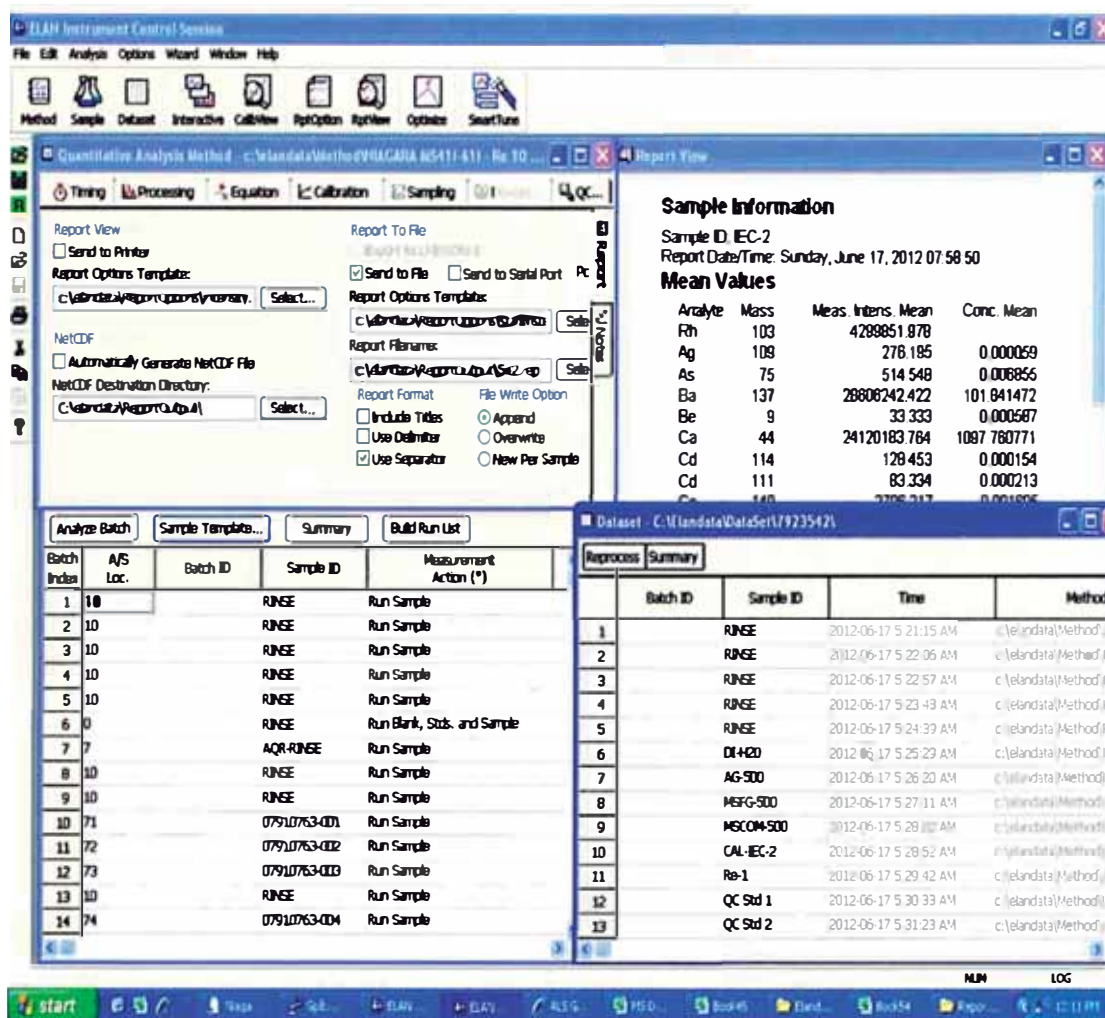


Figura 36: Ventana ELAN Instrument Control Session

-Ventana 02: ELAN Edit/Reprocess Session, posee las mismas pestañas que la ventana del ELAN Instrument Control Session, la cual permite:

Realizar cualquier modificación en las etiquetas tal como insertar enjuagues o rinses y guardarlas.

Revisar el archivo del DataSet de lecturas actuales y anteriores de cualquier orden de lectura leída en el instrumento.

Reprocesar u ordenar las muestras correctamente para ser enviadas a reporte.

**Sample Information**  
 Sample ID: AQR-RINSE  
 Report Date/Time: Friday, August 10, 2012 01:04:00  
**Mean Values**

Analyte	Mass	Meas	Intens	Mean	Conc. Mean
Rh	103		6089174	006	
Ag	109		354	770	-0.000054
As	75		449	892	0.009329
Ba	137		1145	325	0.001681
Be	9		21	429	-0.000444
Ca	44		78737	754	-0.301627
Cd	114		371	391	0.000339
Cd	111		268	872	0.000854
Ce	140		4070	234	0.001352
Co	59		889	077	0.000273
Cs	133		3789	180	0.001245
Cu	63		4703	829	-0.000583

**Samples**

Batch Index	A/S Loc.	Batch ID	Sample ID	Measurement Action (*)
1	7		RINSE	Run Sample
2	7		RINSE	Run Sample
3	7		RINSE	Run Sample
4	7		RINSE	Run Sample
5	7		RINSE	Run Sample
6	10		RINSE	Run Sample
7	10		RINSE	Run Sample
8	10		RINSE	Run Sample
9	10		RINSE	Run Sample
10	10		RINSE	Run Sample
11	17		AQR-RINSE	Run Blank, Stab. and Sample

**Reprocess Summary**

Batch ID	Sample ID	Time
125	08193119-032	2012-08-09 10:24:20 PM
126	08193119-033	2012-08-09 10:24:31 PM
127	08193119-034	2012-08-09 10:25:43 PM
128	08193119-035	2012-08-09 10:26:15 PM
129	08193119-036	2012-08-09 10:27:27 PM
130	08193119-037	2012-08-09 10:28:19 PM
131	08193119-038	2012-08-09 10:29:11 PM
132	RINSE	2012-08-09 10:30:11 PM
133	08193119-039	2012-08-09 10:30:55 PM
134	RINSE	2012-08-09 10:31:48 PM
135	08193119-040	2012-08-09 10:32:40 PM

Figura 37: Ventana ELAN Edit/Reprocess Session

### V.3.3.7.-Procedimiento de lectura de muestras geoquímicas por la técnica instrumental ICP-MS

Las muestras destinadas para ser leídas por ICP-MS primero son leídas por la técnica de (ICP-AES), los resultados del ICP-AES son revisados y las muestras que superan el límite superior a la técnica de ICP-MS, se insertan enjuagues para evitar contaminación por arrastre y son leídas en dilución 10x o 100x.

El valor que se reporta es una combinación de los resultados de ICP-AES e ICP-MS.

## I.-Lectura

- 1.-Optimizar el instrumento
- 2.-Refrescar todas las soluciones
- 3.-Colocar y verifica que el rack este en correcto orden.
- 4.-Usando la Ventana Edit/Reprocess Session, pestaña Sampler Insertar enjugues en la etiqueta de la orden de trabajo y guardar.
- 5.-Verificar que las gradillas sean las correctas y estén colócalas en el automuestreador correctamente.
- 6.- En la Ventana ELAN Instrument Control Session,
  - Seleccionar el método a leer.
  - Nombrar el archivo de lectura según la orden de trabajo agregándolo las letras ORI de original.
  - Abrir las etiquetas con el nombre de la hoja de trabajo.
  - Crear una nueva carpeta en el Data Set con el mismo nombre de la orden de trabajo.
- 7.- Mandar a leer.

## II.-Reproceso

No siempre tal como se lee es tal como lo indica la orden de trabajo es por ello que es necesario reprocesar la lectura ordenándola tal como lo indica la orden de trabajo para luego enviar a reporte.

Después o durante la lectura en la Ventana Edit/Reprocess Session:

- 1.-Se selecciona el mismo método de trabajo.
- 2.-Se coloca un nombre de archivo según la orden de trabajo.
- 3.-En la pestaña del DataSet se abre la carpeta donde se ha almacenado la lectura.
- 4.-En esta ultima pestaña se selecciona las muestras a ordenar y se reprocesa.



The screenshot shows the 'AM Instrument Control Session' software. A 'Run List' dialog box is open, displaying a table of sample information. The 'Sample Information' window is also visible, showing details for Sample ID 0820552-025.

Run Index	Sample ID	Batch Index	Sample Type	Method
23	0820552-018	33	Sample	NIAGARA MS411-611 - R
24	0820552-019	34	Sample	NIAGARA MS411-611 - R
25	0820552-020	35	Sample	NIAGARA MS411-611 - R
26	0820552-021	36	Sample	NIAGARA MS411-611 - R
27	0820552-022	37	Sample	NIAGARA MS411-611 - R
28	10	38	Sample	NIAGARA MS411-611 - R
29	0820552-023	39	Sample	NIAGARA MS411-611 - R
30	0820552-024	40	Sample	NIAGARA MS411-611 - R
31	0		QC Std 1	NIAGARA MS411-611 - R
32	0820552-025	41	Sample	NIAGARA MS411-611 - R

**Sample Information**  
 Sample ID: 0820552-025  
 Report Date/Time: Friday, August 10, 2012 01:28:58

**Mean Values**

Analyte	Mass	Meas. Intens.	Mean	Conc. Mean
Rh	103	606086	482	
Ag	108	7895	085	0.011080
As	75	27518	700	0.213846
Ba	137	423406	525	14.399847
Be	9	902	435	0.031408
Ca	44	12802873	916	808.863330
Cd	114	1414	480	0.003010
Cd	111	773	848	0.003782
Ce	140	2242454	738	0.826646
Co	58	321803	748	0.413989
Cs	133	126215	283	0.051234

Figura 38: Instrumento Leyendo

The screenshot shows the 'ELAN Edit/Reprocess Session' software. A 'Measurement Status' dialog box is open, displaying the status for Sample ID 08193120-005. The 'Sample Information' window is also visible, showing details for Sample ID 08193120-004.

**Measurement Status**  
 Status: Reprocessing Data for 08193120-005  
 Acquisition Step: Replicate 2, Reading 1

**Sample Information**  
 Sample ID: 08193120-004  
 Report Date/Time: Friday, August 10, 2012 01:27:50

**Mean Values**

Analyte	Mass	Meas. Intens.	Mean	Conc. Mean
Rh	103	5317829	341	
Ag	108	12758	194	0.017188
As	75	228138	732	1.768420
Ba	137	5182573	728	17.824201
Be	9	604	788	0.021942
Ca	44	2895185	954	134.825338
Cd	114	3188	388	0.007012
Cd	111	1816	882	0.009428

Figura 39: Instrumento reprocesando

### **V.3.3.8.-Control y seguimiento en la Lectura por ICP-MS**

Conforme va leyendo y reprocesando se controla y hace seguimiento de la lectura de la siguiente manera:

- 1.-Se asegura que el ingreso de soluciones y toma de muestra sea el optimo
- 2.-Lea la curva de calibración
- 3.-La lectura del QC1 de las concentraciones correctas de tal manera de considerar que la curva de calibración pasó y se leyó correctamente.
- 4.-Los blancos estén dentro de 3 veces los límites de detección
- 5.-Los materiales de referencia digestados estén dentro de los rangos validados.
- 6.-Revisar periódicamente el ingreso de muestra.
- 7.-Los duplicados tengan una diferencia dentro de 3 veces el límite de detección o un 10%
- 8.-La lectura del reslope parcial o total sea lineal y este dentro del 10%, de tal manera consideramos la permanencia y utilidad de la curva de calibración.
- 9.-La intensidad de los analitos y del estándar interno (Rh, Ir) se mantenga constante en el tiempo.
- 10.-Verificar el volumen final de la muestras, así se asegura que todas las muestras hayan sido leídas.
- 11.-Reproceso final.
- 12.-Exportación de la lectura.

### **V.4.-Análisis de Resultados**

La lectura por ser uno de los últimos procesos del análisis químico, es donde se puede refleja los errores de las operaciones previas tales como: pesado y digestión.



#### **V.4.1.-Criterios para el análisis de resultados**

- Al analizar los resultados de ICP-MS se tiene en cuenta el rango de trabajo, desde el límite de detección hasta el límite superior reportable.
- Se acepta correcto los resultados de los blancos hasta tres veces positivo y negativo del valor del límite de detección y cuando las concentraciones de las muestras superan el límite superior, los resultados son referenciales de tal manera que los resultados finales se complementan con otras técnicas analíticas instrumentales tales como: Absorción atómica e ICP-AES.
- En cada gradilla hay mínimo dos materiales de referencia con valores validados y certificados, los resultados de ambos materiales de referencia deberían tener la misma tendencia de su valor nominal, pudiendo ser ajustado hasta un 15% hacia arriba o hacia abajo.
- En cada gradilla hay hasta dos duplicados, para que estos sean correctos se acepta una diferencia máxima de 10% a 15% o hasta tres veces el límite de detección para concentraciones bajas.
- Para el desarrollo del presente trabajo el factor Volumen/peso son referenciales según el método de análisis.
- Muestras con altas concentraciones de Ca y Fe hace que la lectura sea tediosa ya que estas forman de sales y hace que poco a poco se ensucie y desgaste los conos, disminuya la intensidad del estándar interno y por consecuente desestabilice la curva de calibración.

#### **V.4.2.- Resultados de la lectura del método de ensayo - Ms41i**

En el anexo 09 se muestra los resultados de un grupo de muestras de Ms41i cuya digestión es parcial, en general se puede decir que las muestras son de concentraciones bajas y la lectura no tiene muchas dificultades.

##### **V.4.2.1.-Descripción de la lectura del método de ensayo - Ms41i**

-Después de leer la curva, el primer control sintético QC1 se lee correctamente dando los valores alrededor de 0,1 en los respectivos analitos como por ejemplo:

Los analitos Be9 y Cd114, esto es un indicativo que la curva utilizada fue preparada, refrescada y leída correctamente.

-Los blanco digestados de ambas gradillas dan menores al límite de detección, y los materiales de referencia están dentro del rango especificado y validado con la tendencia respectiva en ambos materiales de referencia insertados en la orden de lectura.

-El grupo de control de ajuste sintético esta alrededor de 0,1 y 1,0 según el analito que fuera, como por ejemplo para Be9 alrededor de 0,1 y para Cd114 alrededor de 1,0.

-El grupo de control de ajuste sintético total, se aprecia que conserva la proporción en rangos bajos, medios y alto.

-Los duplicados de ambas gradillas chequea correctamente y están dentro del 10 % o tienen una diferencia menos al valor de 3 veces su límite de detección, por ejemplo en el primer duplicado de la primera gradilla del analito Cd114 su límite es 0,01 entonces el valor de 0,014 puede tener un duplicado de hasta 0.017 por lo tanto este duplicado esta dentro de los criterios establecidos.

#### **V.4.2.2.-Reproceso de la lectura del método de ensayo - Ms41i**

El reproceso de esta lectura es igual a como se ha leído ya que los valores de los materiales de referencia están dentro de las especificaciones validadas y las intensidades se mantienen constante durante todo el desarrollo de la lectura de las muestras tal como se muestra la figura 40.

En el cuadro 08 y 09 se muestra el análisis total de los blancos, materiales de referencia y duplicados.

