

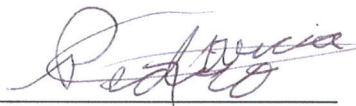
Ciudad de México a 01 de junio de 2021

Mtra. María Elena Contreras Garfias
Directora de la División de Ciencias Biológicas y de la Salud
Universidad Autónoma Metropolitana
Presente

Por medio de la presente requiero comunicarle, que, a pesar de haber realizado un servicio social externo en el Laboratorio de Aduanas del SAT, no me es posible contar con la firma de mi asesora externa para el reporte final y el formato de terminación, debido a que una vez terminado el servicio social dentro del Servicio de Administración Tributaria aunado a la pandemia ya no tuve contacto con mi asesora, he tratado de comunicarme nuevamente con ella, sin embargo, no he recibido respuesta; espero que esto no sea inconveniente para la conclusión de mi trámite de liberación del Servicio Social.

Sin nada más que agregar le deseo un excelente día.

ATENTAMENTE



Pedro Eduardo García Rojo
Matricula 2153027780

Vo. Bo. Del asesor interno



Dr. Ernesto Sánchez Mendoza
Técnico Académico titular E, tiempo completo

SOLICITUD DE TÉRMINO DE SERVICIO SOCIAL

Mtra. María Elena Contreras Garfias
Directora de la División de Ciencias Biológicas y de la Salud
PRESENTE

Por este medio le informo del término del Servicio Social, cuyos datos son los siguientes :

Fecha de Recepción	Día	Mes	Año	Fecha de Aprobación	Día	Mes	Año
--------------------	-----	-----	-----	---------------------	-----	-----	-----

Datos del Alumno

Nombre : Pedro Eduardo Garcia Rojo	
Matrícula : 2153027780	Licenciatura : Química Farmacéutica Biológica
Domicilio : Río balsas 148 Colonia Valle de San Lorenzo, Alcaldía Iztapalapa, Ciudad de México	
Teléfono : 7773197963	Celular : 7775230389
Correo Electrónico : pedro.eduardo.77.pg@gmail.com	CURP : GARP970518HMSRJD01

Datos del Proyecto

Nombre del Proyecto : importación y de exportación, de difícil identificación, de acuerdo a la Ley de los Impuestos Generales de Importación y Exportación							
Lugar donde se realizó el Servicio Social : Laboratorio Central de Aduanas							
Dependencia : Servicios de Administración Tributaria							
Entidad Federativa : Distrito Federal							
Municipio : Miguel Hidalgo	Localidad : Irrigación						
Fecha de Inicio	Día	Mes	Año	Fecha de Término	Día	Mes	Año
	4	2	2020		4	8	2020

PARA SER LLENADO POR LOS ASESORES

Sector: 3.- Público	Tipo: 1.- Externo
Orientación: 10.- Otros	

FIRMAS

Dr. Ernesto Sánchez Mendoza

Asesor Interno
Nombre, firma y No. Económico

Pedro Eduardo Garcia Rojo

Alumno
Nombre, firma

Q.F.B. María Gpe. Patricia Jimenez Rivera

Asesor Externo
Nombre, firma y No. Económico

Vo. Bo. de la Comisión
Nombre y firma de la persona que autoriza

Dra. María Angélica Gutiérrez Nava



HACIENDA

SECRETARÍA DE HACIENDA Y CRÉDITO PÚBLICO



SAT

Administración General de Recursos y Servicios

Administración Central de Operación de Recursos y Servicios

Administración de Operación de Recursos y Servicios "6"
Subadministración de Reclutamiento, Selección,
Contratación y Gestión Organizacional

300-07-06-04-00-2020-2888

Asunto: Término de Servicio Social.

Ciudad de México, agosto 05 de 2020.
"2020, Año de Leona Vicario, Benemérita Madre de la Patria"

Mtro. Jesús Obdulio López Murillo,

Coordinador Divisional de Servicio Social Div. C.B.S

U.A.M. Unidad Xochimilco

Presente.

Informo a usted que el (la) C. García Rojo Pedro Eduardo, estudiante de la carrera Licenciatura en Química Farmacéutica Biológica, con número de matrícula 2153027780, finalizó la prestación de su Servicio Social, de acuerdo con los siguientes datos:

Sin otro particular, aprovecho la ocasión para enviar un cordial saludo.

Dependencia: Secretaría de Hacienda y Crédito Público.

Subdependencia: Servicio de Administración Tributaria.

Unidad Admva. Administración General de Aduanas

Programa: Apoyo Técnico y Administrativo al Servicio de Administración Tributaria

Periodo: Del 04/02/2020 al 04/08/2020.

Horario: de 09:00 a 13:00 hrs. de lunes a viernes. 480 hrs. total.

Actividades: Apoyar en el proceso de infraestructura para el banco de muestras. Apoyar en la aplicación de practicas de laboratorio. Apoyar en la recopilación técnica bibliográfica. Colaborar en la implementación de técnicas analíticas cualitativas y cuantitativas. Colaborar en la implementación de técnicas de espectrofotométricas y cromatográficas.

Atentamente.

María de Lourdes Castro Mendoza,
Subadministradora.



Analizó

Eudoxia Rodríguez Carmona
Analista de Servicio Social

Validó

Lic. Rosalinda Rodríguez Román
Jefa del Departamento de Servicio Social



Ciudad de México a 02 de junio de 2021

Dr. Juan Esteban Barranco Florido
Jefe del Departamento de Sistemas Biológicos
Presente.

Por medio de la presente me permito comunicar a usted que el alumno: Pedro Eduardo García Rojo, Matrícula 2153027780 concluyó el proyecto de Servicio Social: Aplicación de técnicas analíticas instrumentales para la clasificación arancelaria de mercancías de importación y de exportación, de difícil identificación, de acuerdo a la Ley de los Impuestos Generales de Importación y Exportación.

Que se realizó en las Instalaciones del Laboratorio Central de Aduanas.
Ubicado en: Calzada Legaria N° 608 Colonia Irrigación, alcaldía Miguel Hidalgo, Ciudad de México.

Del 04 de febrero de 2020 al 04 de agosto de 2020 bajo mi asesoría, cubriendo un total de 480 horas.

ATENTAMENTE



Dr. Ernesto Sánchez Mendoza
Técnico académico titular E, tiempo completo
No. económico 35036

Universidad Autónoma Metropolitana

Unidad Xochimilco

División de Ciencias Biológicas y de la Salud

Licenciatura en Química Farmacéutica Biológica

Informe de Servicio Social

Aplicación de técnicas analíticas instrumentales para la clasificación arancelaria de mercancías de importación y de exportación, de difícil identificación, de acuerdo a la Ley de los Impuestos Generales de Importación y Exportación

Pedro Eduardo Garcia Rojo

2153027780

Vo. Bo. Del asesor interno



Dr. Ernesto Sánchez Mendoza
Técnico académico titular E, tiempo completo
No. Económico 35036

ÍNDICE

ANTECEDENTES.....	4
Aranceleria.....	4
Clasificación arancelaria.....	4
Clasificación arancelaria en los Estados Unidos Mexicanos.....	5
Técnicas instrumentales aplicadas en el laboratorio central de aduanas.....	7
Objetivo de las técnicas instrumentales.....	7
Fundamentos y aplicaciones de las técnicas instrumentales.....	8
Métodos espectroscópicos.....	8
Emisión de la radiación.....	9
Absorción de la radiación.....	9
Espectroscopia óptica atómica.....	9
Espectros de emisión atómica.....	10
Espectros de absorción atómica.....	10
Métodos de atomización.....	10
<i>Espectrometría de emisión atómica.....</i>	<i>10</i>
Espectroscopia de emisión con fuentes de plasma.....	10
Espectroscopía de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP).	10
<i>Descripción de los espectros en ICP.....</i>	<i>12</i>
Espectroscopia de emisión con fuentes de arco eléctrico y chispa.....	14
Espectroscopia atómica de rayos X.....	15
Espectros de absorción.....	15
Fluorescencia de rayos X.....	15
Fundamento.....	15
<i>Descripción de los Espectros Fluorescentes.....</i>	<i>18</i>
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	19
JUSTIFICACIÓN.....	20
OBJETIVOS.....	21
General.....	21
Específicos.....	22
METODOLOGÍA.....	22
Selección de las mercancías.....	22
Espectroscopia de emisión óptica por fuente de plasma.....	22
Cuantificación de mercancías mediante espectroscopia de emisión óptica por fuente de plasma.....	23
Preparación de la muestra.....	23
Condiciones del análisis.....	23

Curva de calibración.....	23
Análisis de las muestras.....	23
Cuantificación de mercancías mediante espectroscopia de emisión óptica por fuente de arco eléctrico.....	23
Calibración.....	23
Condiciones del análisis.....	23
Análisis de las muestras.....	23
Cuantificación de mercancías mediante fluorescencia de rayos-X.....	24
Condiciones del análisis.....	24
Calibración.....	24
Análisis de las muestras.....	24
RESULTADOS Y DISCUSION.....	24
Espectroscopia de emisión óptica por fuente de plasma.....	24
Espectroscopia de emisión óptica por fuente de arco eléctrico.....	26
Fluorescencia de rayos-X.....	27
CONCLUSIÓN.....	28
REFERENCIAS.....	28

ANTECEDENTES.

Aranceleria.

El arancel es el tributo que es aplicable a los bienes que son objeto de importación o exportación. El arancel es uno de los instrumentos básicos de regulación del comercio internacional y toma, por una parte, un carácter recaudatorio, pero más importante si cabe, se trata de un instrumento de aplicación en la política comercial de zonas económicas. Encontramos como efectos más comunes por la imposición arancelaria:

1. Recaudación para la Hacienda por la imposición.
2. Disminución de las importaciones.
3. Aumento de la producción nacional.
4. Aumento del precio de los bienes importados.

Existen 3 tipos de aranceles:

- ad valorem: se trata de unos impuestos en términos porcentuales que aumentan el valor de la transacción. Es la forma impositiva más común. Ejemplo: un 10% sobre el valor de la mercancía.
- Específicos: se aplica un arancel concreto para cantidades o unidades de mercancía objeto de importación. Ejemplo: 200€ por cada tonelada de trigo.
- Mixtos: se trata de un arancel que combina los dos anteriores, es la suma de ambos derechos.

Clasificación arancelaria. La clasificación arancelaria es un proceso que consiste en asignar un código numérico cuyo objetivo es identificar las mercancías que se importan y exportan para fijar impuestos, obligaciones y derechos. Esta clasificación internacional deriva del Sistema Armonizado (SA).

El Sistema Armonizado de Descripción y Codificación de Mercancías generalmente denominado "Sistema Armonizado" o simplemente "SA" es una nomenclatura internacional de productos multipropósito desarrollada por la Organización Mundial de Aduanas (OMA).

El sistema es utilizado por más de 200 países y economías como base para sus aranceles aduaneros y para la recopilación de estadísticas de comercio internacional. Más del 98% de la mercancía en el comercio internacional se clasifica en términos del SA.

El SA contribuye a la armonización de los procedimientos aduaneros y comerciales, y al intercambio de datos comerciales no documentales en relación con dichos procedimientos, reduciendo así los costos relacionados con el comercio internacional.

También es ampliamente utilizado por gobiernos, organizaciones internacionales y el sector privado para muchos otros propósitos, como impuestos internos, políticas comerciales, monitoreo de bienes controlados, reglas de origen, aranceles de flete, estadísticas de transporte, monitoreo de precios, controles de

cuotas, compilación de documentos nacionales. cuentas e investigación y análisis económicos. El SA es, por lo tanto, un lenguaje económico universal y un código para los bienes, y una herramienta indispensable para el comercio internacional.

Clasificación arancelaria en los Estados Unidos Mexicanos.

En México el Servicio de Administración Tributaria a través de la Ley Aduanera y la Ley De los Impuestos Generales de Importación y de Exportación, regula la entrada al territorio nacional y la salida del mismo de mercancías y de los medios en que se transportan o conducen, el despacho aduanero y los hechos o actos que deriven de éste (clasificación arancelaria) o de dicha entrada o salida de mercancías (LEY DEL SERVICIO DE ADMINISTRACIÓN TRIBUTARIA, 2018).

Se entiende por despacho aduanero el conjunto de actos y formalidades relativos a la entrada de mercancías al territorio nacional y a su salida del mismo, que de acuerdo con los diferentes tráficó y regímenes aduaneros establecidos en el presente ordenamiento, deben realizar ante la aduana, las autoridades aduaneras y quienes introducen o extraen mercancías del territorio nacional, ya sea los consignatarios, destinatarios, propietarios, poseedores o tenedores en las importaciones y los remitentes en las exportaciones, así como los agentes aduanales o agencias aduanales, empleando el sistema electrónico aduanero (LEY DEL SERVICIO DE ADMINISTRACIÓN TRIBUTARIA, 2018).

El agente aduanal y la agencia aduanal serán responsables de la veracidad y exactitud de los datos e información suministrados, de la determinación del régimen aduanero de las mercancías y de su correcta clasificación arancelaria, así como de asegurarse que el importador o exportador cuenta con los documentos que acrediten el cumplimiento de las demás obligaciones que en materia de regulaciones y restricciones no arancelarias rijan para dichas mercancías, de conformidad con lo previsto en la Ley Aduanera y demás disposiciones jurídicas aplicables.

La administración general de aduanas tendrá como responsabilidad:

- Otorgar las patentes de agente aduanal y las autorizaciones de mandatario de agente aduanal y dictaminador aduanero, así como tramitar, resolver y notificar los actos o resoluciones concernientes a los asuntos relacionados con estas patentes y autorizaciones y requerirlos para que cumplan las obligaciones previstas en la Ley Aduanera y demás disposiciones jurídicas aplicables
- Diseñar, aplicar y evaluar los exámenes de conocimientos y psicotécnicos para obtener las patentes de agente aduanal y las autorizaciones de mandatario de agente aduanal y de dictaminador aduanero, así como emitir la convocatoria para que los agentes aduanales puedan someterse a dichos exámenes y los lineamientos que deberán cumplir las instituciones académicas o especializadas en evaluación para la aplicación de los referidos exámenes a los agentes aduanales y acreditar a dichas instituciones.

- Vigilar y verificar el cumplimiento de las obligaciones del agente aduanal, mandatario de agente aduanal y dictaminador aduanero, así como tramitar, resolver e imponer sanciones en términos de las leyes aplicables por los actos u omisiones cometidos por aquéllos.

Cuando se quieran introducir o extraer mercancías del territorio nacional destinándolas a un régimen aduanero, están obligados a transmitir a las autoridades aduaneras, a través del sistema electrónico aduanero, en documento electrónico, un pedimento con información referente a las citadas mercancías, en los términos y condiciones que establezca el Servicio de Administración Tributaria mediante reglas. Dicho pedimento se presentará ante la autoridad aduanera en dispositivo tecnológico o en medio electrónico, junto con las mercancías, a fin de activar el mecanismo de selección automatizado, este mecanismo determinará si las mercancías se someterán a reconocimiento aduanero.

Se le conoce como reconocimiento aduanero al examen de las mercancías, así como de sus muestras que lleven a cabo las autoridades para allegarse de elementos que ayudan a cerciorarse de la veracidad de lo declarado ante la autoridad aduanera, así como del cumplimiento de las disposiciones que gravan y regulan la entrada o salida de mercancías del territorio nacional.

En caso de que la mercancía sea sometida a un reconocimiento aduanero, la autoridad aduanera efectuará el reconocimiento, las autoridades aduaneras, en ejercicio de sus facultades, podrán emplear los sistemas, equipos tecnológicos, cualquier otro medio o servicio con que se cuente y que facilite el reconocimiento, la inspección o la verificación de las mercancías.

Compete a la Administración General de Aduanas:

- Establecer la naturaleza, estado, origen y demás características de las mercancías de comercio exterior, así como sugerir su clasificación arancelaria y solicitar el dictamen que se requiera al agente aduanal, mandatario aduanal, dictaminador aduanero o cualquier otro perito para ejercer las atribuciones correspondientes
- Dictaminar, conforme a los lineamientos y normas científicas aplicables y a los instrumentos metodológicos y técnicos, las características, naturaleza, usos, origen y funciones de las mercancías de comercio exterior; efectuar ensayos con relación a minerales, metales y compuestos metálicos sujetos al pago de contribuciones o aprovechamientos; practicar el examen pericial de otros productos y materias primas, así como proporcionar servicios de asistencia técnica en materia de muestreo, de análisis y de ingeniería a los entes del sector público conforme a los convenios respectivos y a los particulares mediante el pago de derechos correspondiente.

Cuando una muestra de difícil identificación presenta irregularidades en el reconocimiento aduanero es enviada al laboratorio central de aduanas para determinar si el resultado es correcto y de no ser así generar un acta de

incidencias la cual será llevada al área legal correspondiente y así cerrar el proceso de reconocimiento.

El laboratorio central de Aduanas analiza las muestras para determinar sus características, tener su identificación y certificar la declaración del contribuyente. Realiza estudios arancelarios para establecer la plena identificación y clasificar las mercancías en la Tarifa de la Ley del Impuesto General de Importación y de Exportación.

Las muestras difíciles están comprendidas desde el capítulo 2 al capítulo 81 de acuerdo con la Ley De los Impuestos Generales de Importación y de Exportación, cada muestra requiere un tratamiento diferente para lograr su correcta calificación por lo que el laboratorio central se encuentra dividido en distintos departamentos. Las muestras englobadas en la sección XV “Metales Comunes y Manufacturas de estos Metales” son analizadas por el departamento vía húmeda - vía seca del laboratorio central, en donde se emplean distintas técnicas instrumentales para el análisis cualitativo o cuantitativo de las muestras para asignar una correcta clasificación arancelaria.

Técnicas instrumentales aplicadas en el laboratorio central de aduanas.

Se definen como técnicas instrumentales a los métodos que, basados en la medida de magnitudes de tipo físico o físico-químico, requieren disposiciones de trabajo totalmente distintas de las habituales en el laboratorio químico y en cuyas estructuras y realización intervienen determinados instrumentos de medida (Valls & del Castillo, 2002).

Objetivo de las técnicas instrumentales. Estos métodos proporcionan información precisa y completa de las propiedades físicoquímicas de las sustancias en cualquier estadio de su vida (Valls & del Castillo, 2002). Esta información se consigue principalmente en cuatro formas distintas:

1. Identificación y determinación de la estructura química. Antiguamente la información estructural estaba condicionada a la degradación de la sustancia y estudios de los productos resultantes de la degradación. Actualmente, la información se obtiene principalmente a partir de la molécula intacta con métodos instrumentales físicoquímicos, con lo que se consigue un gran ahorro de tiempo y una mayor objetivación de los resultados obtenidos.
2. Determinación de la homogeneidad y pureza. La técnica ideal para esta finalidad son las técnicas cromatográficas. También la electroforesis y espectrometría de masas proporcionan abundante información a este respecto. Suele ser muy útil el empleo de técnicas acopladas.
3. Valoración cuantitativa. Es sin duda la aplicación más importante de las técnicas instrumentales. Numerosos métodos se utilizan frecuentemente para esta finalidad, siendo conveniente conocer las posibilidades y limitaciones de cada uno de ellos para seleccionar el más adecuado en cada caso.

4. Determinación de constantes físicas y fisicoquímicas. Estas constantes características y propias de las sustancias tales como el punto de fusión, intervalo de destilación, peso específico, viscosidad, índice de refracción, poder rotatorio específico, conductividad, pH, índice de humedad, descenso crioscópico, etc...., son en general técnicas sencillas, pero de uso frecuente.

Fundamentos y aplicaciones de las técnicas instrumentales.

De acuerdo con el fundamento aplicado en la técnica podemos dividir estos métodos en:

- Métodos espectroscópicos.
- Métodos electroquímicos.
- Métodos de separación
- Métodos radioquímicos.
- Métodos térmicos.

Tres tipos principales de métodos espectrométricos se usan para identificar los elementos presentes en muestras de materia y determinar sus concentraciones: 1) espectrometría óptica, 2) espectrometría de masas y 3) espectrometría de rayos X. En la espectrometría de rayos X, no se requiere atomización porque los espectros de rayos X para la mayor parte de los elementos son independientes en gran medida de su composición química en una muestra. Por tanto, los resultados cuantitativos se pueden basar en la medición directa de los espectros de fluorescencia, absorción o emisión de la muestra (Valls & del Castillo, 2002).

El departamento de vía húmeda – vía seca por la naturaleza de las mercancías que se manejan utiliza 3 técnicas instrumentales: espectrometría de emisión óptica por fuente de plasma acoplado por inducción, espectrometría de emisión óptica por fuente de arco eléctrico y fluorescencia de rayos-X. Estas técnicas basan su fundamento en 2 de los principales métodos espectrométricos (espectrometría óptica y espectrometría de rayos X).

Métodos espectroscópicos. Los métodos espectroscópicos son un gran grupo de métodos analíticos que se basan en la espectroscopía atómica y molecular. La espectroscopía es un término general para la ciencia que trata con las interacciones de varios tipos de radiación con la materia. Desde siempre, el interés se ha centrado en las interacciones entre la radiación electromagnética y la materia, pero ahora la espectroscopía se ha ampliado para incluir las interacciones entre la materia y otras formas de energía. Entre los ejemplos están las ondas acústicas y los haces de partículas como iones o electrones. La espectrometría y los métodos espectroscópicos se refieren a la medición de la intensidad de la radiación con un transductor fotoeléctrico u otro tipo de dispositivo electrónico (Skoog, Holler & Crouch, 2008).