Cuadro 08: Análisis total de la lectura del método MS41i

Analitos	Rh103	Ag109	As75	Cu63	Cu65	Nb93	Ni60	Hg201	Pb208	Bi209	Th232	
Unidades	cps	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	
Factor: Volum / Peso												
Blank Offset		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Reslope Factor		1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	
Dilution Factor 25.00												
RINSE	1.00	6800158	0.000	0.005	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	
DI-H2O	1.00	6581076										
AG-500	1.00	6898623	0.500	0.004	0.001	0.001	0.000	0.000	0.500	0.000	0.000	-0.001
MSFG-500	1.00	7114892	0.015	0.028	0.000	-0.001	0.500	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000
MSCOM-500	1.00	7008341	0.000	0.500	0.500	0.500	0.000	0.500	-0.001	0.500	0.500	0.500
CAL-IEC-2	1.00	6823678	0.000	0.010	0.000	0.013	0.000	0.033	-0.001	0.002	0.001	0.003
Re-1	1.00	7153010	0.000	0.010	-0.001	-0.001	0.000	0.000	0.016	0.000	0.000	-0.001
QC Std 1	1.00	6690819	0.000	0.004	0.003	0.003	0.000	0.102	-0.001	0.101	0.099	-0.001
QC Std 2	1.00	6798637	0.000	0.007	0.001	0.001	0.000	0.001	-0.001	0.000	0.000	-0.001
QC Std 1	1.00	6645705	0.000	0.004	0.003	0.003	0.000	0.105	-0.001	0.104	0.097	-0.001
RINSE	1.00	6747618	0.000	0.004	0.003	0.003	0.000	0.099	-0.001	0.101	0.097	-0.001
AQR-RINSE	1.00	6717888	0.000	0,01-100	0,01	0.001	0,2-250	0.000	-0,02-250	0.000	0,00-0,01	0,2-250
RINSE	1.00	7030087	0.000	0,01-100	-0,001	-0.001	0,000	0.001	-0,001	0.000	0,00-0,01	-0,001
WASH - I-001	25.00	6666843	-0.001	0.031	0.030	0.030	-0.001	0.012	-0.022	0.036	0.000	-0.016
I-001: Blanco	25.00	6721031	0.000	0.000	0.029	0.024	-0.001	0.009	-0.025	0.033	0.000	-0.017
I-002: MR-GBM 303-4	30.49	6186506	23.933	303.470	194.146	226.071	0.045	395.127	-0.017	74.736	0.923	1.882
RINSE	1.00	6647379	0.001	0.016	0.004	0.004	0.000	198,5-221-243		0.001	0.000	-0.001
RINSE	1.00	6657466	0.000	0.010	-0.001	-0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000

Analitos		Rh103	Ag109	As75	Cu63	Cu65	Nb93	Ni60	Hg201	Pb208	Bi209	Th232
Unidades		cps	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Factor: Volum / Peso												
Blank Offset			0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Reslope Factor			1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Dilution Factor	25.00											
RINSE	1.00	6647379	0.001	0.016	0.004	0.004	0.000	0.010	0.001	0.001	0.000	-0.001
RINSE	1.00	6657466	0.000	0.010	-0.001	-0.001	0.120,5-134-147,5		0.001	0.000	0.000	0.000
I-023: MR-GEOMS-03	29.00	6234332	0.479	571.437	129.651	134.193	0.093	54.398	0.792	5.319	0.352	5.377
RINSE	1.00	6669936	0.000	0.024	0.002	0.002	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
RINSE	1.00	6800158	0.000	0.010	-0.001	-0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
CAL-BLK	25.00	6581076	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
CAR-A2	1.00	6488592	0.104	0.004	0.000	-0.001	0.000	0.002	0.101	0.000	0.000	0.000
CAR-B2	1.00	6623681	0.030	0.042	0.000	0.001	0.968	0.001	0.002	0.000	0.000	0.004
CAR-C2	1.00	6510009	0.000	0.995	0.988	0.995	0.001	1.001	0.000	1.000	0.911	1.002
AQR-RINSE	1.00	6425382	0.000	0.005	0.002	0.002	0.000	0.002	0.000	0.001	0.002	0.006
RINSE	1.00	6576134	0.000	52- 57,8 -63,6		-0.001	0.000	0.000	376-418	0.000	0.000	0.000
WASH - II-001	25.00	6474957	-0.001	0.005	0.024	0.023	0.000	0.006	0.003	0.018	0.006	0.006
II-001 : Blanco	25.00	6516497	-0.003	0.077	0.021	0.018	-0.001	0.008	-0.010	0.017	0.002	-0.005
II-002 : MR-GBM908-5	30.00	6037452	62.870	6.865	455.727	461.361	1.180	393.547	0.006	345.196	0.985	41.516
RINSE	1.00	6601099	0.002	0.010	0.011	0.009	0.000	0.009	0.000	0.006	0.000	0.001
II-003	25.00	6089815	0.067	3,91-4,35-4,8		55.692	0.969	12.590	618-687	44	0.151	38.843
RINSE	1.00	6252808	0.000	0.008	0.004	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004
II-034: MR-MRGeo08	29.00	5742664	4.569	34.896	556.336	564.227	1.402	643.602	0.050	947.291	0.692	21.769
RINSE	1.00	6496525	0.001	0.010	0.014	0.014	0.000	0.017	-0.001	0.021	0.000	0.001



Analitos	Rh103	Ag109	As75	Cu63	Cu65	Nb93	Ni60	Hg201	Pb208	Bi209	Th232	
Unidades	cps	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	
Factor: Volum / Peso												
Blank Offset		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Reslope Factor		1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	
Dilution Factor 25.00												
AQR-RINSE	1.00	6234230	0.000	0.008	0.003	0.003	0.000	0.001	-0.001	0.000	0.000	0.003
CHKSTD-1	1.00	6543135	0.137	0.009	0.000	-0.001	0.097	0.000	-0.001	0.000	0.000	0.000
CHKSTD-2	1.00	6492698	0.001	0,01-100	0	0,2-250	0	0.107	0.001	0.099	0.097	0.104
RINSE	1.00	6433949	0.000	0.008	-0.001	-0.001	0.000	0.000	-0.001	0.000	0.000	0.000
CAL-BLK	25.00	6351983	0.000	0.010	0.004	-0.005	0.007	0.016	-0.016	0.001	0.003	-0.001
CAL-A1	1.00	6292194	0.010	0.004	0.000	0.000	0.000	0.001	0.010	0.000	0.000	0.000
CAR-A2	1.00	6155965	0.103	0.005	0.000	0.000	0.000	0.002	0.099	0.000	0.000	0.000
CAL-A3	1.00	6256280	1.059	0.007	0.000	0.000	0.000	0.003	1.026	0.001	0.000	0.000
CAL-B1	1.00	6360930	0.004	0.015	-0.001	-0.001	0.104	0.001	0.002	0.000	0.000	0.003
CAR-B2	1.00	6327779	0.032	0.042	0.000	0.001	1.034	0.001	0.002	0.000	0.000	0.001
CAL-B3	1.00	6481800	0.248	0.324	0.006	0.012	8.977	0.003	0.022	0.002	0.001	0.001
CAL-C1	1.00	6271513	0.000	0.115	0.104	0.106	0.007	0.109	0.000	0.103	0.099	0.107
CAR-C2	1.00	6271715	0.000	1.040	1.020	1.056	0.001	1.024	0.000	1.033	0.937	1.033
CAL-C3	1.00	6273008	0.000	10.233	8.825	10.357	0.000	10.105	-0.001	9.400	9.271	10.656
AQR-RINSE	1.00	6244394	0.000	0.016	0.009	0.009	0.000	0.008	0.000	0.007	0.010	0.019
QC Std 1	1.00	6110395	0.000	0.003	0.003	0.003	0.000	0.107	-0.001	0.104	0.101	0.002
RINSE	1.00	6275872	0.000	0.009	-0.001	-0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
IEC-1	1.00	6260969	0.003	0.011	0.078	0.154	0.000	0.001	-0.001	0.000	0.000	0.004
IEC-2	1.00	6195148	0.000	0.010	0.000	0.014	0.000	0.035	0.000	0.001	0.000	0.001
AQR-RINSE	1.00	6437750	0.000	0.005	0.001	0.001	0.000	0.001	-0.001	0.000	0.000	-0.001

Cuadro 09: Análisis total de duplicados del método MS41i

Analitos	Rh103	Ag109	As75	Cd114	Ce140	Cu65	Mo98	Ni60	Sb121	Sr88	Te128	W182	Hg201	Pb208	
Unidades	cps	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	
Factor: Volum / Peso															
Blank Offset		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Reslope Factor		1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	
Dilution Factor 25.00															
RINSE	1.00	6800158	0.000	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.001	0.000
RINSE	1.00	6692214	0.001	0.010	0.002	0.004	0.004	0.005	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001
QC Std 1	1.00	6566123	0.000	0.008	0.000	0.009	0.003	0.000	0.104	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.102
I-012 : Duplicado 1.1	26.00	6183464	0.105	0.680	0.017	103.106	210.426	2.655	10.266	0.012	0.855	0.145	0.193	0.093	10.742
I-039 : Duplicado 1.2	25.00	6237449	0.099	0.742	0.014	98.003	208.493	2.645	10.259	0.015	0.867	0.144	0.205	0.074	10.488
RINSE	1.00	6849910	0.000	0.010	0.000	0.003	0.006	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
I-022 : Duplicado 2.1	27.00	6359308	0.038	0.402	0.013	89.228	28.386	1.050	1.307	0.008	2.853	0.025	0.065	0.089	6.523
I-040 : Duplicado 2.2	25.00	6455771	0.036	0.398	0.009	88.156	29.101	1.049	1.357	0.008	2.926	0.030	0.067	0.072	6.542
AQR-RINSE	1.00	6636759	0.000	0.007	0.000	0.003	0.002	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
RINSE	1.00	6771975	0.000	0.009	0.000	0.000	-0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
AQR-RINSE	1.00	6425382	0.000	0.005	0.001	0.001	0.002	0.000	0.002	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.001
RINSE	1.00	6576134	0.000	0.011	0.000	0.000	-0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
RINSE	1.00	6488111	0.000	0.008	0.000	0.004	0.001	0.000	0.001	0.000	0.003	0.000	0.000	-0.001	0.000
QC Std 1	1.00	6414458	0.000	0.000	0.000	0.019	0.002	0.000	0.106	0.000	0.002	0.000	0.000	-0.001	0.104
RINSE	1.00	6488111	0.000	0.008	0.000	0.004	0.001	0.000	0.001	0.000	0.003	0.000	0.000	-0.001	0.000
II-012: Duplicado 1.1	26.00	6147373	0.076	0.523	0.009	129.528	169.387	3.030	14.035	0.021	0.380	0.215	0.115	0.060	7.189
II-039: Duplicado 1.2	25.00	5998395	0.076	0.417	0.006	125.837	172.558	2.964	14.138	0.020	0.414	0.257	0.111	0.061	7.083
RINSE	1.00	6447762	0.000	0.010	0.000	0.004	0.004	0.000	0.001	0.000	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000
II-022: Duplicado 2.1	25.00	6094047	0.059	0.713	0.000	131.155	82.922	2.212	2.524	0.022	0.435	0.193	0.114	0.069	5.863
II-040: Duplicado 2.2	25.00	6052481	0.067	0.707	0.003	138.598	89.621	2.365	2.689	0.023	0.505	0.206	0.123	0.050	6.228

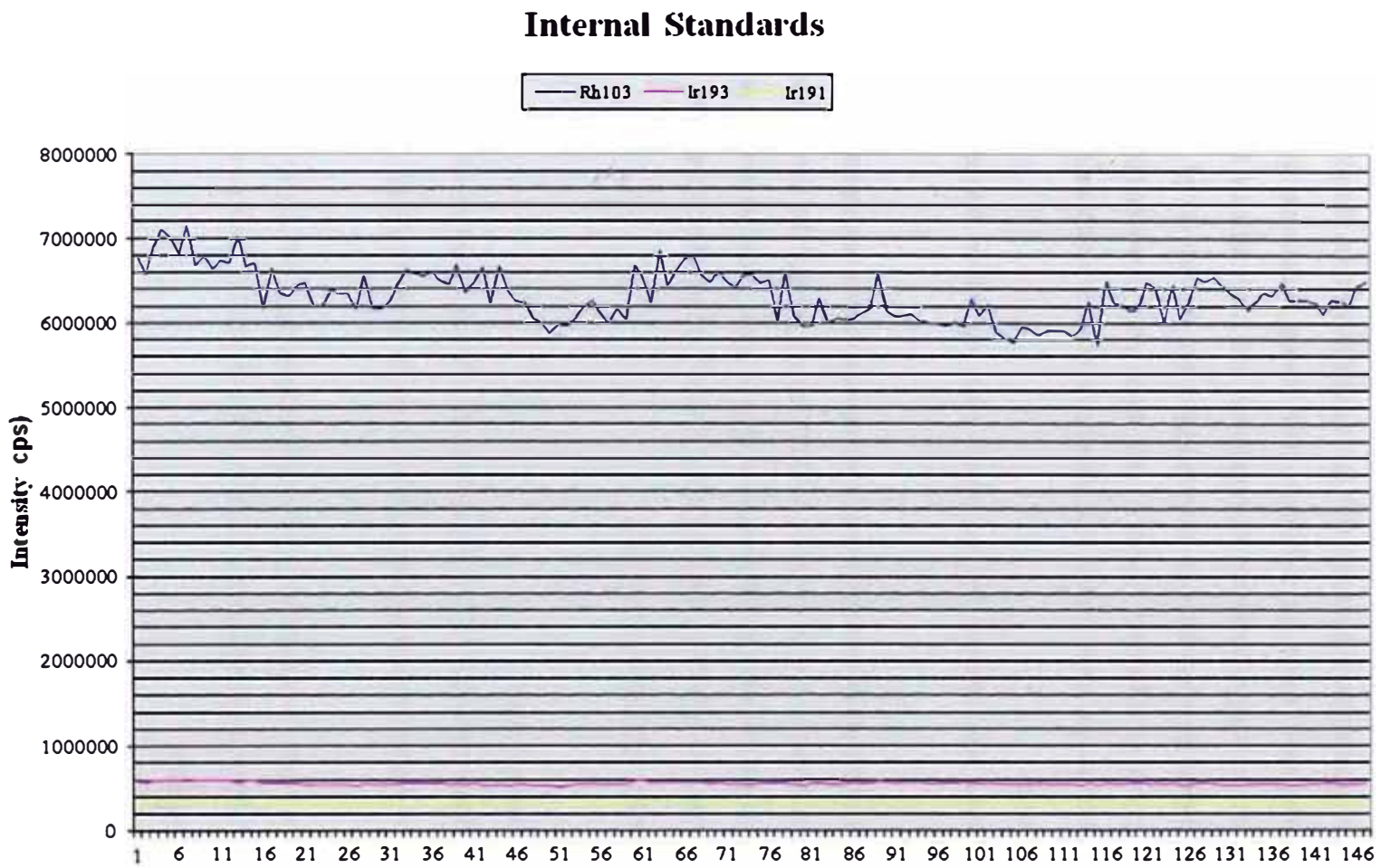


Figura 40: Grafica Intensidad de Rh Vs N° de muestra

### **V.4.3.- Algunas dificultades que se presentan en la lectura por la técnica instrumental ICP-MS**

#### **V.4.3.1.- Contaminación de muestras por arrastre por muestras altas en la orden de lectura**

Muestras de altas concentraciones pueden contaminar por arrastres a las muestras y/o controles a las muestras de bajas concentración ya sea en la lectura o en la digestión.

-Contaminación del blanco de calibración - Contaminación del QC1

Esto se supera leyendo varios enjuagues tal que el sistema se limpie por el arrastre del analito alto.

-Contaminación de blancos controles

Muchas veces los blancos métodos son contaminados por muestras de altas concentración en la orden de lectura, para ello se debe tener en cuenta los límites superiores reportados por la técnica instrumental ICP-MS, ya que estos analitos con estas características son reportados por otras técnicas instrumentales.

-Contaminación del sistema por muestras altas de algún analito en orden de lectura anterior.

Muchas veces se lee una orden con muestras de alta concentración de algún analito y al leer la siguiente orden y esta tiene baja concentración del mismo analito ocasiona la variación de la intensidad del analito en la lectura ya que continuamente se está enjuagando ocasionando una mala lectura, para evitar este tipo de situaciones; antes de comenzar una nueva lectura se debe revisar los valores de las intensidades de cada uno de los analitos de tal modo de definir si el sistema se encuentra limpio sin la posibilidad de que se vaya enjuagando.



#### V.4.3.2.- Muestra de alta concentración en los analitos Ca y Fe

- Disminución de la señal o intensidad del analito Rh

Las muestras con concentraciones de Ca y Fe forman óxidos es por ello que ocasiona interferencia en el estándar interno Rh ocasionando una disminución en su intensidad, pudiendo ocasionar confusiones al poder interpretar un mal ingreso y lectura de la muestra.