Interacciones de la radiación y la materia. La muestra se estimula aplicándole energía en la forma de calor, energía eléctrica, luz, partículas o reacciones químicas. Antes de aplicar el estímulo, el analito está predominantemente en su estado energético más bajo, es decir, en el estado basal. Entonces, el estímulo

hace que algunas de las especies del analito transiten hacia un estado energético superior o estado excitado. Se adquiere información relacionada con el analito al medir la radiación electromagnética emitida cuando regresa a su estado basal o al medir la cantidad de radiación electromagnética absorbida o difundida como resultado de la excitación (Skoog, Holler & Crouch, 2008).

Cuando la muestra se estimula mediante la aplicación de una fuente de radiación electromagnética externa, son posibles varios procesos. Por ejemplo, la radiación se puede reflejar, difundir o absorber. Cuando se absorbe una parte de la radiación incidente, se favorece que algunas de las especies del analito pasen a un estado excitado.

Emisión de la radiación. La radiación electromagnética se produce cuando partículas excitadas (átomos, iones o moléculas) se relajan y pasan a niveles de energía inferiores cediendo el exceso de energía en forma de fotones. La excitación puede ser originada por varios medios, como 1) bombardeo con electrones u otras partículas elementales, las cuales causan la emisión de radiaciones X; 2) exposición a una corriente eléctrica, a una chispa ca o a una fuente intensa de calor (llama, arco cd u horno), lo que produce radiación ultravioleta, visible o infrarroja; 3) irradiación con un haz de radiación electromagnética, la cual genera radiación fluorescente, y 4) reacción química exotérmica que produce quimio-luminiscencia. La radiación desde una fuente excitada se caracteriza en forma aceptable mediante un espectro de emisión, el cual toma la forma de una gráfica de la potencia relativa de la radiación emitida en función de la longitud de onda o la frecuencia (Skoog, Holler & Crouch, 2008).

Absorción de la radiación. Cuando la radiación atraviesa una capa de un sólido, líquido o gas, es posible eliminar en forma selectiva ciertas frecuencias mediante absorción, un proceso en el cual la energía electromagnética se transfiere a los átomos, iones o moléculas que forman la muestra. La absorción impulsa a estas partículas desde su estado normal a temperatura ambiente, o estado fundamental, a uno o más estados excitados de energía superior. De acuerdo con la teoría cuántica, los átomos, moléculas e iones tienen sólo una cantidad limitada de niveles energéticos discretos. Para que haya absorción de radiación, la energía del fotón excitador debe corresponder exactamente con la diferencia de energía entre el estado fundamental y uno de los estados excitados de la especie absorbente. Como estas diferencias de energía son únicas para cada especie, el estudio de las frecuencias de radiación absorbida proporciona un medio para caracterizar los constituyentes de una muestra de materia. Con este objetivo, se determina en forma experimental una gráfica de absorbancia en función de la longitud de onda o de la frecuencia (la absorbancia es una medida de la disminución de la potencia radiante).

Espectroscopia óptica atómica.

Los elementos presentes en una muestra se convierten en átomos gaseosos o iones elementales mediante un proceso llamado atomización. Se mide entonces la absorción de energía ultravioleta-visible, la emisión o la fluorescencia de las especies atómicas presentes en el vapor.

Espectros de emisión atómica. A temperatura ambiente, todos los átomos de una muestra de materia están esencialmente en el estado basal. El paso de este electrón a orbitales superiores se logra mediante el calor de una llama, un plasma o un arco o chispa eléctricos. Sin embargo, el tiempo de vida del átomo excitado es breve y su retorno al estado basal produce emisión de fotones.

Espectros de absorción atómica. En un medio gaseoso caliente, los átomos son capaces de absorber radiación de longitudes de onda características de transiciones electrónicas del estado basal hacia estados excitados superiores.

Métodos de atomización. Para obtener espectros ópticos atómicos y espectros de masa atómicos, los constituyentes de una muestra se deben convertir en átomos o iones gaseosos que puedan ser determinados por mediciones espectrales de emisión, absorción, fluorescencia o masa. La precisión y la exactitud de los métodos atómicos dependen en gran medida del proceso de atomización y del método para introducir la muestra en la región de atomización. Los tipos comunes de atomizadores son: Llama, Evaporación electrotérmica, Plasma de argón acoplado en forma inductiva, Plasma de argón de corriente directa, Plasma de argón inducido por microondas, Plasma de descarga luminiscente, Arco y Chispa eléctricos.

Espectrometría de emisión atómica. La espectrometría de emisión de plasma, arco y chispa tiene varias ventajas si se le compara con los métodos de absorción de llama y electrotérmicos. Entre las ventajas está su baja susceptibilidad a las interferencias químicas, la cual es un resultado directo de sus temperaturas superiores. En segundo lugar, están los buenos espectros que resultan para la mayoría de los elementos con un solo grupo de condiciones de excitación.

Espectroscopia de emisión con fuentes de plasma. Un plasma es una mezcla gaseosa eléctricamente conductora que contiene una concentración importante de cationes y electrones (las concentraciones de ambos son tales que la carga neta es cero). En el plasma de argón, que se usa con frecuencia para el análisis de emisión, los iones y los electrones de argón son las especies conductoras principales, aunque los cationes provenientes de la muestra también están presentes en cantidades pequeñas. Los iones de argón, una vez formados en el plasma, son capaces de absorber suficiente potencia de una fuente externa para conservar la temperatura en un nivel en el que la ionización posterior mantiene indefinidamente al plasma, el cual alcanza temperaturas hasta de 10 000 K. Hay tres tipos principales de plasmas de alta temperatura: 1) plasma acoplado por inducción, 2) plasma de corriente continua y 3) plasma inducido por microondas (Sanchez, De Luxan, & Frias, 1986).

Espectroscopía de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP). Se utiliza un plasma acoplado inductivamente con argón para desolvatar, atomizar y excitar los átomos de la muestra líquida que se han nebulizado en ella.

El plasma es un gas ionizado, eléctricamente neutro, confinado en un tubo de descarga. En su aplicación espectroscópica se denomina plasma a un gas

parcialmente ionizado (basta con que lo estén el 1 % de sus átomos o moléculas), eléctricamente neutro en su conjunto y confinado en un campo electromagnético, existiendo un equilibrio entre partículas cargadas y neutras.

Existen diferentes tipos de plasma en función de la forma de conseguir dicho equilibrio. Los campos magnéticos pueden interactuar con los plasmas. Una de estas interacciones es un acoplamiento inductivo de campos magnéticos variantes en el tiempo con el plasma.

En el plasma ICP, la ionización se realiza mediante una corriente inducida de alta frecuencia.

Las temperaturas en un plasma ICP son muy elevadas (4,000-10,000° K) y son suficientes para disociar las combinaciones químicas estables, incluso los óxidos refractarios, eliminándose las interferencias químicas. Estos plasmas pueden estar o no en equilibrio termodinámico.

Para conseguir la ionización se hace circular el gas por una serie de tubos concéntricos, que constituyen la "ANTORCHA", pieza clave en un equipo de plasma. Al final de esta se encuentra una bobina de inducción, alimentada por un generador de alta frecuencia.

En principio, es necesario iniciar la ionización del gas utilizando un medio auxiliar, chispa Tesla que luego se mantiene por la corriente de alta frecuencia que fluye a través de la bobina de inducción. El efecto es la aparición de un campo magnético, cuyas líneas de fuerza se orientan axialmente a la bobina, e induce a los iones y electrones a moverse en órbitas circulares, creando corrientes eléctricas, que a causa del efecto Joule ocasionan un calentamiento de los gases, alcanzándose temperaturas de hasta 10,000° K, y proporcionan la continuidad del plasma (Sanchez, De Luxan, & Frias, 1986).

En el extremo de la antorcha aparece, debido a los átomos ionizados, una especie de "llama" que se observa durante todo el proceso de ensayo.

Como consecuencia de este diseño de la antorcha, las zonas axiales son relativamente frías, si se comparan con las circundantes y es, por tanto, a través de ellas por donde se inyectan las muestras dentro de la fuente de excitación y atomización, en forma de aerosol. La esquematización de este sistema se puede observar en la figura 1.

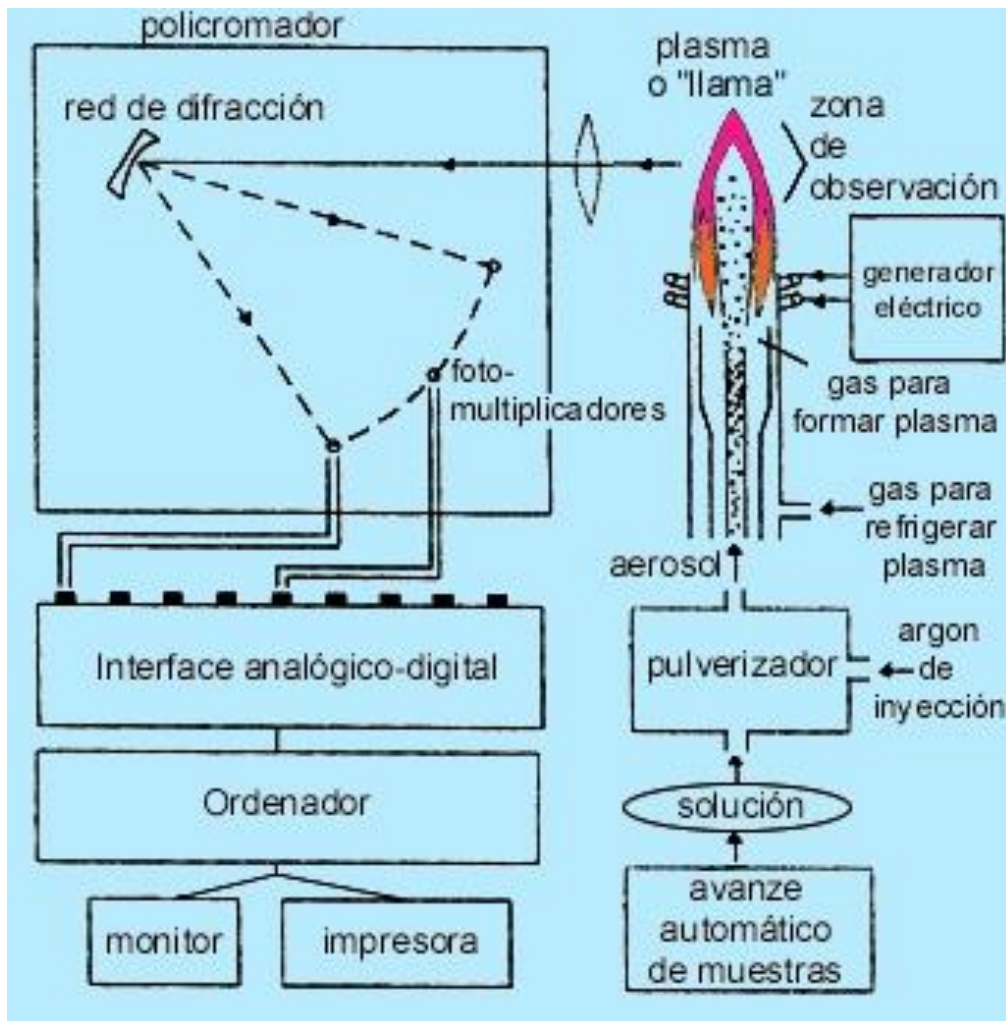


Figura 1. Esquema de un sistema típico de Espectrometría óptica por plasma acoplado inductivamente

El sistema se basa en la observación de los espectros de emisión; los átomos excitados o ionizados emiten radiaciones (características para cada elemento) que, una vez focalizadas sobre un monocromador, se transforman eléctricamente en datos, de los que se obtendrán resultados cualitativos y cuantitativos.