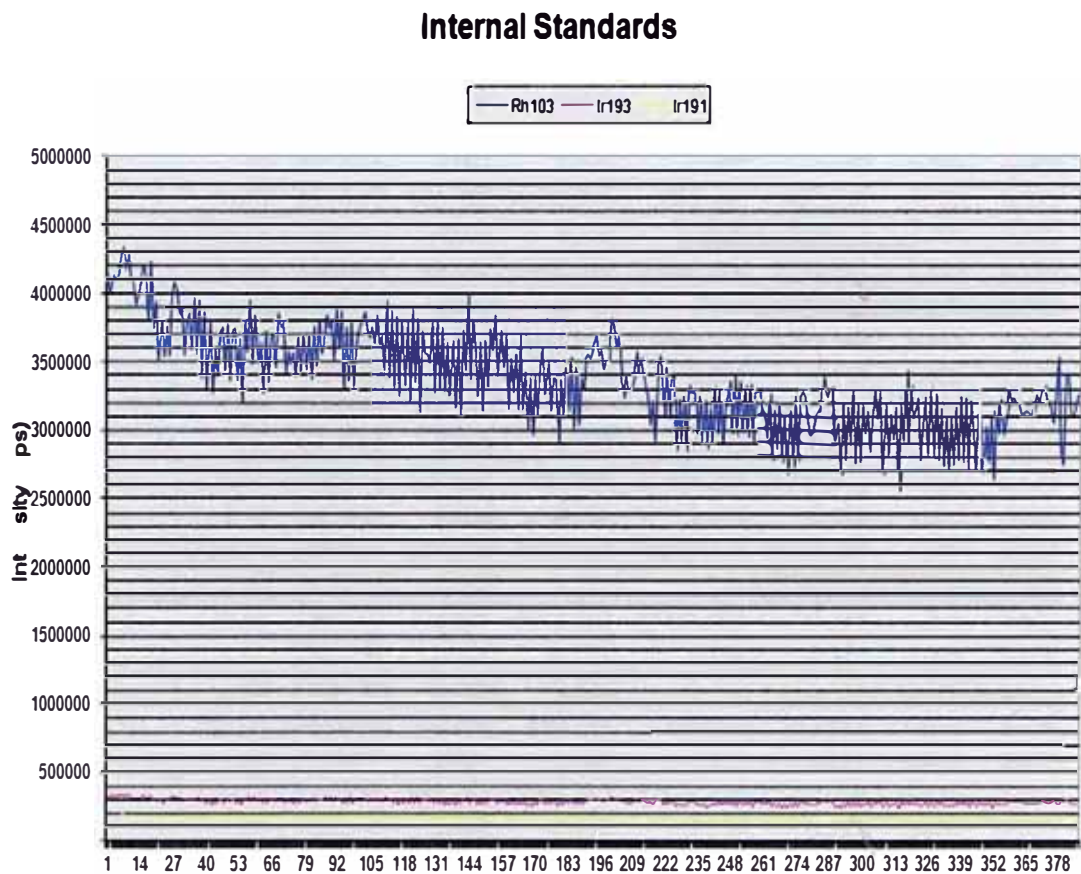


Figura 41: Grafica Intensidad del Rh Vs N° de muestra

Cuadro 10: Muestras altas en Ca-Contaminación de controles

Analitos		Rh103	Ag109	As75	Ca44	Pb208	Bi209	U238
Unidades		cps	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Factor: Volum/ Peso								
Blank Offset			0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Reslope Factor			1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Dilution Factor	50.00							
QC Std 1	1.00	4103003	0.000	0.006	0.885	0.103	0.105	0.105
QC Std 2	1.00	4072041	0.000	0.010	0.555	0.001	0.001	0.001
RINSE	1.00	3918315	0.000	0.010	0.662	0.001	0.001	0.001
AQR-RINSE	1.00	3985212	0.000	0.01-100	0.2-250	0.001	0.5-250	0.000
RINSE	1.00	4215763	0.000	0.010	-0.236	0.000	-0.001	0.000
I-001-BLANCO	50.00	4119474	0.031	1.566	12.568	1.715	-0.023	0.001
MR-GEOMS-03	59.52	3805442	1.194	611.897	4221.801	9.374	0.336	3.700
RINSE	1.00	4237676	0.000	0.020	0.133	0.000	-0.001	0.000
I-004	50.00	3741593	58.363	11684.707	6591.623	3228.922	0.886	0.339
RINSE	1.00	3937816	0.001	0.246	0.490	0.060	-0.001	0.000
I-005	50.00	3504947	105.303	10486.815	3020.465	11492.252	4.580	0.282
RINSE	1.00	3794636	0.003	0.375	Valor Nominal: 0.1		0.000	0.000
I-006	50.00	3530804	49.081	16440.148	29501.600	2519.201	2.215	0.129
QC Std 1	1.00	3760308	0.001	0.460	1.969	0.173	0.102	0.108
I-009	50.00	3545369	202.912	3418.659	9669.955	14397.509	5.444	0.098
RINSE	1.00	3984521	0.003	0.066	0.061	0.194	0.000	0.000
I-010	50.00	3385698	350.568	4028.869	6198.598	28623.779	10.399	0.133
RINSE	1.00	3865908	0.008	0.123	-0.098	0.683	0.000	0.000
I-011	50.00	3305414	175.188	7936.674	27348.265	26245.972	11.053	0.133
RINSE	1.00	3807443	0.004	0.168	0.515	0.498	0.000	0.000
I-012	50.00	3269871	111.084	9446.563	19930.118	18518.259	4.989	0.227
QC Std 1	1.00	3602058	0.003	0.217	1.386		0.103	0.103
I-013	50.00	3397533	174.335	5060.852	23171.059	13500.758	5.228	0.065
RINSE	1.00	3723756	0.004	0.126	0.354	0.279	0.000	0.000
QC Std 1	1.00	3758943	0.000	0.020	0.452	0.133	0.108	0.111
I-014	1.00	3432496	2.784	165.388	298.452	283.443	0.092	0.006
RINSE	1.00	3773807	0.001	0.084	-0.181	0.117	-0.001	0.000
I-015	50.00	3357896	348.151	7046.339	32821.158	22684.000	6.628	0.062
RINSE	1.00	3728355	0.003	0.077	0.156	0.192	0.000	0.000
RINSE	1.00	3747314	0.001	0.031	-0.319	0.045	-0.001	0.000
MR-MRGeo08	57.00	3358532	5.038	41.460	26053.325	987.068	0.676	6.132
RINSE	1.00	3667478	0.000	0.027	0.085	0.039	-0.001	0.000
I-017	50.00	3194523	264.536	8218.841	48174.161	29555.655	7.997	0.203
RINSE	1.00	3810341	0.002	0.081	0.104	0.224	0.000	0.000
I-018	50.00	3564627	75.050	2434.155	6992.947	11989.468	5.970	0.201

### -Re calibraciones

Cuando las muestras tienen altas concentraciones de los analitos Ca y Fe, afectan a los analitos de masas pequeñas en especial al Be, Li ocasionando una des calibración, para ello se tiene que volver a calibrar y repetir si fuera necesario las muestras que salieron de control para finalmente reprocesar con esta última curva la gradilla de lectura.

En el cuadro 11 se muestra un ejemplo de una lectura donde las concentraciones son altas en Ca, se observa una des calibración al terminar de leer la segunda gradilla y se recalibra para la tercera con la posibilidad de reprocesar la lectura de la segunda gradilla con la segunda calibración y así mejorar la lectura y sus resultados.

Se aprecia también en este cuadro que con la nueva calibración los valores del control sintético QC1 y los resultados de los materiales de referencias salen bien restableciendo así las nuevas condiciones.

En la figura 42 y 43 se aprecia la grafica intensidad del estándar interno Rh Vs N<sup>o</sup> de muestra de una orden de lectura.

La figura N<sup>o</sup> 42 es aprecia que conforme ha ido leyendo la intensidad ha ido disminuyendo continuamente hasta que logra cierta continuidad.

Este es un ejemplo claro de algún problema con el sistema que ocasionaba inestabilidad o simplemente el contenido de las muestras ocasionaban demasiadas interferencias hasta que finalmente logro cierta estabilización.

En este caso se vuelve a calibrar y a leer las primeras muestras que estaban fuera de control.

En la figura N<sup>o</sup> 43 se aprecia la misma lectura reprocesar con la segunda calibración y los resultados de las muestras repetidas, de esta manera recalculando y mejorando los resultados de la lectura.

Cuadro 11: Re calibración por alta concentración de Ca

Analitos		Rh103	Ag109	Be9	Ca44	Li7	Mo98
Unidades		cps	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Volum / Peso	50.00						
RINSE	1.00	4003442	0.000	-0.002	-1.013	-0.002	0.000
RINSE	1.00	4133030	0.001	0.001	6.142	0.002	0.000
DI-H20	1.00	4090700					
AG-500	1.00	4139499	0.500	0.500			
MSFG-500	1.00	4284025	0.015	-0.001			0.500
MSCOM-500	1.00	4341219	0.000	-0.002		0.500	0.001
CAL-IEC-2	1.00	4172069	0.000	-0.001	1000.000	-0.001	0.001
Re-1	1.00	4291242	0.000	-0.002	0.395	-0.001	0.000
QC Std 1	1.00	4103003	0.000	0.096	0.885	0.000	0.000
QC Std 2	1.00	4072041	0.000	-0.002	0.555	0.000	0.000
RINSE	1.00	3918315	0.000	-0.001	0.662	0.000	0.000
AQR-RINSE	1.00	3985212	0.000	-0.001	0.618	0.000	0.000
RINSE	1.00	4215763	0.000	-0.002	-0.236	-0.001	0.000
I-001-BLANCO	50.00	4119474	0.031	-0.055	12.568	-0.009	0.010
MR-GEOMS-03	59.52	3805442	1.194	1.746	4221.801	42.086	3.444
RINSE	1.00	4237676	1.34-1.54-1.74		37.6-42-46.4		0.000
RINSE	1.00	3723756					0.000
QC Std 1	1.00	3758943	0.000	0.117	0.452	0.000	0.000
I-014	1.00	3432496	2.784	0.002	298.452	0.957	0.010
RINSE	1.00	3773807	2.8-3.17-3.54		-0.181	-0.001	0.000
RINSE	1.00	3747314			-0.319	-0.001	0.000
MR-MRGeo08	57.00	3358532	5.038	3.888	26053.325	36.324	15.536
RINSE	1.00	3667478	0.000	-0.001	30.4-34-37.6	0	0.000
II-030	50.00	3151876	113.860	0.130	532.554	34.052	0.939
QC Std 1	1.00	3422662	0.001	0.123	0.264	0.000	0.000
II-031	50.00	3014454	142.021	-0.007	4300.328	13.653	0.248
RINSE	50.00	3611556	0.019	-0.108	-54.924	-0.036	-0.007
MR-GBM 303-4	60.00	3264561	21.519	1.754	13872.935	26.000	1.210
RINSE	1.00	3497655	1.29-1.49-1.69		19.8-22.2-24.6		0.000
RINSE	1.00	3237750			-0.717	0.000	0.000
CAL-BLK	1.00	3409499	0.000	-0.001	-1.099	-0.001	0.000
CAR-A2	1.00	3284025	0.103	0.123	-0.618	0.000	0.007
CAR-B2	1.00	3306929	0.029	-0.001	-0.740	-0.001	1.004
CAR-C2	1.00	3368796	0.000	-0.001	-0.847	1.253	0.001
AQR-RINSE	1.00	3575453	0.000	-0.002	-1.405	0.001	0.000
RINSE	1.00	3419895	0.000	-0.001	-1.199	0.1	0.000
RINSE	1.00	3286082	0.000	-0.001	-1.505	0.000	0.000
RINSE	1.00	3244088	0.000	-0.002	-1.328	0.000	0.000
DI-H20	1.00	2969525					
AG-500	1.00	2979248	0.500	0.500			
MSFG-500	1.00	3076621	0.015	0.001			0.500
MSCOM-500	1.00	3158027	0.000	0.000		0.500	0.000
CAL-IEC-2	1.00	3137143	0.000	0.1	1000.000	-0.001	0.000
Re-1	1.00	3394224	0.000	0.000	0.938	-0.001	0.000
QC Std 1	1.00	3290905	0.000	0.098	0.065	-0.001	0.000
QC Std 2	1.00	3244182	0.000	0.000	0.006	0.000	0.000
RINSE	1.00	3311360	1.34-1.54-1.74		37.6-42-46.4		0.000
RINSE	1.00	3321400			-0.376	-0.002	0.000
III-GEOMS-03	60.00	2936937	1.220	1.548	5211.514	42.997	3.297



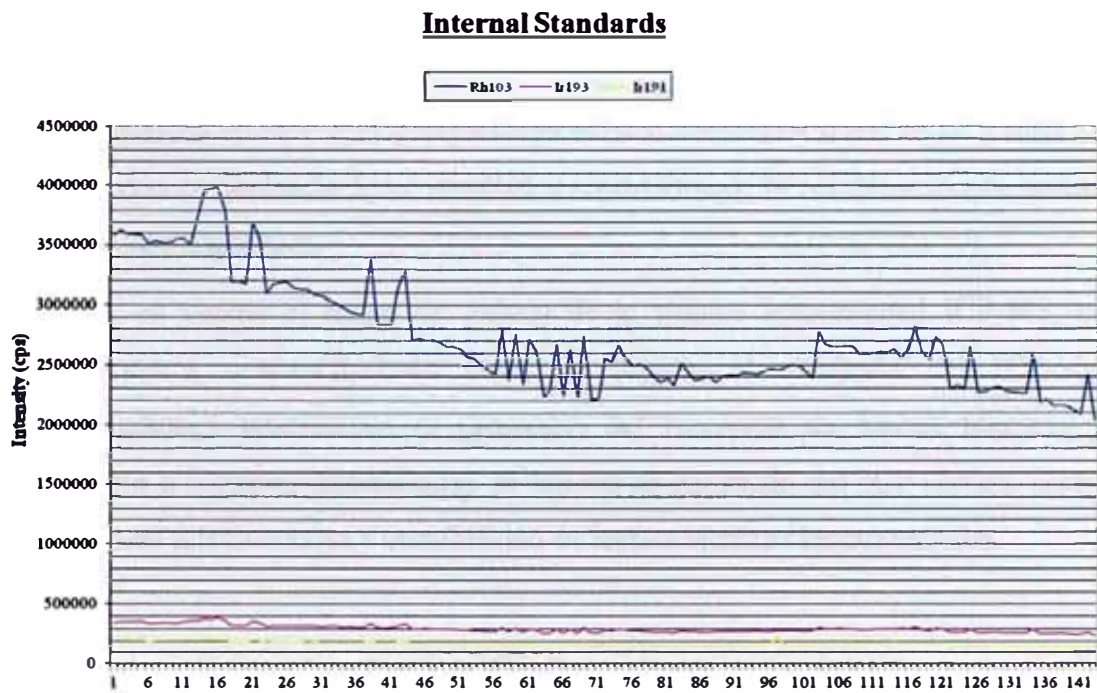


Figura 42: Grafica Intensidad del Rh Vs N° de muestra-Lectura original

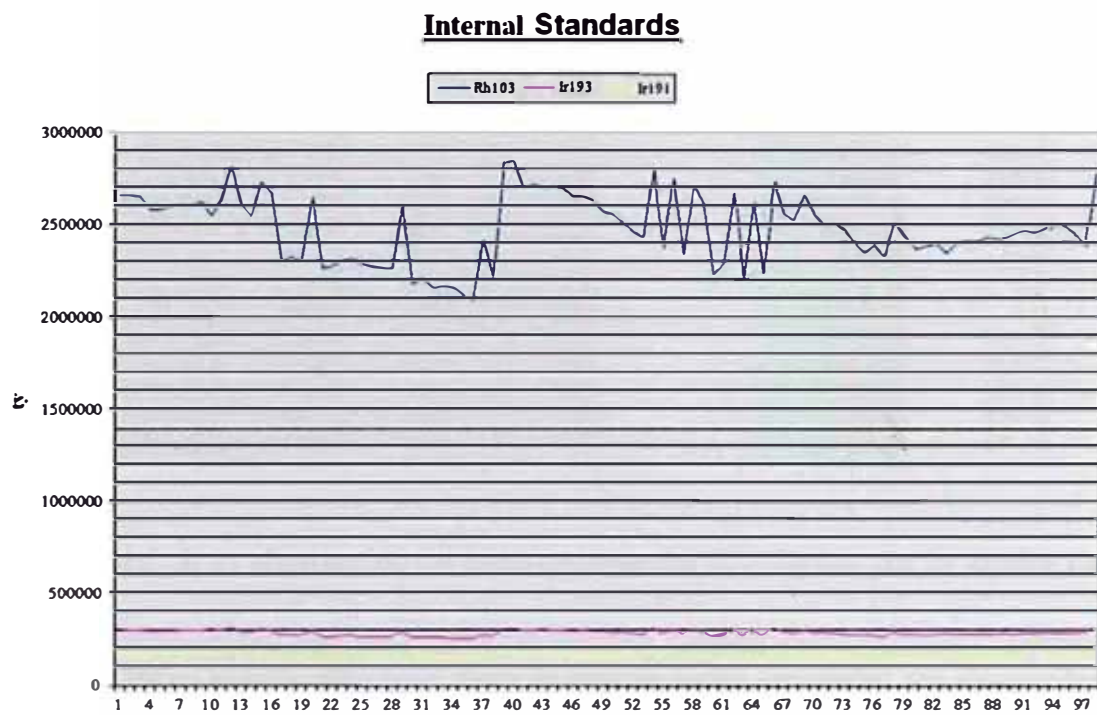


Figura 43: Grafica Intensidad del Rh Vs N° de muestra -Lectura reprocesada

#### V.4.4.- Comparaciones de resultados entre las técnicas instrumentales ICP-Optico e ICP-MS

- En el análisis de muestras geoquímicas existen concentraciones bajas y altas es por ello que es necesario tener resultados reportados de la combinación de ambas técnicas instrumentales.

Al tener en cuenta el rango de trabajo de la técnica instrumental ICP-MS, se define que a concentraciones bajas se reporta el resultado del ICP-MS, concentraciones intermedias el promedio del resultado de ambas técnicas y finalmente a concentraciones altas se reporta el resultado del ICP-Optico. Todo esto se debe a las ventajas y sensibilidad de ambas técnicas instrumentales.

Cuadro 12: Combinación de resultados de los análisis

Run Number: 8605106					ME-ICP61i	ME-MS61i	ME-MS61
Sample	Samp Desc	Type	Info	Pos	Sr ppm	Sr ppm	Sr ppm
MD12238774-177	158377	REG		92	98.5	98.5	98.7
MD12238774-178	158378	REG		93	128.0	128.0	131.0
MD12238774-179	158379	REG		94	144.5	144.5	147.0
MD12238774-180	158380	REG		96	171.5	171.5	175.0
MD12238774-181	158381	REG		97	132.5	132.5	133.5
MD12238774-182	158382	REG		99	214.0	214.0	218.0
MD12238774-183	158383	REG		100	186.0	186.0	186.0
MD12238774-184	158384	REG		101	>368.0	>368.0	370.0
MD12238774-185	158385	REG		102	>276.0	>276.0	280.0
MD12238774-186	158386	REG		103	>273.0	>273.0	277.0
MD12238774-187	158387	REG		104	144.0	144.0	143.5
MD12238774-188	158388	REG		105	0.9	0.9	0.9
MD12238774-189	158389	REG		106	0.8	0.8	0.8
MD12238774-190	158390	REG		107	>329.0	>329.0	328.0
MD12238774-191	158391	REG		108	>311.0	>311.0	311.0
MD12238774-192	158392	REG		109	163.5	163.5	166.0
MD12238774-193	158393	REG		110	173.5	173.5	174.5
MD12238774-194	158394	REG		111	173.0	173.0	173.5

-Evidencias de la eliminación de Interferencias del ICP-Óptico por la técnica de ICP-MS.

En ICP-Óptico existen diferentes tipos de interferencias, las cuales son eliminadas por la técnica instrumental de ICP –MS

Las interferencias espectrales son el mayor causante de las interferencias en ICP-Óptico es por las altas concentraciones de algunos analitos que interfieren a otros.

En los Cuadros 13, 14 se muestran los resultados de muestras geoquímicas por las técnicas de ICP-Óptico e ICP-MS, como también muestra los resultados de los análisis anteriores demostrando así la interferencias presentes en ICP-Óptico y la evidencia de que esa interferencia es eliminando por la Técnica de ICP-MS, reproduciéndose el valor del mismo.

-Altas concentraciones de Fe interfiere al Ni

-Altas concentraciones de Ce interfiere al Sr

-Altas concentraciones de Zr interfiere al analito Ag por la Técnica Instrumental ICP-MS, es por ello que esta situación se le llama Ag Errática tal como se muestra en el Cuadro 15.

Cuadro 13: Interferencias del Ni en ICP Óptico por alta concentración de Fe

Run Number: 7221445						ME-ICP61i	ME-ICP61i	ME-M561i	ME-M561
Sample	Samp Desc	Type	Run	Info	Pos	Fe %	Ni ppm	Ni ppm	Ni ppm
RR07213741-001	BLANK	MB	7221445		124			<0.2	<0.2
RR07213741-002	BLANK	MB	7221445	RW	125				
RR07213741-003	GEM303-4	STD	7221445		126			>480.0	502.0
RR07213741-003	GEM303-4	STN	7221445		126	4.81	474	474	474
BH11271431-001	CT7-CRT7-0H00008-0001	REG	7221445		128			45.0	35.7
BH11271431-002	CT7-CRT7-0H00008-0002	REG	7221445	RW	129				
BH11271431-002	CT7-CRT7-0H00008-0002	REG	7229116	RW	20				
BH11271431-002	CT7-CRT7-0H00008-0002	REG	7233237	RW	17				
BH11271431-003	CT7-CRT7-0H00008-0003	REG	7221445	RW	130				
BH11271431-004	CT7-CRT7-0H00008-0004	REG	7221445		131			20.2	20.2
BH11271431-005	CT7-CRT7-0H00008-0005	REG	7221445		132			21.1	21.1
BH11271431-006	CT7-CRT7-0H00008-0006	REG	7221445		133			22.3	22.3
BH11271431-007	CT7-CRT7-0H00008-0007	REG	7221445		134			19.6	19.6
BH11271431-008	CT7-CRT7-0H00008-0008	REG	7221445	RW	135				
BH11271431-008	CT7-CRT7-0H00008-0008	REG	7229116	RW	22				
BH11271431-008	CT7-CRT7-0H00008-0008	REG	7233237	RW	19				
BH11271431-009	CT7-CRT7-0H00008-0009	REG	7221445		136			19.3	19.3
BH11271431-010	CT7-CRT7-0H00008-0010	REG	7221445	RW	138				
BH11271431-010	CT7-CRT7-0H00008-0010	REG	7233237	RW	20				
BH11271431-010	CT7-CRT7-0H00008-0010	REG	7229116	RW	23				
BH11271431-011	CT7-CRT7-0H00008-0011	REG	7221445	RW	140				
BH11271431-012	CT7-CRT7-0H00008-0012	REG	7221445		141			41.8	33.2
BH11271431-013	CT7-CRT7-0H00008-0013	REG	7221445	RW	142				
BH11271431-013	CT7-CRT7-0H00008-0013	REG	7229116	RW	26				



Cuadro 14: Interferencias del Sr en ICP Óptico por alta concentración de Ce

Run Number: 7221445						ME-ICP61i	ME-M561i	ME-ICP61i	ME-M561i	ME-M561
Sample	Samp Desc	Type	Run	Info	Pos	Ce ppm	Ce ppm	Sr ppm	Sr ppm	Sr ppm
BH11271431-013	CT7-CR17-DH0008-0013	REG	7221445	RW	142					
BH11271431-013	CT7-CR17-DH0008-0013	REG	7229116	RW	26					
BH11271431-014	CT7-CR17-DH0008-0014	REG	7221445	RW	143					
BH11271431-014	CT7-CR17-DH0008-0014	REG	7229116	RW	27					
BH11271431-015	CT7-CR17-DH0008-0015	REG	7221445		144		>818.00		3.4	3.4
BH11271431-016	CT7-CR17-DH0008-0016	REG	7221445	RW	145					
BH11271431-016	CT7-CR17-DH0008-0016	REG	7229116	RW	28					
BH11271431-017	CT7-CR17-DH0008-0017	REG	7221445	RW	146					
BH11271431-017	CT7-CR17-DH0008-0017	REG	7229116	RW	29					
BH11271431-018	CT7-CR17-DH0008-0018	REG	7221445	RW	147					
BH11271431-018	CT7-CR17-DH0008-0018	REG	7229116	RW	30					
BH11271431-019	CT7-CR17-DH0008-0019	REG	7221445	RW	149					
BH11271431-019	CT7-CR17-DH0008-0019	REG	7229116	RW	31					
BH11271431-020	CT7-CR17-DH0008-0020	REG	7221445		151		>1480.00		11.9	11.9
BH11271431-021	CT7-CR17-DH0008-0021	REG	7221445	RW	152					
BH11271431-021	CT7-CR17-DH0008-0021	REG	7229116	RW	32					
BH11271431-022	CT7-CR17-DH0008-0022	REG	7221445		153		>2050.00		16.4	16.4
BH11271431-023	CT7-CR17-DH0008-0023	REG	7221445		154		>1565.00		14.5	14.5
BH11271431-024	CT7-CR17-DH0008-0024	REG	7221445		155		>1360.00		12.0	12.0
BH11271431-025	CT7-CR17-DH0008-0025	REG	7221445		156		>2050.00		13.3	13.3
BH11271431-026	CT7-CR17-DH0008-0026	REG	7221445		157		>867.00		10.4	10.4
RR07213741-030	MRGeo08	STD	7221445		159		80.00		>322.0	314.0

Cuadro 15: Interferencias de Ag en ICP-MS por alta concentración de Zr

Run Number: 8639537						ME-ICP61i	ME-M561i	ME-M561	ME-ICP61i	ME-M561i	ME-M561
Sample	Samp Desc	Type	Run	Info	Pos	Zr ppm	Zr ppm	Zr ppm	Ag ppm	Ag ppm	Ag ppm
BH12237737-001	50306673	REG	8639537	RW	42		>6660.0	>5480.0		0.59	0.59
BH12237737-001	50306673	REG	8625086	RW	54						
BH12237737-002	50306674	REG	8639537	RW	43		>2850.0	>2410.0		0.71	0.71
BH12237737-002	50306674	REG	8625086	RW	55						
BH12237737-004	50306676	REG	8639537	RW	44		>4030.0	>3280.0		1.00	1.00
BH12237737-004	50306676	REG	8625086	RW	56						
BH12237737-006	50306678	REG	8639537	RW	45		>4360.0	>3560.0		1.58	1.58
BH12237737-006	50306678	REG	8625086	RW	58						
BH12237737-007	50306679	REG	8639537	RW	46		>762.0	>616.0		0.63	0.63
BH12237737-007	50306679	REG	8625086	RW	59						
BH12237737-009	50306681	REG	8639537	RW	47		>1125.0	>911.0		0.73	0.73
BH12237737-009	50306681	REG	8625086	RW	61						
BH12237737-011	50306683	REG	8639537	RW	48		>1450.0	>1150.0		0.60	0.60
BH12237737-011	50306683	REG	8625086	RW	63						
BH12237737-014	50306686	REG	8639537	RW	50		>2060.0	>1800.0		0.24	0.24
BH12237737-014	50306686	REG	8625086	RW	67						
BH12237737-015	50306687	REG	8639537	RW	51		>3070.0	>2550.0		0.38	0.38
BH12237737-015	50306687	REG	8625086	RW	69						
BH12237737-017	50306689	REG	8639537	RW	52		>3590.0	>3110.0		0.27	0.27
BH12237737-017	50306689	REG	8625086	RW	71						



## **VI.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

### **VI.1.- Conclusiones**

- Es importante conocer el fundamento y partes del instrumento, ya que en caso de alguna complicación se podrá identificar rápidamente cual es el problema y dar solución inmediata.
- Se debe analizar bien el estado el cual se encuentra el instrumento, ya que algún desperfecto de sus partes podrían ocasionar un mal manejo y una mala lectura.
- Antes de realizar cualquier optimización se debe verificar y dar mantenimiento a cada una de las partes necesarias del instrumento de tal modo de asegurar la conservación de las partes y una correcta optimización.
- El Analista Químico es quien está capacitado para hacer las lecturas de las muestras por la técnica instrumental ICP-MS, es por ello que debe tener claro los límites de detección, rangos de trabajo, valores de los materiales de referencia de todos y cada uno de los analitos según el método de ensayo y tomar decisión tal que finalmente considerar que su lectura este bien.
- El rango de trabajo para la técnica de ICP-MS son bajos por su alta sensibilidad, es por ello que esta técnica se complementa con otras tales como AA e ICP-AES ya que estas tiene un rango de trabajo más alto y son buenos para concentraciones altas.
- La estabilidad de la intensidad del estándar interno durante la lectura puede determinar la estabilidad o estado del sistema tal como: El ingreso de muestra, lentes, conos y nebulizador.
- Los materiales de referencia certificados y validados insertados en la orden de trabajo debe tener relación respecto a su tendencia en toda la lectura de gradilla en gradilla.

- Por algún proceso previo o por alguna otra razón, cualquier analito esta susceptible a fallar y estar fuera de su rango de trabajo.
- Las muestras con alta concentraciones son susceptibles a contaminar las muestras de concentraciones bajas, controles, materiales de referencias ya sea en la digestión o en la lectura por arrastre.
- El reproceso es el recalcu de las muestras con una nueva calibración así como también el reordenamiento de las muestras.
- A diferencia del método MS61i, el método de Ms41i puede determinar analitos volátiles tales como el Hg.
- Muchas muestras geoquímicas presentan altas concentraciones de diferentes analitos interfiriendo a otros, siendo los más representativos: Ca, Fe, Ce, Zr, Mn.

## **VI.2.- Recomendaciones**

- Realizar periódicamente las pruebas necesarias para determinar el buen funcionamiento del instrumento, detector, lentes iónicos, calibración de masas etc.
- Limpiar o reemplazar los conos cuando el instrumento no alcance la intensidad mínima necesaria.
- Limpiar o reemplazar los lentes iónicos cuando el valor de Lens sea mayor o igual a 11 voltios.
- Antes de encender el plasma el vacío debe estabilizar por lo menos 30 minutos
- No dejar solo al instrumento durante el proceso de encendido del plasma ya que por alguna dificultad puede fundirse la antorcha.
- Reemplazar las mangueras por unas nuevas cada vez que se inicie cualquier proceso de optimización de tal modo de asegurar el ingreso de muestra.
- Durante el proceso de lectura observar siempre la correcta introducción de la muestra.

- Las soluciones tales como el estándar interno y carrier ingresan al instrumento junto con la muestra es por ello que no se debe remplazar o refrescar en el intermedio de la lectura, ya que afecta la estabilidad y los resultados.
- Verificar los resultados del primer control sintético ya que refleja si el instrumento y el sistema de ingreso esta en correctas condiciones así como la curva de calibración fue preparada y refrescada correctamente.
- Insertar enjuagues después de una muestra de alta concentración para evitar la contaminación por arrastre.
- Si durante la lectura se produce una disminución o caída de intensidad del estándar interno Rh es necesario revisar el sistema de ingreso de muestra y revisar las concentraciones de las muestras en Ca.
- Si las muestras que se están leyendo son de concentraciones altas en Ca y se ha producido una caída de intensidad considerable es necesario recalibrar y repetir la lectura de las muestras de intensidad más alta de tal modo de equilibrar o promediar la intensidad del estándar interno de toda la lectura
- Volver a calibrar si el o los resultados materiales de referencia tienen tendencia muy alta o muy baja.
- Es necesario que antes de leer las muestras para el método de MS41i, estas estén totalmente sedimentadas ya que pueden obstruir el probe, válvula del Niágara, nebulizador y conexiones.
- Antes de una calibración se debe enjuagar el sistema leyendo rinses o enjuagues de tal modo asegurarse de que el sistema comience la lectura limpio.

## VII.- BIBLIOGRAFIA

- 1.-Principios de Análisis Instrumental, Quinta Edición, Skoog-Holler-Nieman, 2001, paginas 269-288.
- 2.-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook, Simon M. Nelms, 2005, paginas 1-143.
- 4.-Dave Morrissey (Perkin Elmer), Elan Improvement Service Presentation, video diapositivas, 29 de Marzo del 2005.
- 5.-Perkin Elmer Sciex Instruments, the 30-Minute Guide to ICP-MS, Edición 2001
- 6.-Perkin Elmer Sciex Instruments, ELAN Software Guide, Versión 3.0, Edición 2003, paginas 3.2 -3.73
- 7.-ALS Global, <http://www.alsglobal.com/upload/minerals/downloads/method-descriptions/Method%20Descriptions-ME-MS41.pdf>
8. -ALS Global, <http://www.alsglobal.com/upload/minerals/downloads/method-descriptions/Method%20Descriptions-ME-MS61.pdf>
9. - ALS Global, <http://www.alsglobal.com/minerals/quality-assurance.aspx>
- 10.-ALS Global, <http://www.alsglobal.com/minerals/interactive-periodic-table.aspx>
- 11.- UNI – FACULTAD DE CIENCIAS, *Exposición ‘‘Gestión de la Calidad en los Laboratorios de Ensayo y su Relación con la Productividad y Medio Ambiente, Setiembre 2011*
12. - GEOSTATS, <http://www.geostats.com.au>

**Anexos**

- 1.- Certificate of Chloride, certified anion standard solution.
- 2.- Certified Reference Material MR-Geo08.
- 3.-Certified Base Metal Reference Material Product code GBM396-1C.
4. - Certified Base Metal Reference Material Product code GBM303-4.
5. -Certified Base Metal Reference Material Product code GBM908-5.
6. - Certificate of Analysis for REE Ore Reference Material OREAS 146
7. - Certified Reference Material SY-4.
8. -Composición de soluciones Stock para la preparación de estándares de ICP-MS.
- 9.- Grupo de resultados de la Lectura de muestras del Método MS41i original-reprocesada.
- 10.- Grupo de resultados de la Lectura de muestras del Método MS61i reprocesada.

**Anexo 01**

This certificate is designed in accordance with ISO Guide 31<sup>[1]</sup> and comprises three pages.

Object of certification: **Chloride, certified anion standard solution**

Fluka Product No.: 87603 (Lot 1260631)


Composition: NaCl (high purity quality) diluted in water *TraceSELECT™* Ultra (18.2 MΩ cm, 0.22 μm filtered)

Density at 20°C:  $\rho = 999.0 \text{ kg m}^{-3}$   $u_c(\rho) = 0.5 \text{ kg m}^{-3}$

Intended use: Calibration of ion chromatography or any other analytical technique

Storing and handling: This reference material shall be stored in the original closed bag between 5°C and 30°C. After opening the bottle should be stored at reduced temperature. The bottle's temperature must be 20°C and the bottle has to be shaken well before every use. We highly recommend using this reference material no longer than 15 months after the aluminum bag was opened.