Descripción de los espectros en ICP. Los instrumentos ICP-OES utilizan un plasma acoplado inductivo para excitar átomos e iones, que posteriormente se relajan y emiten luz. El resultado es un espectro atómico de una muestra. Los espectros atómicos son "espectros de líneas", porque consisten, en contraste con los espectros típicos de bandas continuas de moléculas, de un conjunto de líneas aisladas. Cada elemento presenta un espectro característico (Figura 2).

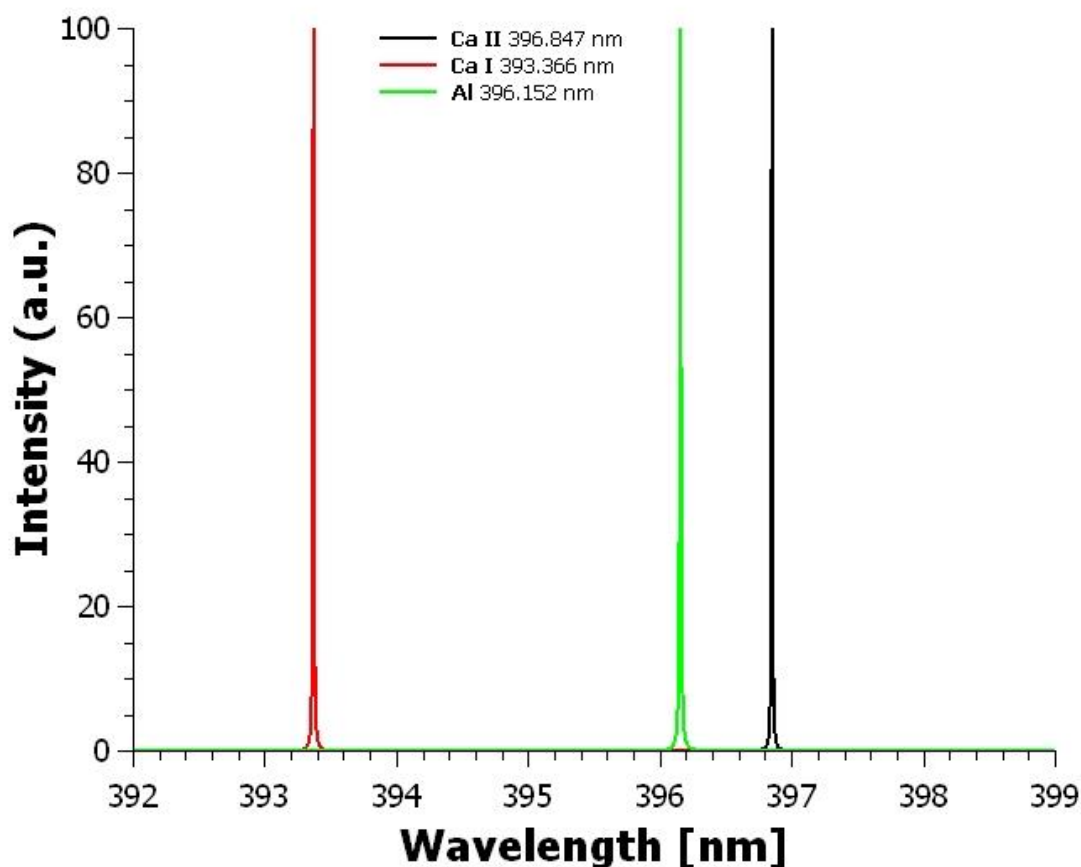


Figura 2. Grafico mostrando las líneas espectrales de Calcio y Aluminio. Tomado de Boumans et al

El concepto de "líneas espectrales" a menudo se malinterpreta. El mismo nombre "línea espectral" es un poco engañoso y puede sugerir una línea (casi) infinitamente delgada en una determinada longitud de onda. Esta imaginación está respaldada tanto por la precisión citada de las longitudes de onda enumeradas como por la rara especificación de los anchos de estas líneas en las publicaciones.

Es cierto que estas líneas son muy estrechas (rango de picómetro bajo). Sin embargo, todavía son picos que poseen una amplitud y sus perfiles no siempre tienen una forma gaussiana simétrica agradable. Como se muestra en la figura 3, al hacer un acercamiento en la gráfica, los picos cercanos pueden superponerse, esto puede conducir a interferencias espectrales.

La línea punteada en la figura 3 marca 396.152 nm, que es la línea típicamente utilizada para la determinación de Aluminio. En esta gráfica las intensidades de todas las líneas son las mismas y la influencia de ambas líneas de Calcio en la línea de Aluminio resulta insignificante. Si no es consciente de este hecho, los resultados pueden engañar al usuario de ICP.

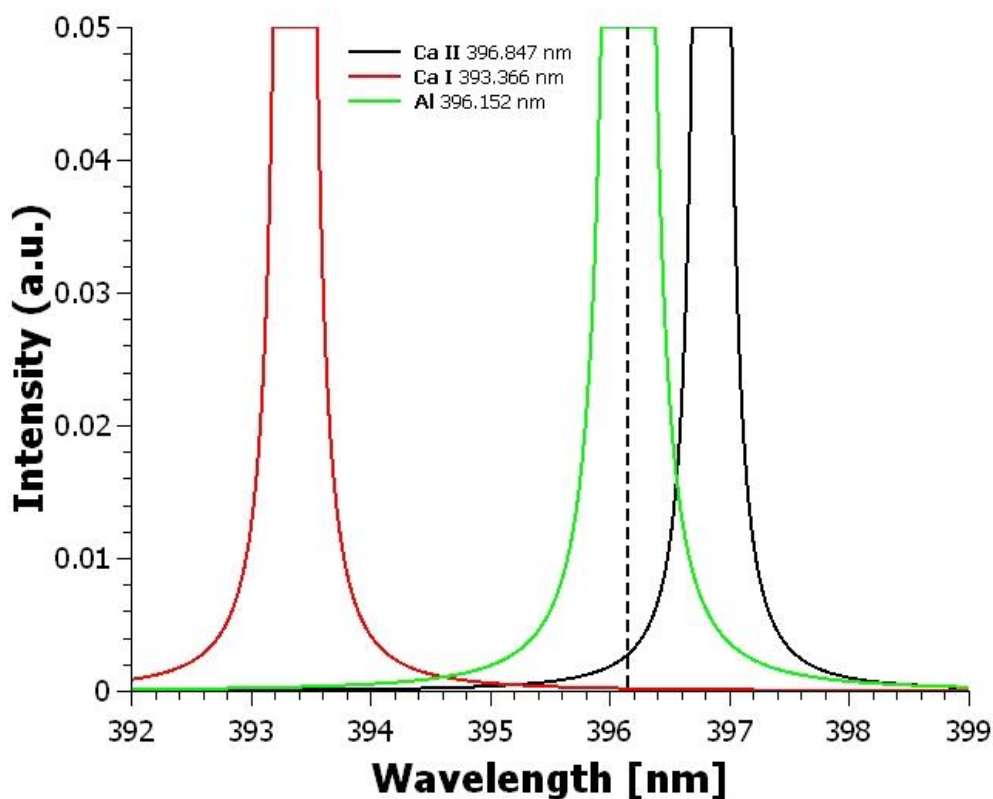


Figura 3. Gráfico que muestra las dos líneas de Ca y la línea de Al alrededor de 396 nm con una relación de intensidad ajustada. Tomado de Boumans et al

Espectroscopia de emisión con fuentes de arco eléctrico y chispa. Las espectroscopias con fuentes de arco y chispa fueron los primeros métodos instrumentales que más se utilizaron en el análisis. Estas técnicas, que empezaron a reemplazar en los años veinte los métodos gravimétricos y volumétricos clásicos para el análisis elemental, se basaron en la obtención de espectros de emisión de los elementos por medio de su excitación con arcos eléctricos o chispas de alta tensión. Estos espectros permiten la determinación cualitativa y cuantitativa de elementos metálicos en varios tipos de muestras, como metales y aleaciones, suelos, minerales y rocas. En las fuentes de arco y chispa la excitación de la muestra se produce en el pequeño espacio existente entre un par de electrodos. El paso de electricidad entre los electrodos a través de este pequeño espacio proporciona la energía necesaria para atomizar la muestra y producir átomos o iones en estado electrónico excitado.

Las fuentes de arco pueden ser de corriente continua o alterna. A través de una chispa, se forman iones que conducen la corriente a través del espacio ubicado entre dos electrodos sólidos, uno de los cuales soporta la muestra

preferentemente sólida, mientras que el otro actúa como contraelectrodo. Las muestras conductoras o metálicas suelen tornarse y usarse como electrodo directamente; si no son conductoras, se trituran, se mezclan con grafito y se comprimen como pastillas para formar el electrodo; el contraelectrodo generalmente es de grafito. Iniciado el arco, se mantiene el flujo de corriente por ionización térmica; la resistencia de iones y electrones a este movimiento origina temperaturas por arriba de 4,000°C, creándose las condiciones para formar un plasma, un estado gaseoso de la materia con un gran contenido de electrones, iones, átomos neutros y radicales, que conduce la electricidad y es afectado por un campo magnético. En estas condiciones, átomos neutros e iones (ambos excitados térmicamente) tenderán a regresar a su estado basal emitiendo radiación (Potts, 1992).