Expiry date: **5. July 2010** (unopened bottle in aluminized bag, latest use = exp. date + shelf life)

Bottle opening date:  (recommended shelf life after opening: 8 months)

Certified value unit kg and uncertainty according to ISO Guide 35 <sup>[2]</sup> and Eurachem/CITAC Guide <sup>[3]</sup>			
Constituent	Certified value at 20°C	Combined expanded uncertainty [ $U = k u_c$ ; $k = 2$ ]	Methods of certification
Chloride	1002 mg L <sup>-1</sup>	3 mg L <sup>-1</sup>	gravimetric preparation, argentometric titration
	1003 mg kg <sup>-1</sup>	3 mg kg <sup>-1</sup>	

## 1. CONCEPT OF CERTIFICATION AND TRACEABILITY STATEMENT

To guarantee highest reliability this certified reference material is certified by two independent certification bodies<sup>[4]</sup>:

1. Gravimetric preparation using pure materials is a practical realization of concentration units, through conversion of mass to amount of substance<sup>[4]</sup>. If the purity of the materials is demonstrated and if contamination and loss of material is strictly prevented this approach allows highest accuracy and small uncertainties.

The certified value of this reference material is based on this approach and directly traceable to the SI unit kilogram. The starting material is measured against a certified reference material (i.e. NIST, BAM or EMPA) followed by gravimetric preparation using balances calibrated with SI-traceable weights. Consequently the value calculated by this unbroken chain of comparisons is traceable to the reference to which the starting material is compared.

2. The bottled solution is certified by BAM (Federal Institute for Materials Research and Testing) using volumetric titration. The measurements are traced to Standard Reference Material 919a from National Institute of Standard & Technology (NIST).

3. Both values were combined for the certified value of this anion standard solution.



## 2. CHLORIDE CONTENT DETERMINATION

### 2.1 Chloride content by gravimetric preparation

For high purity materials ( $P > 99.9\%$ ) the most appropriate way of purity determination is to quantify the impurities ( $i_{\text{found}}$ ) and to subtract the sum from 100%. Impurities below the detection limit ( $i, DL$ ) are considered with a contribution of half of the detection limit ( $DL$ ). Up to 75 trace impurities were determined in the high purity material using ICP-OES, ICP-MS, AAS and wet chemical methods.

$$P = 100\% - \sum_i w_{i,\text{found}} - \sum_i \left( \frac{DL_i, DL}{2} \right)$$

Sigma-Aldrich Production GmbH, Switzerland produced the chloride standard solution by dissolving high purity NaCl (content calculated as described above) in ultra-pure water (18.2 MΩcm; 0.22 μm filtered). The starting material was dried for 15h at 500°C to absolute dryness and stored over magnesium perchlorate prior to use. Balances used for the gravimetric batch production are certified by DKD and calibrated with OIML Class E2 (up to 12 kg) and F2 (up to 64 kg) weights. The bulk solution was homogenized by overhead tumbling in a PVDF container for 6 hours. A total number of 200 HDPE flasks were each filled with 100 mL of batch material under clean room conditions.

Gravimetric chloride content of the standard	1002.6 mg kg <sup>-1</sup>
Standard uncertainty $U_{\text{Preparation}}$	0.07 mg kg <sup>-1</sup>

The density of the chloride standard solution was measured at 20.0°C using an oscillating u-tube:

Density	0.9990 g cm <sup>-3</sup>
Standard uncertainty $U_{\text{Density}}$	0.0005 g cm <sup>-3</sup>

Chloride content of the standard (at 20°C)	1001.6 mg L <sup>-1</sup>
Standard uncertainty $U_{\text{SIAL}}$	0.50 mg L <sup>-1</sup>

### 2.2 Chloride content by titrimetry

The chloride content was established by volumetric titration with approx. 0.025 mol L<sup>-1</sup> AgNO<sub>3</sub>-solution using a chloride sensitive electrode and a Ag/AgCl reference electrode. The analysis result is based on six determinations of the content of ten randomly chosen flasks. The analysis result is traced to NIST Standard Reference Material 919a (NaCl).

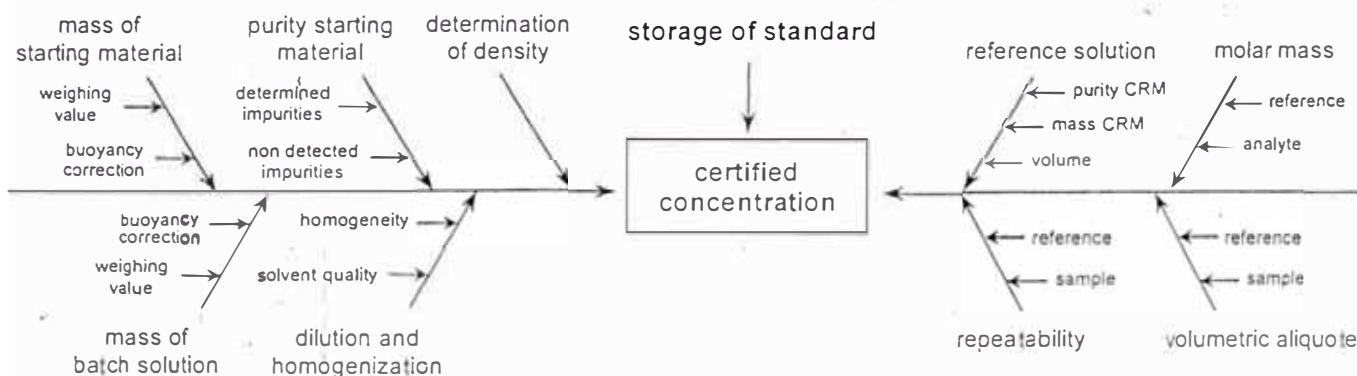
Titrimetric chloride content of the standard (at 20°C)	1002.3 mg L <sup>-1</sup>
Standard uncertainty $U_{\text{BAM}}$	1.66 mg L <sup>-1</sup>

The certified value (CV) has been adjusted upward by 0.4 mg/L to compensate transpiration losses of solvent during the period of validity of the unopened bag (see also storage behavior).

$$CV = (\text{Value}_{\text{SIAL}} + \text{Value}_{\text{BAM}}) / 2 + \text{transpiration losses} = (1001.6 + 1002.3) / 2 + 0.4 = 1002.4 \text{ mg L}^{-1}$$

## 2.3 UNCERTAINTY CALCULATION

All uncertainties are calculated according to Eurachem/CITAC Guide<sup>[3]</sup> and reported as combined expanded uncertainties at the 95% confidence level. For gravimetric preparation<sup>[5]</sup> and titrimetric measurements the uncertainty contributions are illustrated by the following cause-effect diagram:



The uncertainty of the transpiration correction has been modeled as a uniform distribution covering a 4 year period of validity in which the maximum expected transpiration varies between 0 mg L<sup>-1</sup> and 0.8 mg L<sup>-1</sup>. The standard deviation is taken as having a rectangular distribution and therefore calculated as:

$$U_{\text{Transpiration}} = 0.40 / \sqrt{3} \text{ mg L}^{-1} = 0.23 \text{ mg L}^{-1}$$

The combined standard uncertainty is calculated as:

$$U_c = \sqrt{U_{\text{SIAL}}^2 + U_{\text{BAM}}^2 + U_{\text{Transpiration}}^2} = \sqrt{0.50^2 + 1.66^2 + 0.23^2} = 1.7 \text{ mg L}^{-1}$$

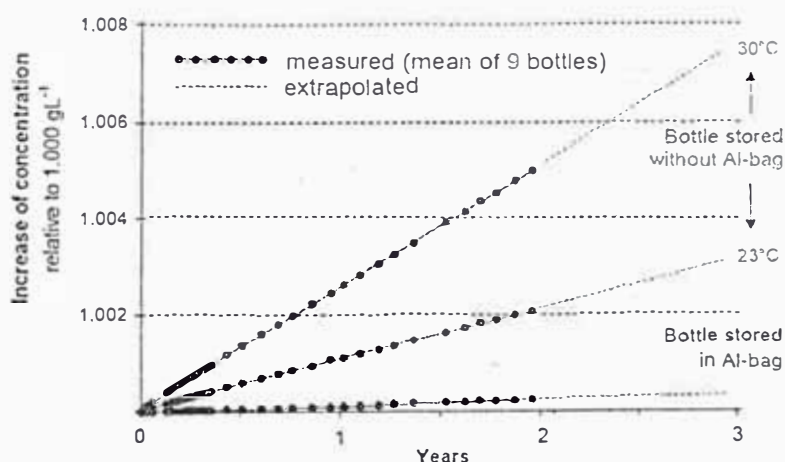
### 3. STORING BEHAVIOR

The storage behavior of standard solutions is of greatest importance with regard to the certified value. Therefore the two most important effects were investigated by in-depth studies in a cooperation with EMPA, St. Gallen:

1. The leach out of trace impurities from HDPE bottles was determined with HR-ICP-MS by leaching the bottles with 2% HNO<sub>3</sub>. Maximum contamination levels were found in the ppt level for 12 elements.

2. To avoid significant loss of mass through transpiration the bottle is delivered in aluminum coated bags. After the bottle has been removed from the bag, transpiration will occur at an accelerated rate (see figure). We highly recommend not to open the bag until the solution is needed. Once the bottle is opened the solution should be stored at reduced temperature to minimize transpiration.

Transpiration through HD-PE bottles



### 4. TRACE IMPURITIES IN BOTTLED SOLUTION

The relevant anion impurities were determined with ion chromatography by Sigma-Aldrich, Buchs. The following anions were measured as possible impurities:

Bromide	0.050 mg L <sup>-1</sup>
Fluoride, Iodide, Nitrite, Nitrate, Phosphate, Sulfate:	< 0.025 mg L <sup>-1</sup> each

Berlin, 5. July 2006  
BAM Berlin/Germany  
Head of Division Inorganic Chemical Analysis,  
Reference Materials

*R. Matschat*

Dr. R. Matschat



Buchs, 5. July 2006  
Sigma-Aldrich Production GmbH  
R&D Manager

*Michael Weber*

M. Weber



SQS Reg. No. 16368-02

ISO Guide 31, 1-7, 1<sup>st</sup> Ed. (1981), "Contents of certificates of reference materials"  
ISO Guide 35, 1-64, 3<sup>rd</sup> Ed. (2006), "Reference materials – general and statistical principles for certification"  
Eurachem/CITAC Guide, 1-120, 2<sup>nd</sup> Ed. (2000), "Quantifying uncertainty in analytical measurement"  
Eurachem/CITAC Guide, 1-37, Draft Ed. (2003) "Traceability in chemical measurement"  
Reichmuth, A., Wunderli, S., Weber, M., Meyer, V. R. (2004), The uncertainty of weighing data obtained with electronic analytical balances, Microchimica Acta 148: 133-141.

**Anexo 02**



ORE RESEARCH & EXPLORATION PTY LTD

6 – 8 Gatwick Road, Bayswater North, Vic 3153 AUSTRALIA

Telephone: 61-3-9729 0333 Facsimile: 61-3-9729 4777

---

CERTIFICATE OF ANALYSIS FOR

**MID-RANGE MULTI-ELEMENT  
CERTIFIED REFERENCE MATERIAL**

**MRGeo08**

Prepared by:  
*Ore Research & Exploration Pty Ltd*  
*May 2009*

REPORT 07/717

Table 1. Aqua regia summary statistics for MRGeo08

Constituent (ppm)	Certified Value	1SD	95% Confidence Interval	
			Low	High
Ag	4.35	0.33	4.18	4.52
Al	28192	1301	27461	28922
As	32.2	2.1	31.0	33.4
B	4	2	0	23
Ba	433	45	404	461
Be	0.79	0.08	0.74	0.85
Bi	0.73	0.08	0.67	0.78
Ca	11200	441	10954	11445
Cd	2.24	0.14	2.16	2.31
Ce	75	7	69	81
Co	19.5	1.1	18.9	20.1
Cr	94	5	92	97
Cs	11.0	0.5	10.6	11.4
Cu	648	35	629	668
Fe	37662	2330	36316	39007
Ga	10.1	0.5	9.7	10.4
Ge	0.21	0.06	0.14	0.27
Hf	0.77	0.10	0.68	0.87
In	0.163	0.004	0.161	0.165
K	13112	807	12688	13536
La	35.7	3.3	33.9	37.5
Li	33.7	1.6	32.4	34.9
Mg	12266	931	11713	12818
Mn	448	24	434	461
Mo	14.6	1.1	14.0	15.2
Na	3566	256	3392	3740
Nb	1.14	0.26	0.87	1.41
Ni	687	45	660	713
P	981	46	952	1010
Pb	1040	57	1009	1071
Rb	147	13	137	158
Re	0.009	0.001	0.008	0.010
S	3302	75	3268	3336
Sb	3.0	1.1	2.3	3.7
Sc	8.0	0.7	7.6	8.4
Se	1.2	0.4	0.9	1.5
Sn	3.5	0.3	3.3	3.8
Sr	84	3	82	87
Ta	0.016	0.005	0.009	0.023
Te	0.020	0.006	0.013	0.026
Th	21.7	2.3	20.2	23.2
Ti	3949	279	3783	4114
U	5.5	0.3	5.3	5.7
V	104	4	102	106
W	2.7	0.6	2.3	3.2
Y	21.1	1.0	20.4	21.8
Zn	781	37	759	802
Zr	22.6	2.6	20.6	24.6

IND - indeterminate; intervals may appear asymmetric due to rounding

Table 2. 4-acid summary statistics for MRGeo08

Constituent (ppm)	Certified Value	1SD	95% Confidence Interval	
			Low	High
Ag	4.63	0.29	4.51	4.75
Al	77856	4403	75578	80133
As	33.2	2.2	32.2	34.3
B	NR	-	-	-
Ba	1095	74	1058	1133
Be	3.17	0.31	2.98	3.37
Bi	0.71	0.06	0.68	0.74
Ca	26272	1187	25749	26796
Cd	2.25	0.22	2.13	2.37
Ce	81	4	79	83
Co	20.6	1.7	19.9	21.3
Cr	92	5	90	94
Cs	12.3	0.7	11.9	12.8
Cu	631	15	625	637
Fe	40196	2394	38942	41450
Ga	19.5	1.1	18.9	20.2
Ge	0.16	0.06	0.05	0.26
Hf	3.2	0.6	2.8	3.6
In	0.184	0.015	0.172	0.195
K	31074	2048	29914	32233
La	40.9	2.3	39.6	42.1
Li	34	4	31	36
Mg	13920	1133	13283	14557
Mn	568	21	555	581
Mo	15.2	1.3	14.5	15.9
Na	19689	1144	19071	20308
Nb	20.4	1.4	19.5	21.3
Ni	686	43	661	711
P	1027	42	1003	1051
Pb	1073	49	1045	1101
Rb	208	15	199	218
Re	0.011	0.003	0.008	0.013
S	3092	119	3035	3148
Sb	4.86	0.28	4.68	5.04
Sc	12.3	1.1	11.7	12.9
Se	1.9	0.4	1.7	2.2
Sn	4.07	0.11	3.99	4.15
Sr	302	13	296	308
Ta	1.7	0.2	1.5	1.9
Te	<0.1	IND	IND	IND
Th	21.5	1.7	20.6	22.4
Ti	5099	213	4969	5230
U	6.3	0.5	6.0	6.6
V	111	5	108	114
W	5.2	0.4	4.9	5.4
Y	27.1	2.0	26.0	28.3
Zn	793	36	774	812
Zr	109	17	98	119

NR - not reported; IND - indeterminate; intervals may appear asymmetric due to rounding

**Anexo 03**



# GEOSTATS PTY LTD

Sample and Assay Monitoring Services

Certified Base Metal Reference Material Product Code

## GBM396-1C

Certified Control Values

### Base Metal Analyses

Element	Grade	Standard Deviation	No of Analyses	Confidence Interval
Nickel (ppm)	2140	127	92	25.9
Copper (ppm)	2873	185	113	34.2
Zinc (ppm)	6990	453	102	87.8
Lead (ppm)	1916	149	101	29.0
Arsenic (ppm)	743	71	69	16.8
Cobalt (ppm)	nr	nr	nr	nr
Silver (ppm)	8.1	1.3	97	0.27

### CRM Details

#### Control Statistic Details

Control statistics were produced from results accumulated in the :

April-1996	Geostats Pty Ltd Laboratory Round Robin Program.
69	laboratories (at least) tested this material for base metal content.
1	laboratories tested this material using Neutron Activation Analysis.

#### Source Material

Prior to homogenisation and testing, this material was sourced from Gossan Ochre

#### Colour Designation

Light olive gray

#### Usage

This product is for use in the mining industry as reference materials for monitoring and testing the accuracy of laboratory assaying.

#### Preparation and Packaging

All standards are dried in an oven for a minimum of 12 hours at 110 °C. The dry material is then pulverised to better than 75 micron (nominal mean of 45 micron) using an Air Classifier. The material is then homogenised and stored in a sealed, stable container ready for final packaging.

Materials are statistically sampled from stores, then packaged into either heat sealed, air tight, plastic pulp packets or screw top sealed plastic containers ready for distribution. All packaging has been chosen to ensure minimal contamination from outside sources during shipment, use and storage.

#### Assay Testwork

All standards are tested thoroughly in the Geostats bi-annual laboratory survey. This involves assaying by a minimum of 50 reputable laboratories selected from across the world. Results are compiled into a comprehensive report detailing statistics for each standard. Assay distributions are checked and processed statistically, producing monitoring statistics for these standards. Materials are tested regularly to ensure stability and homogeneity.