Espectroscopia atómica de rayos X.

Los rayos X son radiación electromagnética de longitud de onda corta que se produce cuando se desaceleran los electrones de alta energía o por transiciones de electrones que están en los orbitales internos de los átomos. Los valores de las longitudes de onda de los rayos X están entre aproximadamente 10^{-5} Å a 100 Å; pero la espectroscopía de rayos X ordinaria se limita a la región de casi 0.1 Å a 25 Å.

Espectros de absorción. Cuando un haz de rayos X se hace pasar a través de una fina película de materia, por lo general su intensidad o potencia disminuye como efecto de la absorción y la difusión. El efecto de la difusión para todos los elementos, excepto los más ligeros, suele ser pequeño y se puede despreciar en las regiones de longitud de onda donde tiene lugar una absorción apreciable.

Fluorescencia de rayos X. La absorción de rayos X produce iones excitados electrónicamente que vuelven a su estado fundamental mediante transiciones en las que intervienen electrones de los niveles de mayor energía. Entonces, se produce un ion excitado, después de un breve periodo, el ion vuelve a su estado fundamental mediante una serie de transiciones electrónicas que se caracterizan por la emisión de radiación X (fluorescencia) de longitudes de onda idénticas a las que resultaron de la excitación producida por el bombardeo de electrones. Sin embargo, las longitudes de onda de las líneas de fluorescencia son siempre algo mayores que las correspondientes a un borde de absorción, porque la absorción requiere que se expulse por completo al electrón (es decir, la ionización), y en la emisión hay transiciones de un electrón desde un nivel de energía superior dentro del ion (Skoog, Holler & Crouch, 2008).

Fundamento. Los electrones se encuentran en el átomo distribuidos en los distintos niveles y subniveles de energía. Los electrones se sitúan en estos niveles ocupando primero aquéllos de menor energía hasta colocarse todos; a este estado de mínima energía del átomo se le denomina estado fundamental. Si ahora bombardeamos estos átomos con un haz de electrones o con fotones de rayos X, una pequeña parte de la energía se invierte en la producción del espectro característico de rayos X de los elementos que componen la muestra

bombardeada (Zawisza & Sitko, 2012). El proceso de producción de este espectro característico se esquematiza en la figura 4.

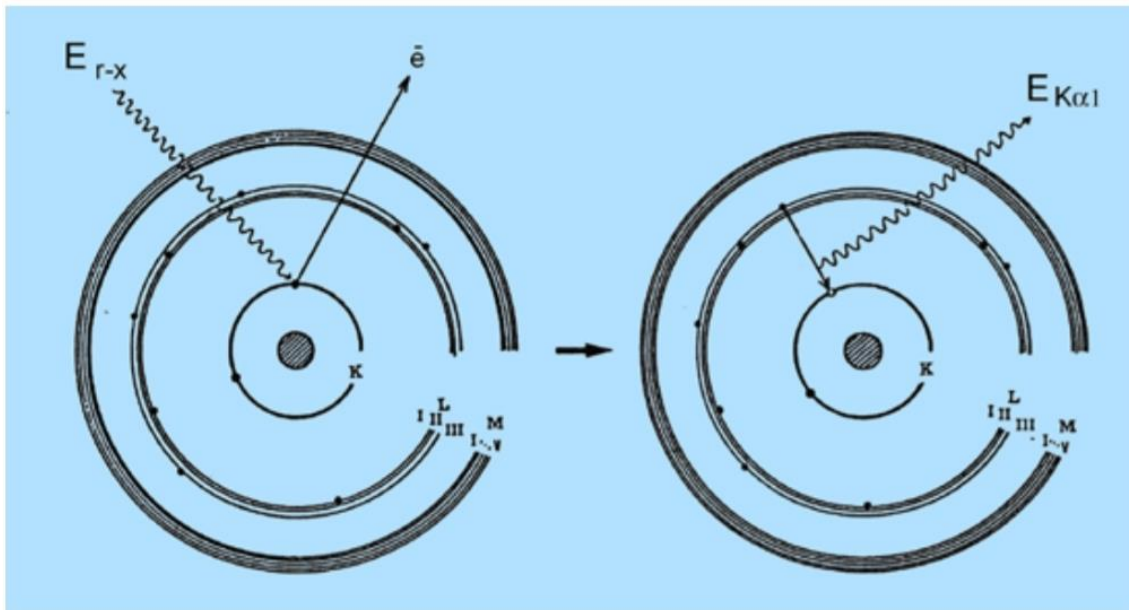


Figura 4. Representación del proceso de excitación y emisión de un átomo.

Excitación: el choque de un electrón o fotón X incidente con un electrón de las capas internas del átomo, produce la expulsión de dicho electrón quedando el átomo en estado de excitado.

Emisión: este átomo en estado excitado tiende a volver inmediatamente a su estado fundamental, para lo cual se producen saltos de electrones de niveles más externos para cubrir el hueco producido. En este proceso hay un desprendimiento de energía, igual a la diferencia de energía de los niveles entre los que se produce el salto electrónico, en forma de radiación electromagnética correspondiente a la región de rayos X.

A la excitación producida por bombardeo de electrones se le denomina excitación primaria, y a la radiación así obtenida se le llama radiación X primaria. Los tubos de rayos X son fuentes de la radiación X primaria; la radiación X primaria se produce también en la microscopía electrónica, al ser irradiada una muestra por un haz de electrones, donde se utiliza para el análisis químico de la muestra.

Al proceso de excitación con otra radiación X se le denomina excitación secundaria, y la radiación X producida por excitación de otra radiación X se denomina radiación X secundaria o radiación de fluorescencia. Es la radiación X secundaria característica la que se utiliza para el análisis químico en los espectrómetros de fluorescencia de rayos X.

Al ser, las energías de los distintos niveles electrónicos características para cada tipo de átomos, la radiación X emitida será característica para cada de elemento, y, en principio, no dependerá de la sustancia química en la que se encuentre, ya que, en general, estas radiaciones están originadas por transiciones entre los niveles electrónicos internos, cuyas energías no se ven afectadas por el tipo de enlace existente.

Cuando la energía de los electrones que inciden sobre un átomo es igual con mayor que la energía del nivel K, puede producirse la expulsión de un electrón de dicha capa K, las transiciones desde niveles superiores dan lugar a una serie de radiaciones características de longitudes de ondas similares que constituyen la serie K (se denominan $K\alpha$, $K\beta$, ...). Es la serie de mayor energía (Figura 5).

Si la vacante se produce en alguno de los subniveles de la capa L, las transiciones desde niveles superiores dan lugar a las radiaciones características de la serie L ($L\alpha$, $L\beta$, ...). Lo mismo puede decirse para la capa M (Figura 5).

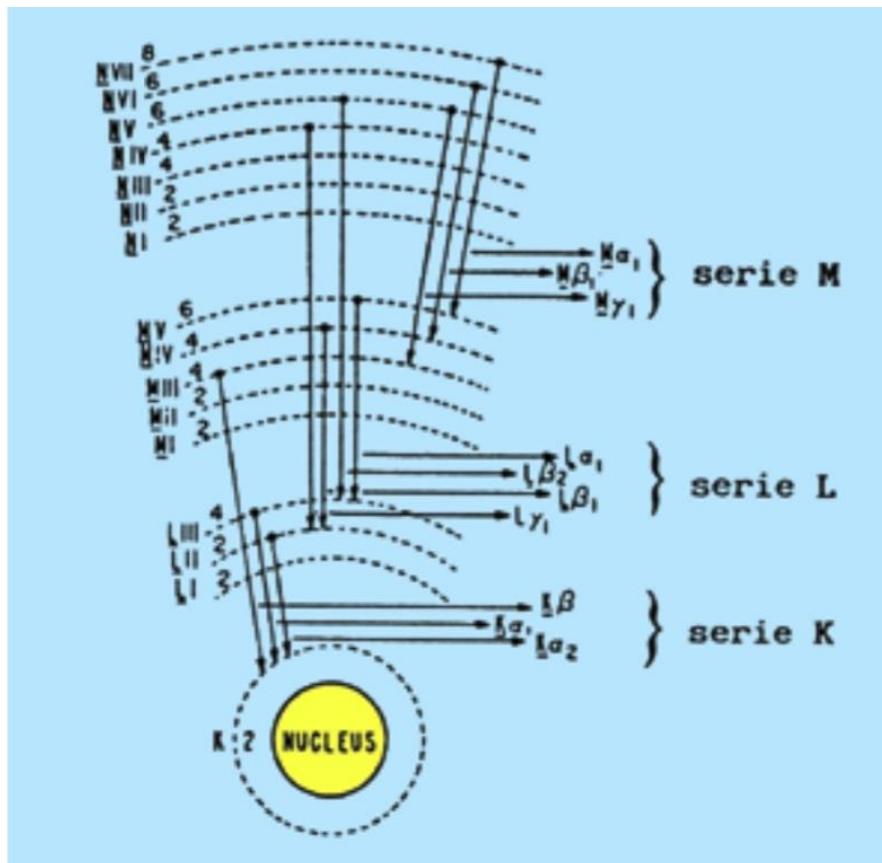


Figura 5. Niveles energéticos y las transiciones que pueden ocurrir durante la excitación de los electrones de un átomo.

Aunque el número de radiaciones características posibles para cada elemento es grande, en la práctica la intensidad de muchas de ellas es muy pequeña (probabilidad muy pequeña de que se produzca la transición electrónica que las origina), y no se pueden registrar con los equipos de medida; además, el número de radiaciones que se registran se limita todavía más, debido a que la diferencia de energía entre algunas de ellas es tan pequeña que aparecen juntas. Esto hace que, en la práctica, el espectro característico de un elemento se deduzca a dos o tres a radiaciones de la serie K, y de cuatro a diez de la serie L. Las radiaciones de la serie M en la zona normal de trabajo únicamente suelen aparecer para los elementos más pesados.

Descripción de los Espectros Fluorescentes. La radiación fluorescente emitida por la muestra viaja hacia el detector; en el caso de que sea un semi conductor (de Si dopado con Li) los fotones fluorescentes que llegan a él causan ionizaciones y cada una de ellas es convertida a señal de voltaje con amplitud proporcional a la energía incidente.

Se obtiene de esta manera un espectro como el que se muestra en la Figura 6 correspondiente a un análisis de piezas postales realizado por Sánchez, H. J., & Valentinuzzi, M. C. en este se observan picos correspondientes a las líneas de emisión características (K, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn; el pico de Ar corresponde a la absorción en el aire); el área bajo los picos representa el número de fotones fluorescentes que llegan al detector.