#### Neutron Activation

#### Analysis Results (ppm)

Antimony	29.55
Arsenic	710
Barium	785
Bromine	-4
Calcium%	nr
Cerium	47
Caesium	4.19
Chromium	898
Cobalt	172.5
Europium	-1
Gold ppb	7310
Hafnium	3.295
Iridium ppb	-20
Iron %	8.715
Lanthanum	25.1
Lutetium	0.25
Molybdenum	-5
Potassium %	0.845
Rubidium	50.5
Samarium	4.075
Scandium	12.95
Selenium	-5
Silver	-5
Sodium %	0.6485
Tantalum	-2
Tellurium	nr
Thorium	6.385
Tungsten	15.15
Uranium	-2
Ytterbium	1.87
Zinc	66.0
Zirconium	nr

68 Watkins Street, White Gum Valley, Western Australia 6162

Phone : +61 8 9430 9696, Fax : +61 8 9430 9695

e-mail : pjh@geostats.com.au, jcm@geostats.com.au

Website <http://www.geostats.com.au>

Geostats Pty Ltd, Certified Base Metal Reference Material, Product Code : GBM396-1C

**Anexo 04**

**GEOSTATS PTY LTD**  
Sample and Assay Monitoring Services

Certified Base Metal Reference Material Product Code

**GBM303-4**

Certified Control Values

**Base Metal Analyses**

Element	Grade	Standard Deviation	No of Analyses	Confidence Interval
Nickel (ppm)	455	45	57	11.9
Copper (ppm)	221	18	65	4.4
Zinc (ppm)	217	22	61	5.6
Lead (ppm)	84	11	56	2.9
Arsenic (ppm)	276	24	54	6.4
Cobalt (ppm)	66	8	54	2.2
Silver (ppm)	21.3	1.5	58	0.38

CRM Details

Control Statistic Details

Control statistics were produced from results accumulated in the :

April-2003

54

1

Geostats Pty Ltd Laboratory Round Robin Program.  
laboratories (at least) tested this material for base metal content.  
laboratories tested this material using Neutron Activation Analysis.

Source Material

Prior to homogenisation and testing, this material was sourced from  
Gossan Ochre

Colour Designation

Light olive gray

Usage

This product is for use in the mining industry as reference materials for monitoring and testing  
the accuracy of laboratory assaying.

Preparation and Packaging

All standards are dried in an oven for a minimum of 12 hours at 110°C. The dry material is then  
pulverised to better than 75 micron (nominal mean of 45 micron) using an Air Classifier. The  
material is then homogenised and stored in a sealed, stable container ready for final packaging.

Materials are statistically sampled from stores, then packaged into either heat sealed, air tight,  
plastic pulp packets or screw top sealed plastic containers ready for distribution. All packaging  
has been chosen to ensure minimal contamination from outside sources during shipment, use  
and storage.

Assay Testwork

All standards are tested thoroughly in the Geostats bi-annual laboratory survey. This involves  
assaying by a minimum of 50 reputable laboratories selected from across the world. Results  
are compiled into a comprehensive report detailing statistics for each standard. Assay  
distributions are checked and processed statistically, producing monitoring statistics for these  
standards. Materials are tested regularly to ensure stability and homogeneity.

Neutron Activation

Analysis Results (ppm)

Antimony	4.14
Arsenic	289
Barium	131
Bromine	3.16
Caesium%	1.48
Cerium	28.9
Caesium	30
Chromium	1260
Cobalt	68
Europium	0.93
Gold ppb	4180
Hafnium	1.73
Iridium ppb	-20
Iron %	4.96
Lanthanum	13.4
Lutetium	0.21
Molybdenum	-5
Potassium %	2.78
Rubidium	769
Samarium	3.1
Scandium	23.9
Selenium	-5
Silver	19.4
Sodium %	1.1
Tantalum	-1
Tellurium	-5
Thorium	2.35
Tungsten	-2
Uranium	-2
Ytterbium	1.43
Zinc	202
Zirconium	-500

68 Watkins Street, White Gum Valley, Western Australia 6162

Phone: +61 8 9430 9696 Fax: +61 8 9430 9695

e-mail: pjh@geostats.com.au jcm@geostats.com.au

Website: <http://www.geostats.com.au>

**GBM303-4**

Geostats Pty Ltd, Certified Base Metal Reference Material, Product Code:

**Anexo 05**

**GEOSTATS PTY LTD**  
Mining Industry Consultants  
Reference Material Manufacture and Sales

Certified Base Metal Reference Material Product Code

**GBM908-5**

Certified Control Values

Base Metal Analyses				
Element	Grade	Standard Deviation	No of Analyses	Confidence Interval
Nickel (ppm)	418	21	53	+/- 5.9
Copper (ppm)	498	25	66	+/- 6.3
Zinc (ppm)	232	17	62	+/- 4.3
Lead (ppm)	378	28	65	+/- 7.1
Arsenic (ppm)	8	3	35	+/- 0.9
Cobalt (ppm)	11	2	49	+/- 0.7
Silver (ppm)	57.8	5.4	67	+/- 1.3

CRM Details

<p><u>Control Statistic Details</u> Control statistics were produced from results accumulated in the : <u>October-2008</u> Geostats Pty Ltd Laboratory Round Robin Program. 35 laboratories (at least) tested this material for base metal content. 1 laboratories tested this material using Neutron Activation Analysis.</p> <p><u>Source Material</u> Prior to homogenisation and testing, this material was sourced from Oxide cap silver ore</p> <p><u>Colour Designation</u> Light gray</p> <p><u>Usage</u> This product is for use in the mining industry as reference materials for monitoring and testing the accuracy of laboratory assaying.</p> <p><u>Preparation and Packaging</u> All standards are dried in an oven for a minimum of 12 hours at 110C. The dry material is then pulverised to better than 75 micron (nominal mean of 45 micron) using an Air Classifier. The material is then homogenised and stored in a sealed, stable container ready for final packaging.</p> <p>Materials are statistically sampled from stores, then packaged into either heat sealed, air tight, plastic pulp packets or screw top sealed plastic containers ready for distribution. All packaging has been chosen to ensure minimal contamination from outside sources during shipment, use and storage.</p> <p><u>Assay Testwork</u> All standards are tested thoroughly in the Geostats bi-annual laboratory survey. This involves assaying by a minimum of 50 reputable laboratories selected from across the world using a variety of methods (including AR, 3AD, 4AD and ICP, AAS and XRF). Results are compiled into a comprehensive report detailing statistics for each standard. Assay distributions are checked and processed statistically, producing monitoring statistics for these standards. Materials are tested regularly to ensure stability and homogeneity.</p>	<p>Neutron Activation Analysis Results (ppm)</p> <table border="1"> <tbody> <tr><td>Antimony</td><td>0.20</td></tr> <tr><td>Arsenic</td><td>6.60</td></tr> <tr><td>Barium</td><td>2400.00</td></tr> <tr><td>Bromine</td><td>-0.50</td></tr> <tr><td>Cadmium</td><td>-5.00</td></tr> <tr><td>Cerium</td><td>220.00</td></tr> <tr><td>Caesium</td><td>1.90</td></tr> <tr><td>Chromium</td><td>34.00</td></tr> <tr><td>Cobalt</td><td>11.00</td></tr> <tr><td>Europium</td><td>2.00</td></tr> <tr><td>Gold ppb</td><td>79.00</td></tr> <tr><td>Hafnium</td><td>9.00</td></tr> <tr><td>Iridium ppb</td><td>-50.00</td></tr> <tr><td>Iron %</td><td>3.50</td></tr> <tr><td>Lanthanum</td><td>120.00</td></tr> <tr><td>Lutetium</td><td>0.70</td></tr> <tr><td>Molybdenum</td><td>55.00</td></tr> <tr><td>Nickel</td><td>430.00</td></tr> <tr><td>Rubidium</td><td>100.00</td></tr> <tr><td>Samarium</td><td>14.10</td></tr> <tr><td>Scandium</td><td>7.70</td></tr> <tr><td>Selenium</td><td>-5.00</td></tr> <tr><td>Sodium %</td><td>2.74</td></tr> <tr><td>Tantalum</td><td>1.40</td></tr> <tr><td>Tellurium</td><td>-10.00</td></tr> <tr><td>Terbium</td><td>1.40</td></tr> <tr><td>Thorium</td><td>42.20</td></tr> <tr><td>Tin</td><td>-100.00</td></tr> <tr><td>Tungsten</td><td>7.00</td></tr> <tr><td>Uranium</td><td>5.50</td></tr> <tr><td>Ytterbium</td><td>5.00</td></tr> <tr><td>Zinc</td><td>254.00</td></tr> <tr><td>Zirconium</td><td>450.00</td></tr> <tr><td>Calcium%</td><td>nr</td></tr> <tr><td>Potassium %</td><td>nr</td></tr> <tr><td>Silver</td><td>58.00</td></tr> <tr><td>Mercury</td><td>nr</td></tr> <tr><td>Neodymium</td><td>nr</td></tr> <tr><td>Strontium</td><td>nr</td></tr> </tbody> </table>	Antimony	0.20	Arsenic	6.60	Barium	2400.00	Bromine	-0.50	Cadmium	-5.00	Cerium	220.00	Caesium	1.90	Chromium	34.00	Cobalt	11.00	Europium	2.00	Gold ppb	79.00	Hafnium	9.00	Iridium ppb	-50.00	Iron %	3.50	Lanthanum	120.00	Lutetium	0.70	Molybdenum	55.00	Nickel	430.00	Rubidium	100.00	Samarium	14.10	Scandium	7.70	Selenium	-5.00	Sodium %	2.74	Tantalum	1.40	Tellurium	-10.00	Terbium	1.40	Thorium	42.20	Tin	-100.00	Tungsten	7.00	Uranium	5.50	Ytterbium	5.00	Zinc	254.00	Zirconium	450.00	Calcium%	nr	Potassium %	nr	Silver	58.00	Mercury	nr	Neodymium	nr	Strontium	nr
Antimony	0.20																																																																														
Arsenic	6.60																																																																														
Barium	2400.00																																																																														
Bromine	-0.50																																																																														
Cadmium	-5.00																																																																														
Cerium	220.00																																																																														
Caesium	1.90																																																																														
Chromium	34.00																																																																														
Cobalt	11.00																																																																														
Europium	2.00																																																																														
Gold ppb	79.00																																																																														
Hafnium	9.00																																																																														
Iridium ppb	-50.00																																																																														
Iron %	3.50																																																																														
Lanthanum	120.00																																																																														
Lutetium	0.70																																																																														
Molybdenum	55.00																																																																														
Nickel	430.00																																																																														
Rubidium	100.00																																																																														
Samarium	14.10																																																																														
Scandium	7.70																																																																														
Selenium	-5.00																																																																														
Sodium %	2.74																																																																														
Tantalum	1.40																																																																														
Tellurium	-10.00																																																																														
Terbium	1.40																																																																														
Thorium	42.20																																																																														
Tin	-100.00																																																																														
Tungsten	7.00																																																																														
Uranium	5.50																																																																														
Ytterbium	5.00																																																																														
Zinc	254.00																																																																														
Zirconium	450.00																																																																														
Calcium%	nr																																																																														
Potassium %	nr																																																																														
Silver	58.00																																																																														
Mercury	nr																																																																														
Neodymium	nr																																																																														
Strontium	nr																																																																														

10A Marsh Close, O'Connor, Western Australia 6163  
Phone +61 8 9314 2566, Fax +61 8 9314 3699  
e-mail : pjh@geostats.com.au, srr@geostats.com.au  
Website http://www.geostats.com.au

GBM908-5

Geostats Pty Ltd, Certified Base Metal Reference Material, Product Code :

**Anexo 06**





CERTIFICATE OF ANALYSIS FOR  
REE ORE REFERENCE MATERIAL  
OREAS 146

SUMMARY STATISTICS

Constituent (ppm)	Certified Value	1SD	95% Confidence Interval	
			Low	High
Cerium, Ce	4691	360	4491	4891
Dysprosium, Dy	224	16	215	233
Erbium, Er	87	7	83	91
Europium, Eu	127	9	122	132
Gadolinium, Gd	359	23	346	373
Holmium, Ho	36.8	2.7	35.3	38.3
Lanthanum, La	2513	185	2413	2614
Lutetium, Lu	6.3	0.3	6.1	6.5
Neodymium, Nd	2182	192	2077	2287
Praseodymium, Pr	548	36	527	568
Samarium, Sm	441	36	421	461
Terbium, Tb	47.2	3.4	45.3	49.2
Thulium, Tm	9.9	0.8	9.5	10.4
Ytterbium, Yb	53.5	3.9	51.3	55.7
Yttrium, Y	905	53	875	934
Uranium, U	2.69	0.24	2.56	2.83
Thorium, Th	903	72	863	942

Note - intervals may appear asymmetric due to rounding

Prepared by:  
*ORE Research & Exploration Pty Ltd*  
November 2010



**Anexo 07**

# SY-4

## Diorite Gneiss Reference Material

The Canadian Certified Reference Materials Project (CCRMP) announces the availability of a diorite gneiss reference material, SY-4. It is intended as a replacement for the popular rock reference material, SY-2, which is now depleted. SY-4 has been certified for 51 whole-rock, minor, and trace elements. Fourteen more constituents have been provisionally certified, and data was obtained for 15 more for which there was not sufficient consensus to recommend a value.

In an effort to duplicate the composition of SY-2, a geologist from CANMET sampled 12 sites in the region of Bancroft, Ontario, in 1992. The final site chosen was an outcrop of the Rosenthal-Reid Lake Belt in Brudenell Township, Renfrew County, Ontario, Canada.

Over 350 kg of rock was collected that fall. This was dried, cleaned, broken, crushed and ground to -74  $\mu$ m (-200 mesh). The powdered material was blended and bottled in 100-g lots. The analyses for homogeneity assessment were performed by the Geological Survey of Canada (GSC). This involved a complete whole-rock analysis along with barium, strontium, rubidium and zirconium on 22 bottles chosen according to a stratified random sampling scheme. The analysis was done in duplicate using a fused-disk X-ray fluorescence technique.

The powdered material was studied by quantitative X-ray diffraction and scanning electron microprobe analysis and found to be classed as a diorite gneiss. It contains major amounts of oligoclase and scapolite and minor amounts of biotite, calcite and analcime along with trace amounts of magnetite and apatite.

Eighty-nine university, commercial, and government laboratories from all over the world participated in an interlaboratory certification program. Up to 80 elements were analyzed by methods of each laboratory's choice. A statistical analysis of the data yielded Certified Values for 51 constituents and provisional values for 14 more.

### Certified Values with 95% Confidence Interval

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.69 ± 0.08 %	MgO	0.54 ± 0.01 %
CaO	8.05 ± 0.04 %	MnO	0.108 ± 0.001 %
CO <sub>2</sub>	3.5 ± 0.1 %	Na <sub>2</sub> O	7.10 ± 0.05 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> total	6.21 ± 0.03 %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.131 ± 0.004 %
FeO	2.86 ± 0.09 %	SiO <sub>2</sub>	49.9 ± 0.1 %
K <sub>2</sub> O	1.66 ± 0.02 %	TiO <sub>2</sub>	0.287 ± 0.003 %
Ba	340 ± 5 $\mu$ g/g	LOI	4.56 ± 0.07 %
Be	2.6 ± 0.1 $\mu$ g/g	Nd	57 ± 1 $\mu$ g/g
Ce	122 ± 2 $\mu$ g/g	Ni	9 ± 1 $\mu$ g/g
Co	2.8 ± 0.2 $\mu$ g/g	Pb	10 ± 1 $\mu$ g/g
Cr	12 ± 1 $\mu$ g/g	Pr	15.0 ± 0.3 $\mu$ g/g
Cs	1.5 ± 0.1 $\mu$ g/g	Rb	55 ± 1.5 $\mu$ g/g
Cu	7 ± 1 $\mu$ g/g	Sc	1.1 ± 0.1 $\mu$ g/g
Dy	18.2 ± 0.6 $\mu$ g/g	Sm	12.7 ± 0.4 $\mu$ g/g

Er	14.2 ± 0.5 µg/g	Sr	1191 ± 12 µg/g
Eu	2.00 ± 0.04 µg/g	Ta	0.9 ± 0.1 µg/g
Ga	35 ± 1 µg/g	Tb	2.6 ± 0.1 µg/g
Gd	14.0 ± 0.5 µg/g	Th	1.4 ± 0.2 µg/g
Hf	10.6 ± 0.4 µg/g	Tm	2.3 ± 0.1 µg/g
Ho	4.3 ± 0.1 µg/g	U	0.8 ± 0.1 µg/g
La	58 ± 1 µg/g	V	8 ± 1.6 µg/g
Li	37 ± 2 µg/g	Y	119 ± 2 µg/g
Lu	2.1 ± 0.1 µg/g	Yb	14.8 ± 0.4 µg/g
Mn	819 ± 24 µg/g	Zn	93 ± 2 µg/g
Nb	13 ± 1 µg/g	Zr	517 ± 16 µg/g

A publication describing this reference material is available at no charge upon request to the Coordinator of CCRMP.