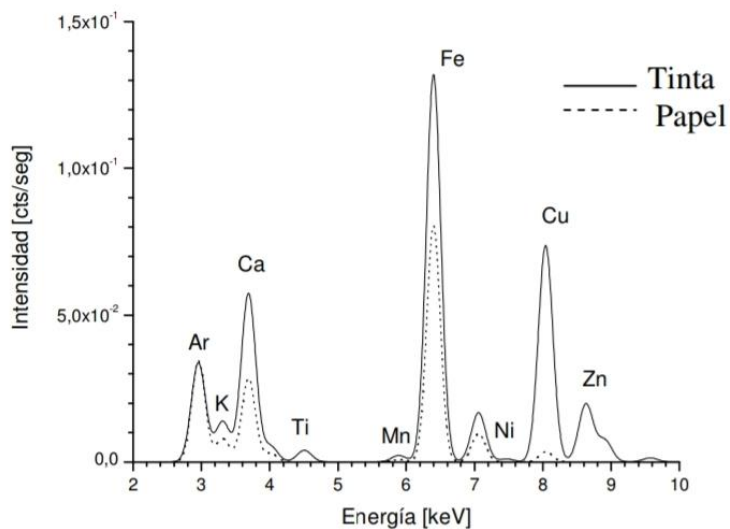


Figura 6. Espectro obtenido de un análisis de una pieza postal por fluorescencia de rayos-X. Tomado de Sánchez, H. J., & Valentinuzzi, M. C.

Se utilizan dispositivos electrónicos para mantener una relación lineal entre señal de voltaje y pulso de carga. Los datos espectrales están contaminados con ruido; para alcanzar una buena descripción cuantitativa es necesario entender toda la información contenida en el espectro y llevar a cabo métodos de procesamiento.

En los espectros hay dos contribuciones al ruido: en amplitud y en energía. La primera se debe a la estadística en el proceso de conteo causando fluctuaciones en los canales. La segunda hace que las líneas características presenten un ancho mayor al que deberían tener que es de entre 5 eV y 10 eV.

Si estas dos contribuciones no estuviesen, la evaluación de un espectro sería trivial, ya que consistiría en líneas características bien definidas sobre un fondo también definido. Si bien el ruido no puede eliminarse, puede reducirse: el ruido en amplitud puede ser menor adquiriendo el espectro por un período de tiempo mayor o con un haz primario más intenso; el ruido en energía puede disminuirse mediante un detector y un sistema electrónico de buena calidad. El espectro fluorescente brinda importante información acerca de la muestra, por lo tanto, es importante la adquisición de un buen espectro para luego llevar a cabo los procesos de evaluación.

A principios del siglo XX, los científicos empezaron a explotar fenómenos distintos de los usados en los métodos clásicos para resolver problemas analíticos. Por tanto, la medición de propiedades físicas del analito, tales como conductividad, potencial de electrodo, absorción de la luz o emisión de la luz, relación masa/carga y fluorescencia empezaron a usarse en el análisis cuantitativo.

El uso de la instrumentación es una parte atractiva y fascinante del análisis químico, es una herramienta útil en todas las áreas de la química y en otros campos de la ciencia pura y aplicada. Una de sus mayores aplicaciones es la determinación cualitativa y cuantitativa del contenido de alguna muestra, esto se logra generalmente midiendo alguna propiedad física o química de la materia con la ayuda de determinados instrumentos de medida.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

El principal objetivo del laboratorio central de aduanas es establecer la naturaleza, estado, origen y demás características de las mercancías de comercio exterior, así como determinar su clasificación arancelaria. Para lograr este objetivo es necesario utilizar los métodos instrumentales específicos para el tipo de muestra que se desea analizar debido a que con ciertas combinaciones de elementos o de compuestos, un método instrumental puede ser más selectivo que otro.

Las secciones XIII, XIV y XV de la ley de los Impuestos generales de importación y Exportación comprenden principalmente productos de contenido metálico, estos productos son analizados por el departamento de vía húmeda – vía seca del laboratorio central de aduanas. La espectrometría de emisión de plasma, la espectrometría de emisión óptica por arco y chispa y la fluorescencia de rayos X son técnicas ampliamente utilizadas para la determinación de distintas especies

metálicas, por lo que la aplicación de estas técnicas es de gran importancia para una correcta asignación de su clasificación arancelaria.

JUSTIFICACIÓN.

La clasificación arancelaria de mercancías en la Tarifa de la Ley de los Impuestos Generales de Importación y Exportación (TIGIE), es un acto del despacho aduanero de gran relevancia. Consiste, como lo indica su nombre, en clasificar correctamente las mercancías de acuerdo con sus principales características como descripción, uso, naturaleza, estado, composición química, entre otras, asignándoles así, una fracción arancelaria (González, 2015). La fracción arancelaria es la forma universal de identificación, esta nos puede ser de gran utilidad para conocer el arancel que debe pagar el producto al ingresar al extranjero, así como para conocer las regulaciones no arancelarias que impone México y el país con el que se desea intercambiar mercancía (López Facio Consultores S.C., 2017).

El laboratorio central de aduanas tiene como objetivo determinar la naturaleza, estado y composición química de productos, que, de acuerdo al Manual de operación aduanera, están catalogadas como “de difícil identificación” (del capítulo 8 al capítulo 9 de la Ley de los Impuestos Generales de Importación y Exportación), y que han mostrado alguna irregularidad dentro del reconocimiento aduanero. Para cumplir con este objetivo se requiere la aplicación y desarrollo de técnicas instrumentales que permitan conocer estas características de las mercancías.

Una de sus mayores aplicaciones de las técnicas instrumentales es la determinación cualitativa y cuantitativa del contenido de alguna muestra y esto se logra generalmente, midiendo las propiedades físicas de la materia con la ayuda de determinados instrumentos de medida (Valls y del Castillo, 2002). El conocer las ventajas y limitaciones de las técnicas instrumentales nos dará las herramientas necesarias para reconocer que método debe ser aplicado (o si es necesario desarrollar otro método más confiable) respecto al tipo de muestra.

Fundamentalmente el buen diseño comienza con la selección del método de medición de una propiedad. La selección deficiente de un principio físico sobre el cual va a diseñarse limitará la seguridad, sensibilidad y utilidad de un instrumento, del mismo modo que lo hace un componente deficiente (Strobel, 1989).

La selección correcta de un método analítico se basa en definir con claridad la naturaleza del problema, y podemos apoyarnos en responder a los siguientes puntos:

1. Saber que exactitud se requiere.
2. De cuanta muestra disponemos.
3. El intervalo de concentraciones en el que está el analito.
4. Cuáles son los componentes de la muestra que interfieren.
5. Conocer las propiedades físicas y químicas de la matriz de la muestra.
6. La cantidad de muestras que hay que analizar.

Para un correcto reconocimiento de las características de la mercancía, el laboratorio central de aduanas se encuentra dividido en distintos departamentos, esto con el fin de que cada muestra será analizada respecto a su naturaleza (orgánica, inorgánica, etc...). Por ejemplo, el departamento de vía húmeda – vía seca diario recibe muestras de mercancía (ya sea materia prima o producto terminado) de tipo mineral y otras, cuya principal composición son elementos metálicos, aunque no necesariamente están excluidos elementos de carácter metaloide o no metálico.

En el departamento se emplean 3 técnicas instrumentales que de acuerdo con distintos autores se ha evidenciado que son de gran utilidad para el análisis cuantitativo y cualitativo de muestras de origen metálico.

Una de estas técnicas es la fluorescencia de rayos X, “Esta técnica es una de las herramientas más potentes para la rápida determinación cuantitativa de todos los elementos, excepto los más ligeros” (Skoog, Holler & Crouch, 2008).

Otra de las técnicas que se manejan es la espectroscopia de emisión óptica con fuentes de plasma. En principio, se pueden identificar todos los elementos metálicos mediante este método, pero debido a las líneas de algunos elementos que se encuentran situadas en longitudes de onda menores a las implementadas dentro del equipo, se limita a la identificación de alrededor de 60 elementos, entre ellos se encuentran: Al, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sn, V y Zn. Las fuentes de plasma generan espectros ricos en líneas de emisión que son característicos para el análisis elemental tanto cualitativo como cuantitativo (Skoog, Holler & Crouch, 2008).

La última técnica que se emplea dentro del departamento es la espectroscopia de emisión con fuentes de arco y chispa. Las fuentes de arco son muy útiles para el análisis cualitativo y semicuantitativo de muestras de suelos, vegetales, rocas y minerales. La principal aplicación de la espectroscopia de emisión con fuente de chispa es en la identificación y análisis de metales y otros materiales conductores (Skoog, Holler & Crouch, 2008).

Tomando en cuenta el amplio uso que han demostrado estos tipos de métodos analíticos; aplicarlos de manera eficiente, desarrollar metodologías complementarias en caso de una muestra fuera de lo usual, así como implementar un correcto tratamiento de la muestra para evitar cualquier interferencia dentro del análisis, son de suma importancia para poder cumplir con el objetivo planteado en el laboratorio central.

OBJETIVOS.

General. Aplicar técnicas analíticas instrumentales para la clasificación arancelaria de mercancías de importación y de exportación.

Específicos.

- Aprender a manejar los equipos de las técnicas instrumentales ocupadas en el departamento de vía húmeda - vía seca del laboratorio central de aduanas.
- Cuantificar el contenido de muestras de mercancías de importación y exportación mediante el uso de espectroscopia de emisión óptica por plasma.
- Cuantificar el contenido de muestras de mercancías de importación y exportación mediante el uso de espectroscopia de emisión óptica con fuente de arco eléctrico.
- Cuantificar el contenido de muestras de mercancías de importación y exportación mediante el uso de fluorescencia de rayos X.
- Aplicar buenas prácticas de laboratorio para el tratamiento de las muestras.
- Apoyar en el proceso de infraestructura para el banco de muestras.
- Apoyar en la recopilación técnica bibliográfica.
- Apoyar en el desarrollo de metodologías alternas para el análisis de las muestras.

METODOLOGÍA.

Debido a que las muestras utilizadas son mercancías de importación y exportación estas se consideran información de uso sensible por lo que solo serán etiquetadas como muestra 1, muestra 2, etc...

Selección de las mercancías. El tipo de mercancía se destinó a cada técnica instrumental dependiendo de su naturaleza, tamaño y cantidad. En la tabla 1 se enlistan la técnica instrumental seleccionada para cada tipo de mercancía.

Espectroscopia de emisión óptica por fuente de plasma	Espectroscopia de emisión óptica por fuente de arco eléctrico	Fluorescencia de rayos-X
<ul style="list-style-type: none">• Vidrios (muestras 1 y 2)• Concentrados de metales preciosos (muestra 3)• Muestras líquidas (muestra 4)	<ul style="list-style-type: none">• Aceros de gran tamaño (muestras 5 y 6)	<ul style="list-style-type: none">• Pigmentos (muestra 7)• Metales "pequeños" (muestra 8)• Láminas (muestras 9 y 10)

Tabla 1. Enlistado de mercancías y la técnica instrumental seleccionada para su análisis.

Cuantificación de mercancías mediante espectroscopia de emisión óptica por fuente de plasma.

Preparación de la muestra. Para las muestras 1, 2 y 3 se procedió a extraer un aproximado de 1 g para después ser diluido en una solución de ácido clorhídrico y ácido nítrico (3:1), dicha solución se puso a ebullición durante 3 minutos, en seguida de ello se filtró y se recuperó añadiendo más solución de ácido clorhídrico con ácido nítrico y se puso en ebullición durante otros 3 minutos, después de ellos se dejó enfriar la solución y se aforo a 100 mL con agua destilada.

Condiciones del análisis. Se utilizó un equipo Thermo Scientific™ iCAP™ 7000 Plus Series ICP-OES, las especificaciones del análisis se muestran en la tabla 2.

Energía de plasma	1.4 kW
Gas acarreador	Argón
Velocidad de flujo de gas	0.7 L/m
Velocidad de bombeo	30 rpm

Tabla 2. Condiciones del análisis en el equipo Thermo Scientific™ iCAP™ 7000 Plus Series ICP-OES

Curva de calibración. Se prepararon 4 soluciones con concentración de 1, 5, 10 y 20 ppm a partir de una solución stock que contenía los iones a cuantificar cada uno en una concentración de 100 ppm.

Análisis de las muestras. Para evitar cualquier interferencia durante la ejecución se dejó en circulación el gas de purga durante 30 minutos, una vez transcurrido ese tiempo se programó el método ya preestablecido en el software del equipo según sea requerido; muestras 1 y 2: VIDRIOS, muestras 3 y 4: INORGÁNICOS.

Cuantificación de mercancías mediante espectroscopia de emisión óptica por fuente de arco eléctrico.

Calibración. Se utilizaron 3 estándares de distintas aleaciones de acero a los cuales se aplicaron 3 descargas.

Condiciones del análisis. Se ocupó equipo PMI-MASTER PRO OXFORD™ con especificaciones de análisis mostradas en la tabla 3.

Gas acarreador	Argón
Corriente del arco eléctrico	3 Amp
Presión	42 psi

Tabla 3. Condiciones del análisis en el equipo PMI-MASTER PRO OXFORD™

Análisis de las muestras. Se seleccionó el programa establecido en el equipo para aceros y se procedió a realizar 3 descargas directas a las muestras 5 y 6.

Cuantificación de mercancías mediante fluorescencia de rayos-X.

Condiciones del análisis. El estudio se realizó con un equipo Analizador Niton™ XL3t Ultra cuyas especificaciones se muestran en la tabla 4.

Tubo de rayos X	Ánodo de plata
Corriente	Max. 50 kV, 200 μ A
Detector	Deriva de silicio (SDD) de 45 mm ²

Tabla 4. Condiciones del análisis en el equipo Analizador Niton™ XL3t Ultra

Calibración. Para la calibración del equipo se seleccionó la función programada de calibrado automático presente en el sistema.

Análisis de las muestras. Se procedió a analizar cada muestra dependiendo del tamaño y la forma; para las muestras 7 y 8 estas fueron introducidas dentro de la cámara del equipo, procurando que cubriera la mayor cantidad de área de salida del haz de luz, una vez colocada la muestra se le hizo incidir la energía durante 20 segundos. Con las muestras 9 y 10 se desmontó la pistola de rayos X de la cámara y fue colocada de tal manera que la salida del haz de luz quedara adyacente a la muestra en un ángulo de 90° para efectuar la radiación. Para mercancías que declaran contenido de Aluminio se les aplicó un disparo de 30 segundos.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los datos y espectros arrojados por los equipos no pueden ser expuestos en este reporte por los motivos mencionados antes en la sección de metodología.

Espectroscopia de emisión óptica por fuente de plasma.

El método de análisis demostró ser una técnica eficaz para la cuantificación simultánea de distintos elementos metálicos, la curva de calibración arrojó una linealidad aceptable para todos los elementos presentes en el análisis. Esto resulta muy relevante para el laboratorio ya que para la clasificación de una muestra en variadas ocasiones se requiere saber la cantidad presente de más de un elemento y esta técnica al permitir cuantificar varios elementos de manera simultánea resulta de gran utilidad.

Las muestras 1 y 2 con base a la cuantificación elemental que presentaron fueron clasificadas dentro de la sección XIII de la ley de los impuestos generales de importación y exportación: Manufacturas de piedra, yeso fraguable, cemento, amianto (asbesto), mica o materias análogas; productos cerámicos; vidrio y sus manufacturas; Capítulo 70 vidrio y sus manufacturas.

La muestra 3 fue clasificada dentro de la sección V Productos minerales; Capítulo 26 Minerales metalíferos, escorias y cenizas

Para las muestras 1, 2 y 3 al ser vidrios y suelos la forma sólida debe transformarse en fase líquida. Este proceso llamado digestión es necesario para el análisis espectroscópico. El principio es la liberación de metales de la matriz

sólida a la solución ácida durante el proceso de extracción (GÜVEN & AKINCI, 2011). El uso de una digestión ácida como previo tratamiento de muestra demostró ser eficaz para el análisis, esto concuerda con distintos estudios (Balaram & Gnaneshwar Rao, 2003) donde la realización de una digestión ácida presentó resultados aceptables para la cuantificación de las muestras. Este tipo de sistema "abierto" utilizado para la digestión es el convencional para extraer los elementos del material sólido (GÜVEN & AKINCI, 2011).

A pesar de que los resultados obtenidos en el análisis fueron los esperados, la extracción por medio de digestión ácida (junto con otros sistemas convencionales) son a menudo la etapa del análisis que requiere más tiempo. Estos métodos son laboriosos y tediosos, y a menudo tienen un alto potencial de contaminación (Melaku, Dams, & Moens, 2005). Así mismo las pérdidas de la muestra pueden ocurrir debido a la adsorción en las paredes del recipiente, la volatilización y la coextracción (Twyman, 2005). Cambios en la metodología implementada pueden ser requeridos en el laboratorio para evitar algún futuro inconveniente al momento de realizar el análisis cuantitativo, se sugiere que uno de estos cambios sea hacer una modificación de concentraciones de los ácidos utilizados, se debe prestar especial atención al tipo de tratamiento con ácido, ya que determinados ácidos pueden oxidar o no la muestra y pueden ser incompatibles con ciertos elementos (Twyman, 2005) por lo que no resulta factible seguir utilizando la misma mezcla de ácidos para todas las mercancías que requieran esta técnica. Otro cambio que se sugiere para la metodología es el poder implementar un sistema de digestión mediante microondas, en un estudio realizado por Melaku y colaboradores se comparó la implementación de una digestión ácida convencional con agua regia contra un sistema de digestión de microondas, los resultados mostraron que un sistema mediante microondas provoca mayor sensibilidad al momento de cuantificar las muestras mejorando los límites de detección de estas, también en el estudio enfatizan las muchas ventajas que conlleva este sistema como: reducción de contaminación, mayor velocidad del método y mayor seguridad. Teniendo en cuenta que la adquisición de un sistema de digestión de microondas podría no ser tan factible para el laboratorio se podría optar por un método de calentamiento mediante sonicación, este método fue utilizado en un estudio realizado por Veeramachaneni y colaboradores y no reportaron inconvenientes para obtener resultados favorables.

Los espectros obtenidos presentaron gran estabilidad, bajo ruido y poca radiación de fondo, siendo esto evidencia de la calidad de los resultados justo como menciona Skoog, et al.

El departamento recibe únicamente mercancías de carácter inorgánico sin embargo como mencionan Sosa y Torres esta técnica también es utilizada para el análisis de tejidos de animales, plantas, derivados del petróleo, entre otros aplicando distintos tratamientos que debe tener la muestra para poder ser analizada por medio de este método, teniendo así que el departamento puede ser de apoyo para analizar mercancías destinadas a otros departamentos desarrollando las técnicas necesarias para ello.

Espectroscopia de emisión óptica por fuente de arco eléctrico.

El análisis elemental de las muestras 5 y 6 los clasifica como “Aceros inoxidables” estos comprendidos en la sección XV de la ley de los impuestos generales de importación y exportación: Metales comunes y manufacturas de estos metales; Capítulo 72 Fundición, hierro y acero.

Esta técnica se ha mantenido de uso exclusivo dentro del laboratorio para el análisis de mercancías de acero, como menciona Skoog et al “Actualmente este tipo de métodos se restringen al análisis elemental de sólidos ya que muestras gaseosas y líquidas se manejan mejor con otros métodos”, también Zhou, et al menciona es el método preferido para el análisis de trazas de metales para determinar la composición química de muestras metálicas, así como se han dedicado bastantes artículos sobre esta técnica al análisis de muestras de acero.

Se han logrado algunos avances mediante la integración de equipos de análisis en los procesos de producción y el análisis de las inclusiones, incluidas las microimpurezas y los macrocomponentes (Zhou, Zhou, Hou, & Luo, 2005). Este proceso se utiliza ampliamente en las industrias de fabricación de metales, incluidos los productores primarios, las fundiciones, las fundiciones y la fabricación. Debido a su tiempo de análisis rápido y su precisión inherente, los sistemas de espectroscopía de emisión óptica de chispa de arco son más efectivos para controlar el procesamiento de aleaciones.

Como ya ha sido reportado en distintas bibliografías la principal aplicación de la espectroscopia de emisión con fuente de chispa es en la identificación y análisis de metales y otros materiales conductores por lo que los espectros de los elementos y la cuantificación de éstos son resultados confiables.

Teniendo todo lo anteriormente mencionado en cuenta resulta evidente el uso exclusivo de esta técnica para el análisis de aceros ya que la mercancía se encuentra disponible para su cuantificación sin alguna especie de tratamiento, concordando con lo publicado por Zhou y colaboradores donde menciona que una de las mayores ventajas de este método es la capacidad de muestreo sólido, de igual manera Skoog menciona que en el caso de muestras metálicas no es relevante la forma de la muestra; lo que realmente importa es evitar la contaminación de la superficie durante su preparación, y, aunque en algunos casos el método puede ser aplicado para otro tipo de muestras, para poder llevar esto a cabo es necesario un paso de preparación, ya sea digestión ácida o un procedimiento de fusión, esto ya no resultaría viable para el laboratorio ya que el requerimiento de un pre tratamiento consume tiempo que puede ser muy valioso y para ello se prefiere otro tipo de técnica como la emisión óptica por fuente de plasma anteriormente discutida.