#### Provisional Values with 95% Confidence Interval

Al	11 ± 1 %	H2O-	0.15 ± 0.05 %
C	1.0 ± 0.1 %	K	1.41 ± 0.03 %
Ca	5.8 ± 0.3 %	Mg	0.30 ± 0.02 %
F	0.06 ± 0.01 %	Na	5.3 ± 0.2 %
H2O+	1.0 ± 0.3 %	S total	0.015 ± 0.004 %
Ag	0.6 ± 0.16 µg/g	P	532 ± 38 µg/g
Br	217 ± 14 µg/g	Sn	7.1 ± 0.6 µg/g

#### Information Values (Range)

Cl	0.3 - 0.6 %	SO3	0.01 - 0.08 %
As	0.1 - 2 µg/g	Mo	0.2 - 3 µg/g
B	13 - 18 µg/g	Sb	0.01 - 0.3 µg/g
Bi	0.1 - 0.3 µg/g	Se	0.01 - 4 µg/g
Cd	0.1 - 2 µg/g	Ti	1500 - 1750 µg/g
Ge	1 - 4 µg/g	Tl	0.2 - 0.5 µg/g
Hg	10 - 14 µg/g*	W	0.2 - 15 µg/g
In	0.04 - 0.1 µg/g		

\* nng = 10<sup>-9</sup> g/g (i.e., ppb)

**CCRMP, CANMET Mining and Mineral Sciences Laboratories**  
555 Booth Street, Ottawa  
Ontario, Canada K1A 0G1

Telephone: (613) 995-4738  
Facsimile: (613) 943-0573

Email: [ccrmp@nrcan.gc.ca](mailto:ccrmp@nrcan.gc.ca)

**Anexo 08**

**Anexo 08: Composición de soluciones Stock multielementales para la preparación de estándares de ICP-MS**

La composición de las solución Stock de la marca Inorganic Ventures' se utiliza para las preparaciones de curvas de calibración, Qcs y demás controles.

Cada solución estándar presenta una concentración de 100µg/mL en sus respectivas matrices o medios.

<b>CHEMEX-MSFG</b>	
Matrix: 2% HNO <sub>3</sub> / 0.6% HF	
B	Sb
Co	Se
Cr	Sn
Ga	Ta
Mo	Ti
Nb	W
Re	Zr

<b>CHEMEX-MSCom</b>		
Matrix: 5% HNO <sub>3</sub>		
Al	In	Sr
As	La	Th
Ba	Li	Tl
Bi	Mn	U
Cd	Ni	V
Ce	Pb	Y
Cs	Rb	Zn
Cu	Sc	

<b>CHEMEX-MSGold</b>	
Matrix: 10% HCl	
Au	Pd
Be	Pt
Ge	Ru
Hf	Te

<b>CHEMEX-CAL-Ag</b> Matrix: 3.5% HNO <sub>3</sub>
Ag

<b>CHEMEX-CAL-Hg</b> Matrix: 5% HNO <sub>3</sub>
Hg

Preparación de las soluciones de calibración estándar multielementales para ICP-MS

	100 ppm Stock	Vol. of Stock (mL)	Final* (mL)	Final Conc.
AG-500	CHEMEX-CAL-AG; CHEMEX-CAL-HG; CHEMEX-GOLD	5	1 000	500 ppb
HCl	conc.	100	1 000	10 %

	100 ppm Stock	Vol. of Stock (mL)	Final* (mL)	Final Conc.
MSFG-500	CHEMEX-MSFG	5	1 000	500 ppb
HNO <sub>3</sub>	conc.	50	1 000	5 %
HF	conc.	5	1 000	0.5 %

	100 ppm Stock	Vol. of Stock (mL)	Final* (mL)	Final Conc.
MSCOM-500	CHEMEX-MSCOM	5	1 000	500 ppb
HNO <sub>3</sub>	conc.	50	1 000	5 %

Preparación de las soluciones de control de ajuste sintético

	<b>100 ppm Stock</b>	<b>Vol. of Stock (mL)</b>	<b>Final* (mL)</b>	<b>Final Conc.</b>
CAL-A1	CHEMEX-CAL-AG; CHEMEX-CAL-HG; CHEMEX-GOLD	0.050	500	10 ppb
CAR-A2	CHEMEX-CAL-AG; CHEMEX-CAL-HG; CHEMEX-GOLD	0.500	500	100 ppb
CAL-A3	CHEMEX-CAL-AG; CHEMEX-CAL-HG; CHEMEX-GOLD	2	200	1 000 ppb
HCl	conc.	50	500	10 %
HCl	conc.	20	200	10 %

	<b>100 ppm Stock</b>	<b>Vol. of Stock (mL)</b>	<b>Final* (mL)</b>	<b>Final Conc.</b>
CAL-B1	CHEMEX-MSFG	0.500	500	100ppb
CAR-B2	CHEMEX-MSFG	5	500	1 000ppb
CAL-B3	CHEMEX-MSFG	20	200	10 000ppb
HNO <sub>3</sub>	conc.	25	500	5 %
HF	conc.	2.5	500	0.5 %
HNO <sub>3</sub>	conc.	10	200	5 %
HF	conc.	1	200	0.5 %



	100 ppm Stock	Vol. of Stock (mL)	Final* (mL)	Final Conc.
CAL-C1	CHEMEX-MSCOM	0.500	500	100 ppb
CAR-C2	CHEMEX-MSCOM	5	500	1 000 ppb
CAL-C3	CHEMEX-MSCOM	20	200	10 000 ppb
HNO <sub>3</sub>	conc.	25	500	5 %
HNO <sub>3</sub>	conc.	10	200	5 %

Soluciones multielementales Stock para la preparación de controles sintéticos QC1, Check 1, Check 2, IEC 1 y IEC2

<b>ICP-MS-QC1-1</b>	
<b>Matrix: 2 % HNO<sub>3</sub></b>	
10 ppm	Be, Bi, Ce, Co, In, Mg, Ni, Pb, U

<b>ICP-MS-68A</b>	
<b>Solution A</b>	
<b>Matrix 2 % HNO<sub>3</sub></b>	
10 ppm	Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ho, In, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Na, Nd, Ni, P, Pb, Pr, Rb, Re, Sc, Se, Sm, Sr, Tb, Th, Tl, Tm, U, V, Y, Yb, Zn

<b>ICP-MS-68A</b>	
<b>Solution B</b>	
<b>Matrix 2 % HNO<sub>3</sub> + Tr HF</b>	
10 ppm	Ag, Ge, Hf, Mo, Nb, Sb, Si, Sn, Ta, Te, Ti, W, Zr

Preparación de controles sintético QC1, Check 1, Check 2, IEC 1 y IEC2

<b>Stock Solution</b>	<b>Aliquot Volume (mL)</b>	<b>Volume HCl (mL)</b>	<b>Volume HNO<sub>3</sub> (mL)</b>	<b>Final Volume (mL)</b>
ICP-MS-QC1-1	2.0	28	14	200
	5.0	70	35	500
	10.0	140	70	1000

	<b>Solution Stock</b>	<b>Aliquot Volume (mL)</b>	<b>Volume HNO<sub>3</sub> (mL)</b>	<b>Final Volume (mL)</b>
<b>Check 1</b>	<b>ICP-MS-68A Solution B</b>	5	25	500
<b>Check 2</b>	<b>ICP-MS-68A Solution A</b>	5	25	500

**Anexo 09**

Anexo9: Grupo de resultados de la Lectura de muestras del Método MS41i  
original-reprocesada.

Orden de Lectura		Rh103	Ag109	As75	Be9	Ca44	Cu65	Ni60	Sr88	Hg201	Pb208
MS41i		cps	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Blank Offset			0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Reslope Factor			1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Dilution Factor	25.00										
RINSE	1.00	6800158	0.000	0.005	0.000	-1.115	0.000	0.000	0.002	0.001	0.000
DI-H20	1.00	6581076									
AG-500	1.00	6898623	0.500	0.004	0.500	0.195	0.001	0.000	-0.001	0.500	0.000
MSFG-500	1.00	7114892	0.015	0.028	0.000	0.394	-0.001	0.001	-0.001	0.001	0.000
MSCOM-500	1.00	7008342	0.000	0.500	0.000	0.585	0.500	0.500	0.500	-0.001	0.500
CAL-IEC-2	1.00	6823678	0.000	0.010	0.000	1000.0	0.013	0.033	0.045	-0.001	0.002
Re-1	1.00	7153011	0.000	0.010	0.000	1.064	-0.001	0.000	0.000	0.016	0.000
QC Std 1	1.00	6690820	0.000	0.004	0.099	0.543	0.003	0.102	0.001	-0.001	0.101
QC Std 2	1.00	6798637	0.000	0.007	0.000	0.234	0.001	0.001	0.000	-0.001	0.000
QC Std 1	1.00	6645706	0.000	0.004	0.101	0.599	0.003	0.105	0.001	-0.001	0.104
RINSE	1.00	6747618	0.000	0.004	0.097	0.624	0.003	0.099	0.001	-0.001	0.101
AQR-RINSE	1.00	6717888	0.000	0.007	0.000	0.394	0.001	0.000	0.001	-0.001	0.000
RINSE	1.00	7030088	0.000	0.010	0.000	0.167	-0.001	0.001	-0.001	-0.001	0.000
WASH - I-001	25.00	6666844	-0.001	0.031	0.000	9.357	0.030	0.012	-0.018	-0.022	0.036
I-001	25.00	6721031	0.000	0.000	0.000	11.922	0.024	0.009	0.001	-0.025	0.033
I-002	25.00	6186506	19.625	248.8	0.340	3469.8	185.38	324.00	21.49	-0.014	61.283
RINSE	1.00	6647379	0.001	0.016	0.000	0.240	0.004	0.010	0.001	-0.001	0.001
I-003	25.00	6364047	0.071	0.756	0.487	399.93	73.087	14.690	2.818	0.112	8.108
I-004	25.00	6322938	0.063	0.837	0.217	90.990	76.620	3.978	1.034	0.076	6.103
I-005	25.00	6451310	0.062	0.589	0.186	298.42	67.384	3.997	2.596	0.082	6.791
QC Std 1	1.00	6478353	0.000	0.006	0.096	0.560	0.005	0.102	0.001	0.000	0.104
I-033	25.00	6179561	0.043	0.345	0.101	94.225	48.321	2.068	1.228	0.091	6.929
I-034	25.00	6265379	0.036	0.420	0.110	48.908	40.516	2.219	0.515	0.078	6.254
I-035	25.00	6114348	0.054	0.491	0.300	43.121	125.904	8.863	0.559	0.088	4.854
I-036	25.00	6003388	0.066	0.637	0.396	114.86	138.800	13.748	1.181	0.095	6.998
I-037	25.00	6171400	0.053	0.625	0.324	208.06	146.071	9.969	2.207	0.098	15.124
I-038	25.00	6046170	0.066	0.837	0.370	58.726	170.281	13.819	0.846	0.114	7.739
RINSE	1.00	6692214	0.000	0.010	0.000	-0.122	0.004	0.001	0.001	0.000	0.000
QC Std 1	1.00	6566123	0.000	0.008	0.099	0.236	0.003	0.104	0.002	0.000	0.102
I-039	25.00	6237449	0.099	0.742	0.515	33.336	208.493	10.259	0.867	0.074	10.488
RINSE	1.00	6849910	0.000	0.010	0.000	-0.163	0.006	0.001	0.001	0.000	0.000
I-040	25.00	6455771	0.036	0.398	0.126	291.23	29.101	1.357	2.926	0.072	6.542
AQR-RINSE	1.00	6636759	0.000	0.007	0.000	0.066	0.002	0.000	0.001	0.000	0.000
RINSE	1.00	6771975	0.000	0.009	0.000	-0.098	-0.001	0.000	0.001	0.000	0.000
RINSE	1.00	6800158	0.000	0.010	0.000	-0.131	-0.001	0.000	0.001	0.000	0.000
CAL-BLK	1.00	6581076	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
CAR-A2	1.00	6488592	0.104	0.004	0.098	0.841	-0.001	0.002	0.000	0.101	0.000
CAR-B2	1.00	6623681	0.030	0.042	0.000	0.334	0.001	0.001	0.000	0.002	0.000
CAR-C2	1.00	6510009	0.000	0.995	0.000	0.672	0.995	1.001	0.890	0.000	1.000
AQR-RINSE	1.00	6425382	0.000	0.005	0.000	0.023	0.002	0.002	0.002	0.000	0.001

Orden de Lectura		Rh103	Ag109	As75	Be9	Ca44	Cu65	Ni60	Sr88	Hg201	Pb208
MS41i		cps	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Blank Offset			0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Reslope Factor			1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Dilution Factor	25.00										
RINSE	1.00	6576134	0.000	0.011	0.000	-0.088	-0.001	0.000	0.001	0.000	0.000
RINSE	1.00	6576134	0.000	0.011	0.000	-0.088	-0.001	0.000	0.001	0.000	0.000
WASH - H-001	25.00	6474957	-0.001	0.005	0.002	0.340	0.023	0.006	-0.007	-0.003	0.018
II-001	25.00	6516497	-0.003	0.077	0.002	1.497	0.018	0.008	-0.003	-0.010	0.017
II-002	25.00	6037452	52.392	5.721	0.351	6677.9	384.47	327.96	39.85	0.005	287.66
RINSE	1.00	6601099	0.002	0.010	0.000	0.155	0.009	0.009	0.002	0.000	0.006
II-003	25.00	6089815	0.067	0.662	0.341	54.71	155.69	12.590	0.736	0.097	7.344
II-004	25.00	5964306	0.090	0.985	0.446	67.02	206.13	17.975	0.715	0.104	5.277
II-005	25.00	5967094	0.083	0.914	0.267	36.61	139.72	10.834	0.448	0.061	7.276
QC Std 1	1.00	6288823	0.000	0.006	0.099	0.264	0.007	0.101	0.001	0.000	0.103
RINSE	1.00	6252808	0.000	0.008	0.000	-0.179	0.004	0.000	0.003	0.000	0.000
II-034	25.00	5742664	3.939	30.08	0.668	10676	486.40	554.83	64.86	0.043	816.63
RINSE	1.00	6496525	0.001	0.010	0.000	0.103	0.014	0.017	0.004	-0.001	0.021
II-035	25.00	6243050	0.049	0.507	0.122	73.60	59.01	2.989	0.885	0.079	7.172
II-036	25.00	6207238	0.042	0.506	0.121	45.88	41.94	1.845	0.580	0.084	7.127
II-037	25.00	6145117	0.051	0.497	0.120	67.25	26.68	2.255	0.900	0.085	7.062
II-038	25.00	6208632	0.053	0.574	0.207	140.62	40.96	3.898	1.462	0.084	8.868
RINSE	1.00	6488111	0.000	0.008	0.000	-0.161	0.001	0.001	0.003	-0.001	0.000
QC Std 1	1.00	6414458	0.000	0.000	0.094	0.119	0.002	0.106	0.002	-0.001	0.104
II-039	25.00	5998395	0.076	0.417	0.374	22.57	172.56	14.138	0.414	0.061	7.083
RINSE	1.00	6447762	0.000	0.010	0.000	-0.187	0.004	0.001	0.004	0.000	0.000
II-040	25.00	6052481	0.067	0.707	0.184	27.84	89.621	2.689	0.505	0.050	6.228
AQR-RINSE	1.00	6234230	0.000	0.008	0.000	-0.054	0.003	0.001	0.001	-0.001	0.000
CHKSTD-1	1.00	6543135	0.137	0.009	0.000	0.219	-0.001	0.000	0.000	-0.001	0.000
CHKSTD-2	1.00	6492698	0.001	0.116	0.100	0.584	0.104	0.107	0.100	0.001	0.099
RINSE	1.00	6551499	0.000	0.009	0.000	-0.348	-0.001	0.000	0.004	0.000	0.000
RINSE	1.00	6433949	0.000	0.008	0.000	-0.217	-0.001	0.000	0.004	-0.001	0.000
CAL-BLK	1.00	6351983	0.000	0.000	0.000	-0.225	0.000	0.001	0.000	-0.001	0.000
CAL-A1	1.00	6292194	0.010	0.004	0.010	0.340	0.000	0.001	0.000	0.010	0.000
CAR-A2	1.00	6155965	0.103	0.005	0.098	0.745	0.000	0.002	0.002	0.099	0.000
CAL-A3	1.00	6256280	1.059	0.007	0.974	1.257	0.000	0.003	0.000	1.026	0.001
CAL-B1	1.00	6360930	0.004	0.015	0.001	0.253	-0.001	0.001	0.000	0.002	0.000
CAR-B2	1.00	6327779	0.032	0.042	0.000	0.178	0.001	0.001	0.001	0.002	0.000
CAL-B3	1.00	6481800	0.248	0.324	0.000	0.384	0.012	0.003	0.003	0.022	0.002
CAL-C1	1.00	6271513	0.000	0.115	0.000	0.441	0.106	0.109	0.102	0.000	0.103
CAR-C2	1.00	6271715	0.000	1.040	0.000	0.471	1.056	1.024	0.921	0.000	1.033
CAL-C3	1.00	6273008	0.000	10.233	0.000	1.932	10.357	10.105	9.217	-0.001	9.400
AQR-RINSE	1.00	6244394	0.000	0.016	0.000	-0.230	0.009	0.008	0.009	0.000	0.007
QC Std 1	1.00	6110395	0.000	0.003	0.104	0.099	0.003	0.107	0.003	-0.001	0.104
RINSE	1.00	6275872	0.000	0.009	0.000	-0.227	-0.001	0.001	0.004	0.000	0.000
IEC-1	1.00	6260969	0.003	0.011	0.000	0.289	0.154	0.001	0.000	-0.001	0.000
IEC-2	1.00	6195148	0.000	0.010	0.000	1025.4	0.014	0.035	0.048	0.000	0.001
AQR-RINSE	1.00	6437750	0.000	0.005	0.000	0.557	0.001	0.001	0.002	-0.001	0.000
RINSE	1.00	6486666	0.000	0.011	0.000	-0.280	-0.001	0.001	0.004	0.000	0.000

**Апехо 10**



Anexo 10: Grupo de resultados de la Lectura de muestras del Método MS61i  
reprocesada.

Orden de Lectura		Rh103	Ag109	As75	Be9	Ca44	Cu65	Ni60	Sr88	Pb208
MS61i		cps	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Blank Offset			0.000	0.000	0.000	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000
Reslope Factor			1.000	1.000	1.000	1.00	1.000	1.000	1.000	1.000
Dilution Factor	50.00									
RINSE	1.00	4133030	0.000	0.003	-0.002	-1.24	0.000	0.000	0.000	0.000
DI-H2O	1.00	4090700								
AG-500	1.00	4139499	0.500	0.009	0.500	0.27	0.000	0.000	0.001	0.000
MSFG-500	1.00	4284025	0.015	0.022	-0.001	-0.12	-0.001	0.000	0.001	0.000
MSCOM-500	1.00	4341219	0.000	0.500	-0.002	-0.22	0.500	0.500	0.500	0.500
CAL-IEC-2	1.00	4172069	0.000	0.012	-0.001	1000.00	0.012	0.026	0.047	0.001
Re-1	1.00	4291242	0.000	0.010	-0.002	0.39	-0.002	0.000	0.000	0.000
QC Std 1	1.00	4103003	0.000	0.006	0.096	0.89	0.004	0.091	0.001	0.103
QC Std 2	1.00	4072041	0.000	0.010	-0.002	0.56	0.008	0.001	0.002	0.001
RINSE	1.00	3918315	0.000	0.010	-0.001	0.66	0.008	0.001	0.003	0.001
AQR-RINSE	1.00	3985212	0.000	0.009	-0.001	0.62	0.007	0.000	0.002	0.001
RINSE	1.00	4097113	0.000	0.010	-0.001	0.09	-0.001	0.000	0.000	0.000
RINSE	1.00	4215763	0.000	0.010	-0.002	-0.24	-0.002	0.000	0.000	0.000
I-001-BLANCO	50.00	4119474	0.031	1.566	-0.055	12.57	0.348	0.042	0.068	1.715
I-003:MR-GEOMS-03	59.52	3805442	1.194	611.90	1.746	4221.80	138.14	52.70	166.37	9.374
RINSE	1.00	4237676	0.000	0.020	-0.002	0.13	0.001	0.001	0.003	0.000
I-004	50.00	3741593	58.36	11684.71	0.144	6591.62	830.12	14.32	44.32	3228.92
RINSE	1.00	3937816	0.001	0.246	-0.001	0.49	0.017	0.000	0.001	0.060
I-005	50.00	3504947	105.30	10486.81	0.238	3020.47	2023.10	8.961	26.11	11492.25
I-006	50.00	3530804	49.08	16440.15	0.166	29501.60	1081.60	13.37	158.32	2519.20
I-007	50.00	3542827	112.32	4517.92	0.146	39409.28	2939.29	9.748	204.35	5240.69
RINSE	1.00	3747314	0.001	0.031	-0.001	-0.32	0.015	0.001	0.001	0.045
I-016: MR-MRGeo08	57.00	3358532	5.038	41.460	3.888	26053.32	564.58	627.44	297.05	987.07
RINSE	1.00	3667478	0.000	0.027	-0.001	0.09	0.015	0.004	0.003	0.039
I-017	50.00	3194523	264.54	8218.84	0.099	48174.16	5239.31	7.140	206.79	29555.65
I-018	50.00	3564627	75.05	2434.15	0.309	6992.95	1015.30	6.538	82.55	11989.47
RINSE	1.00	3949445	0.001	0.049	0.000	-0.35	0.019	0.000	0.002	0.127
I-038	50.00	3301824	53.19	822.79	1.132	18310.13	908.66	6.086	239.74	6305.058
I-039	50.00	3363655	24.13	6070.06	0.293	15045.31	213.15	13.11	119.44	3360.64
RINSE	1.00	3799927	0.001	0.089	-0.001	-0.40	0.001	0.000	0.002	0.050
I-040	50.00	3319362	222.13	4449.25	0.138	11453.89	3836.17	6.771	87.90	16403.40
AQR-RINSE	1.00	3700273	0.002	0.051	-0.001	-0.18	0.047	0.002	0.003	0.133
CAL-BLK	1.00	3770535	0.000	0.008	-0.002	-0.51	0.003	0.000	0.000	0.010
CAR-A2	1.00	3798356	0.100	0.008	0.107	-0.35	0.000	0.001	0.000	0.003
CAR-B2	1.00	3861795	0.029	0.034	-0.002	-0.51	0.000	0.001	0.000	0.002
CAR-C2	1.00	3742640	0.000	0.959	-0.001	-0.27	0.969	0.978	0.960	0.971
AQR-RINSE	1.00	3676285	0.000	0.012	-0.001	-0.13	0.013	0.001	0.003	0.010
RINSE	1.00	3759691	0.000	0.012	-0.001	-0.56	-0.002	0.000	0.001	0.000

Orden de Lectura		Rh103	Ag109	As75	Be9	Ca44	Cu65	Ni60	Sr88	Pb208
MS61i		cps	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Blank Offset			0.000	0.000	0.000	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000
Reslope Factor			1.000	1.000	1.000	1.00	1.000	1.000	1.000	1.000
Dilution Factor	50.00									
RINSE	1.00	4133030								
DI-II20	1.00	4090700								
AG-500	1.00	4139499	0.500		0.500					
MSFG-500	1.00	4284025	0.015		-0.001					
MSCOM-500	1.00	4341219	0.000	0.500	-0.002		0.500	0.500	0.500	0.500
CAL-IEC-2	1.00	4172069	0.000	0.012	-0.001	1000.00	0.012	0.026	0.047	0.001
Re-I	1.00	4291242	0.000	0.010	-0.002	0.39	-0.002	0.000	0.000	0.000
QC Std 1	1.00	4103003	0.000	0.006	0.096	0.89	0.004	0.091	0.001	0.103
QC Std 2	1.00	4072041	0.000	0.010	-0.002	0.56	0.008	0.001	0.002	0.001
RINSE	1.00	3918315	0.000	0.010	-0.001	0.66	0.008	0.001	0.003	0.001
AQR-RINSE	1.00	3985212	0.000	0.009	-0.001	0.62	0.007	0.000	0.002	0.001
RINSE	1.00	4097113	0.000	0.010	-0.001	0.09	-0.001	0.000	0.000	0.000
QC Std 1	1.00	3633693	0.000	0.010	0.116	0.38	0.007	0.097	0.001	0.107
RINSE	1.00	3841135	0.000	0.011	-0.002	-0.64	-0.002	0.000	0.001	0.000
II-001: Blanco 01	50.00	3618567	0.037	0.655	-0.089	-8.29	0.385	0.059	0.044	1.808
II-002: Blanco 02	50.00	3686755	0.044	0.918	-0.059	-3.62	1.143	0.078	0.084	2.585
II-003: MR-GBM3961c	60.00	3434815	8.242	724.96	0.901	30737.71	2601.153	1990.449	88.019	1753.18
RINSE	1.00	3944715	0.000	0.019	-0.002	-0.37	0.036	0.027	0.002	0.023
II-004	50.00	3388035	199.01	6803.68	0.689	20193.62	5340.557	5.587	215.994	13482.75
II-032	50.00	2963468	175.81	5057.24	0.131	10613.35	3740.462	4.879	64.932	29447.11
II-033	50.00	3121512	80.21	5374.72	-0.040	1512.06	829.845	4.881	32.743	15070.53
RINSE	50.00	3611556	0.019	1.388	-0.108	-54.92	0.263	-0.005	0.028	2.439
II-034: MR-GBM 303-4	60.00	3264561	21.52	279.83	1.754	13872.94	204.900	460.364	86.123	83.531
RINSE	50.00	3497655	0.025	1.379	-0.075	-37.07	0.350	0.264	0.061	1.913
II-035	50.00	3139704	141.65	4406.96	0.196	13161.98	2334.354	4.296	162.047	11914.29
QC Std 1	50.00	3370049	0.015	1.191	6.070	3.68	0.584	5.022	0.094	6.341
II-036	50.00	2917137	137.61	2805.31	0.066	2689.04	1410.360	3.043	32.490	33642.36
II-037	50.00	3091092	161.52	1679.68	0.077	25800.60	4736.061	4.499	145.148	14687.94
II-038	50.00	3143780	364.69	479.66	0.231	17390.02	4966.293	7.112	115.471	15116.90
II-039	50.00	3017857	159.49	1760.47	0.715	17524.38	741.888	9.699	149.132	26809.88
II-040	50.00	3037357	68.38	4371.62	0.621	5874.23	171.648	6.047	137.743	19611.33
RINSE	50.00	3386016	0.071	3.798	-0.053	-31.80	0.577	-0.007	0.121	14.123
AQR-RINSE	50.00	3299861	0.016	0.949	-0.058	-27.90	0.641	0.151	0.180	1.433
CAL-BLK	50.00	3770535	0.000	0.535	-0.060	-54.97	-0.077	0.005	0.027	0.055
CAR-A2	1.00	3798356	0.103	0.006	0.123	-0.62	-0.001	0.001	0.000	0.001
CAR-B2	1.00	3861795	0.029	0.033	-0.002	-0.74	0.000	0.001	0.000	0.002
CAR-C2	1.00	3742640	0.000	1.036	-0.002	-0.85	1.056	1.044	1.021	1.029
AQR-RINSE	1.00	3699319	0.000	0.010	-0.001	-1.38	-0.002	0.000	0.000	0.000
RINSE	1.00	3541873	0.000	0.027	-0.001	-1.19	0.008	0.000	0.001	0.057
RINSE	1.00	4133030	0.000	0.011	-0.002	-0.21	-0.001	0.001	0.000	0.000

DI-H20	1.00	4090700								
AG-500	1.00	2979248	0.500	0.011	0.500	-0.98	0.003	0.000	0.000	0.001
MSFG-500	1.00	3076621	0.015	0.022	0.000	-1.19	0.000	0.000	0.000	0.001
MSCOM-500	1.00	3158027	0.000	0.500	-0.001	-1.27	0.500	0.500	0.500	0.500
CAL-IEC-2	1.00	3051418	0.000	0.014	-0.001	1000.00	0.013	0.033	0.051	0.000
Re-I	1.00	3394224	0.000	0.010	-0.001	-0.04	0.000	0.001	0.000	0.000
QC Std 1	1.00	3290905	0.000	0.015	0.097	-0.73	0.008	0.101	0.001	0.116
QC Std 2	1.00	3244182	0.000	0.012	-0.001	-0.78	0.013	0.001	0.003	0.014
RINSE	1.00	3311360	0.000	0.011	-0.001	-1.18	0.000	0.001	0.002	0.000
AQR-RINSE	1.00	3575453	0.000	0.012	-0.001	-1.19	0.000	0.001	0.002	0.001
RINSE	1.00	3308275	0.000	0.015	-0.002	-1.07	-0.001	0.000	0.000	0.006
III-001: Blanco 01	50.00	3121381	0.033	1.815	-0.050	-29.24	0.551	0.255	0.059	2.619
III-002: Blanco 02	50.00	3138975	0.081	1.267	-0.034	-22.03	0.594	0.089	0.086	2.573
III-003: MR-GEOMS-03	60.00	2930281	1.176	630.709	1.537	4088.30	138.657	55.293	165.795	7.829
RINSE	1.00	3270563	0.000	0.021	-0.002	-0.83	0.002	0.001	0.005	0.000
III-004	50.00	2778948	178.13	5052.829	0.148	19096.03	3849.242	8.661	172.823	25538.60
QC Std 1	50.00	3141798	0.125	3.950	4.941	-14.94	3.292	5.182	0.205	22.847
III-005	50.00	2856858	50.130	10716.526	0.262	3869.86	316.110	6.366	73.432	6953.36
III-006	50.00	2771358	66.319	3895.682	0.049	5731.93	870.775	2.332	83.349	9813.49
III-015	50.00	2770890	69.040	1613.103	0.266	25723.92	377.030	3.982	165.239	8061.03
III-016	50.00	2975359	1341.40	17127.732	-0.043	15326.03	25107.912	20.692	79.157	40047.94
RINSE	1.00	3139667	0.002	0.038	-0.001	-0.95	0.038	0.002	0.002	0.056
RINSE	1.00	3237339	0.000	0.012	-0.002	-1.05	-0.001	0.001	0.002	0.006
III-026: MR-MRGeo08	60.00	2777322	5.179	38.828	3.294	26334.03	599.612	707.052	297.209	944.21
QC Std 1	1.00	3034908	0.000	0.012	0.101	-0.29	0.010	0.114	0.002	0.120
RINSE	1.00	3251679	0.000	0.010	-0.001	-1.14	0.000	0.001	0.002	0.001
III-027	50.00	2822250	12.48	523.961	0.618	16002.83	159.904	7.274	310.469	1789.50
RINSE	1.00	3313902	0.000	0.015	-0.001	-0.82	0.002	0.003	0.007	0.028
III-039	50.00	2741630	171.23	6689.155	0.122	4610.71	2170.093	3.595	40.187	30050.74
III-040	50.00	3102404	208.75	940.555	-0.233	17616.03	722.358	17.151	89.051	43329.43
RINSE	1.00	3231767	0.001	0.014	-0.001	-1.04	0.001	0.001	0.001	0.102
AQR-RINSE	1.00	2966646	0.000	0.014	-0.002	-0.48	0.014	0.002	0.003	0.023
CHKSTD-1	1.00	3070918	0.109	0.011	-0.001	-0.75	0.001	0.001	0.000	0.003
CHKSTD-2	1.00	3166684	0.000	0.120	0.103	-0.61	0.113	0.110	0.110	0.107
RINSE	1.00	3309322	0.000	0.011	-0.001	-1.10	0.000	0.002	0.002	0.001
RINSE	1.00	3222886	0.000	0.019	-0.001	-1.05	0.004	0.002	0.000	0.027
CAL-BLK	1.00	3243154	0.000	0.007	-0.001	-1.10	-0.001	0.002	0.000	0.003
CAL-A1	1.00	3195738	0.011	0.008	0.010	-0.87	0.001	0.002	0.000	0.000
CAR-A2	1.00	3194673	0.107	0.008	0.101	-0.69	-0.001	-0.001	0.000	0.001
CAL-A3	1.00	3116651	1.043	0.006	1.085	-0.73	0.003	0.003	0.000	0.000
CAL-B1	1.00	3139330	0.003	0.012	-0.001	-0.86	0.000	0.002	0.000	0.000
CAR-B2	1.00	3126317	0.029	0.027	-0.001	-0.66	0.001	0.001	0.001	0.002
CAL-B3	1.00	3108125	0.287	0.186	-0.001	-0.62	0.014	0.002	0.002	0.000
CAL-C1	1.00	3196692	0.001	0.119	-0.001	-0.90	0.107	0.113	0.113	0.108
CAR-C2	1.00	3263010	0.000	1.039	-0.001	-0.79	1.035	1.039	1.011	1.033
CAL-C3	1.00	3195028	0.000	10.596	-0.001	0.68	9.991	10.584	10.507	9.674
AQR-RINSE	1.00	3295580	0.000	0.022	-0.001	-0.69	0.020	0.009	0.010	0.018
RINSE	1.00	3327271	0.000	0.010	-0.001	-0.88	-0.002	0.002	0.003	0.000
IEC-1	1.00	3156008	0.003	0.011	-0.001	-0.75	0.140	0.002	0.000	0.000
IEC-2	1.00	3051418	0.000	0.014	-0.001	1000.00	0.013	0.033	0.051	0.000
AQR-RINSE	1.00	3264580	0.000	0.010	-0.002	0.05	0.014	0.002	0.003	0.012
RINSE	1.00	3387213	0.000	0.010	-0.001	-0.84	0.000	0.002	0.002	0.000