A pesar de la clara eficiencia que ha tenido la técnica dentro del laboratorio es necesario hacer énfasis en que el método ha quedado relegado dentro del área de investigación donde nuevas formas de generar emisión óptica en muestras están siendo mayormente exploradas, aunque incluso con el surgimiento de estas nuevas metodologías, la emisión óptica con fuente de arco eléctrico aporta los datos necesarios para realizar un comparativo y poder concluir si esas

nuevas fuentes de emisión realmente resultan más útiles, por ejemplo, en un estudio realizado por Gudmundsson, S y colaboradores implementaron una de estas nuevas técnicas llamada espectroscopia de ruptura inducida por láser y dentro de su investigación las mediciones de estándares fueron realizadas con espectroscopia por emisión de arco eléctrico.

Fluorescencia de rayos-X.

La muestra 7 fue clasificada dentro de la sección VI Productos de las industrias químicas o de las industrias conexas; Capítulo 32 Extractos curtientes o tintóreos; taninos y sus derivados; pigmentos y demás materias colorantes; pinturas y barnices; mástiques; tintas.

El análisis elemental de la muestra 8 la clasifica como aleación de níquel dentro del capítulo 75 Níquel y sus manufacturas comprendido en la sección XV Metales comunes y manufacturas de estos metales.

Los resultados obtenidos de las muestras 9 y 10 las clasifican en el Capítulo 72 Fundición, hierro y acero de la sección XV Metales comunes y manufacturas de estos metales.

Esta técnica es la más utilizada dentro del laboratorio de vía húmeda - vía seca debido a sus múltiples ventajas; puede ser aplicada de modo no destructivo e in situ, usando instrumentos portátiles (como "Analizador Niton™ XL3t Ultra") justo como mencionan Cuevas, A. et al. añadiendo que el tiempo de análisis es bastante corto lo que permite un procesamiento de mercancías más eficiente dentro del laboratorio, esto termina siendo de mucha utilidad debido a que gran parte de las mercancías eran catalogadas de carácter urgente por lo que no podía existir algún tipo de retraso para determinar su clasificación. Como ya se ha reportado antes no se encontraron efectos de la matriz en el análisis de las muestras reafirmando que no es necesario aplicar algún tipo de tratamiento previo, así mismo también se puede reafirmar que la técnica es ideal para realizar la cuantificación de los componentes presentes en productos como metales, aleaciones, vidrios, cementos, minerales (Sitko & Zawisza, 2012).

El rendimiento de la fluorescencia de rayos X generalmente decrece conforme se ve reducido el número atómico (Declercq, et al, 2019). El análisis de muestras donde su composición presenta elementos ligeros aún mantiene dificultades para declarar un método eficaz, en estudios realizados por Godinho S. Y por Teixeira M. presentaron inconvenientes al cuantificar cantidades de Si, Ca, P y Aluminio. "Esta técnica es una de las herramientas más potentes para la rápida determinación cuantitativa de todos los elementos, excepto los más ligeros" (Skoog, Holler & Crouch, 2008, p. 324). Por lo que para evitar cometer un error o se presentara algún problema al cuantificar mercancías que declararan contenido de Aluminio se optó por añadir 10 segundos más al tiempo de análisis convencional.

Este fenómeno se debe a que, para los elementos ligeros, la cantidad limitada de energía capturada dentro de los rayos X emitidos se absorbe fácilmente en la matriz o el aire del ambiente. El detector no recibe suficiente energía para

distinguir concentraciones significativas de un determinado elemento. Además, la dispersión de fondo tiende a dominar los picos de baja energía de los elementos ligeros, haciéndolos apenas reconocibles en un espectro.

Existen metodologías para lograr corregir esta problemática al momento del análisis como por ejemplo tratar de reducir el tamaño de partícula de la muestra, Sapkota y colaboradores utilizaron esta alternativa teniendo resultados favorables, otra opción es prolongar el tiempo de incidencia de rayos X sobre las muestras así se asegura que la matriz o el ambiente no capturan la energía permitiendo que los elementos ligeros puedan emitir de regreso suficiente energía para que el detector pueda hacer la lectura. El problema con estas modificaciones en la metodología es que en el primer caso ya deja de ser una técnica donde la muestra no requiera un tratamiento previo y por lo tanto se vuelve una técnica destructiva, en el segundo caso aumentar tiempo al análisis también se vuelve una problemática para el laboratorio ya que la velocidad en el análisis de muestras es algo sumamente relevante, por ello en caso de que la mercancía en su composición elemental presente varios elementos ligeros o alguno de estos sea importante para su correcta clasificación se prefiere otra técnica para su cuantificación.

CONCLUSIÓN.

Se lograron implementar las técnicas instrumentales utilizadas en el departamento de vía húmeda - vía seca del laboratorio central de aduanas para la clasificación arancelaria de mercancías de importación y exportación, por lo que demostraron ser los métodos óptimos para analizar los distintos tipos de mercancías que llegan en dicha área.

REFERENCIAS.

- Agilent Technologies. (14 de Marzo de 2016). Fundamentos de Espectroscopia Atómica: Hardware .
- Amador, J. (2010). *Espectrometría óptica atómica*. Temas de Ciencia y Tecnología.
- Babos, D., Costa, V., Sperança, M. & Pereira-Filho, E. (2018). Direct determination of calcium and phosphorus in mineral supplements for cattle by wavelength dispersive X-ray fluorescence (WD-XRF). *Microchemical Journal*, 137, 272-276.
- Balaram, V., & Gnaneshwar Rao, T. (2003). Rapid Determination of REEs and Other Trace Elements in Geological Samples by Microwave Acid Digestion and ICP-MS. *Atomic Spectroscopy*, 206-212.
- Brückner, J., Dreibus, G., Rieder, R., & Wänke, H. (2003), Refined data of Alpha Proton X-ray Spectrometer analyses of soils and rocks at the Mars Pathfinder site: Implications for surface chemistry, *J. Geophys. Res.*, 108, 8094.

- Declercq, Y., Delbecque, N., De Grave, J., De Smedt, P., Finke, P., Mouazen, A., . . . Verdoodt, A. (2019). A Comprehensive Study of Three Different Portable XRF Scanners to Assess the Soil Geochemistry of An Extensive Sample Dataset. *Remote sensing*.
- González, R. (2015). La importancia de la clasificación arancelaria. *Trade Law & Custom Magazine México*. Recuperado el 26 de febrero de 2020, de <https://www.tlcmagazinemexico.com.mx/single-post/2017/03/24/La-importancia-de-la-clasificaci%C3%B3n-arancelaria>
- GÜVEN, D., & AKINCI, G. (2011). Comparison of Acid Digestion Techniques To Determine Heavy Metals In Sediment And Soil Samples. *Gazi University Journal of Science*, 29-34.
- Lemiere, B. (2018). A Review of pXRF (Field Portable X-ray Fluorescence) Applications for Applied Geochemistry. *Journal of Geochemical Exploration*.
- LEY ADUANERA. Diario Oficial de la Federación, Ciudad de México, México, 25 de junio de 2018.
- LEY DE LOS IMPUESTOS GENERALES DE IMPORTACIÓN Y DE EXPORTACIÓN. Diario Oficial de la Federación, Ciudad de México, México, 18 de junio de 2007.
- LEY DEL SERVICIO DE ADMINISTRACIÓN TRIBUTARIA. Diario Oficial de la Federación, Ciudad de México, México, 4 de diciembre de 2018.
- López Facio Consultores S.C. (2017). La importancia de la clasificación arancelaria de tu producto. LOFAC comercio exterior. Recuperado el 26 de febrero de 2020, de <http://lofac.com.mx/la-importancia-de-la-clasificacion-arancelaria-de-tu-producto/>
- Machado, R., Andrade, D., Babos, D., Castro, J., Costa, V., Speranca, M., . . . Pereira-Filho, E. (2019). Solid sampling: advantages and challenges for chemical element determination—a critical review . *Royal Society of Chemistry*, 54-77.
- Melaku, S., Dams, R., & Moens, L. (2005). Determination of trace elements in agricultural soil samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry: Microwave acid digestion versus aqua regia extraction. *Analytica Chimica Acta*, 117-123.
- Potts, P. (1992). Arc and spark source optical emission spectrometry. En P. Potts, *A Handbook of SILICATE ROCK ANALYSIS* (págs. 198-212). Blackie & Son Ltd.
- Sanchez, I., De Luxan, P., & Frias, M. (1986). La espectrometría de emisión con fuente de plasma de acoplamiento inductivo. *Materiales de construccion*.
- Sánchez, H. J., & Valentinuzzi, M. C. (2006). Authentication of postal pieces by spatially resolved x-ray fluorescence analysis. *X-Ray Spectrometry*, 35(6), 379–382.
- Servicio de administración tributaria. (2012). Manual de operación aduanera.
- Sitko, R. & Zawisza, B. (2012). Quantification in X-Ray Fluorescence Spectrometry. *InTech*.

- Skoog, D., Holler, F. y Crouch, S. (2008). Principios de análisis instrumental. Ciudad de México: Cengage learning.
- Sosa, Z. y Torres, M. (S.f). Análisis instrumental avanzado. Universidad de las Palmas de Gran Canaria. Recuperado de http://www2.ulpgc.es/hege/almacen/download/27/27865/tema3emisio_natomica.pdf
- Strobel, H. (1989). Instrumentación química. Ciudad de México: Limusa
- Twyman, R. (2005). Wet Digestion. *Elsevier*, 146-153.
- Valentinuzzi, M. (Marzo de 2008). Analisis por Fluorescencia de Rayos-X: Implementacion de Guias de Haces en Reflexion Total. Córdoba : FaMAF-UNC.
- Valls, O. y del Castillo, B. (2002). Capítulo 1 Concepto, interés y clasificación de las técnicas instrumentales. En Técnicas instrumentales en farmacia y ciencias de la salud (pp. 1-8). Ciudad de México, México: Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Xochimilco.
- Veeramachaneni, M., & Jayavarapu, K. (2013). Development and validation of new ICP-OES Analytical Technique to quantify the contents of Copper, Magnesium & Zinc in "Escitalopram Oxalate". *Journal of Advanced Pharmacy Education & Research* , 516- 523.
- Young, K., Evans, C., Hodges, K., Bleacher, J. & Graff, T. (2016). A review of the handheld X-ray fluorescence spectrometer as a tool for field geologic investigations on Earth and in planetary surface exploration. *Applied Geochemistry*, 72, 77-87.
- Zhou, Z., Zhou, K., Hou, X., & Luo, H. (2005). Arc/Spark Optical Emission Spectrometry: Principles, Instrumentation, and Recent Applications. *Applied Spectroscopy Reviews*, 165-185.