



INSTITUTO SUPERIOR MINERO METALÚRGICO DE MOA  
"DR. ANTONIO NÚÑEZ JIMÉNEZ"  
FACULTAD METALURGIA – ELECTROMECÁNICA  
CARRERA DE METALURGIA

*Parámetros de calidad del método  
de análisis del aluminio, cromo,  
silicio y magnesio en mineral  
laterítico por la técnica de  
espectrofotometría de emisión por  
plasma inductivamente acoplada*

---

Trabajo de Diploma en Opción al Título de Ingeniero Metalúrgico

**Marilín Rodríguez López**

[Moa, 2012]



INSTITUTO SUPERIOR MINERO METALÚRGICO DE MOA  
"DR. ANTONIO NÚÑEZ JIMÉNEZ"  
FACULTAD METALURGIA – ELECTROMECAÁNICA  
CARRERA DE METALURGIA

*Parámetros de calidad del método de análisis del aluminio, cromo, silicio y magnesio en mineral laterítico por la técnica de espectrofotometría de emisión por plasma inductivamente acoplada*

---

Trabajo de Diploma en Opción al Título de Ingeniero Metalúrgico

**Autora: Marilín Rodríguez López**

**Tutores: Lic. Neicis Capote Flores, Msc.  
Ing. Mercedes Sosa Martínez, Dr. C**

[Moa, 2012]



## DEDICATORIA

A mis padres y hermanos, por su apoyo y confianza.

A mi hija y sobrinos que han sido mi inspiración y me han apoyado siempre.

A mis familiares y amigos por su apoyo sobre todo en la recta final.

A la Revolución Cubana, por las posibilidades que me han ofrecido de realizarme como mujer, madre y profesional



## PENSAMIENTO

*“Todos poseemos más poderes de los que hemos soñado tener. Podemos hacer cosas que nunca imaginamos llegar a realizar. No existen limitaciones excepto las que tenemos en nuestras mentes que nos impiden hacerla. No piense que usted no puede. Piense que sí puede”.*

***Darwin Kingsley***



## **AGRADECIMIENTOS**

A la Msc Evangelina García Peña, por su apoyo, colaboración y ayuda incondicional para cumplir con esta tarea.

Al Dr c Alberto Hernández Flores por su empeño en mi formación profesional.

A la compañera Raquel Rodríguez por su empeño para que matriculara en la especialidad de Metalurgia.

A los Drs Mercedes Sosa Martínez y Amaury Palacios Rodríguez por su asesoría científica y disposición desinteresada para ofrecerme ayuda.

A la Msc Neicis Capote Flores, por su, colaboración y para cumplir con esta tarea.

A Alicia Lamorú Urgellés y Abel Pérez Cardoza, mis amigos, por apoyarme en estos seis años y sobre todo en la recta final, momento para mi más difícil de la carrera.

A mis compañeros de aula que me apoyaron en estos seis años y sobre todo en la recta final

A todos mis compañeros de la Unidad de Proyecto Laboratorio Analítico del Centro de Investigaciones del Níquel que de un modo u otro contribuyeron con el desarrollo de este trabajo.

Y a todas aquellas personas que de una forma u otra, no hayan sido mencionadas aquí porque mi memoria no alcanza a recordar, a todos muchas gracias.

Gracias



## RESUMEN

En el trabajo se determinó la precisión expresada como repetibilidad; la exactitud o veracidad (sesgo) y los valores de incertidumbre para el procedimiento analítico determinación de los elementos aluminio, cromo, silicio y magnesio en el mineral laterítico mediante la técnica de espectrometría de emisión por plasma inductivamente acoplado. Para ello se realizó un estudio de repetibilidad, de reproducibilidad entre analistas, análisis de recobrado en el laboratorio del centro de Investigaciones del Níquel además de pruebas intra laboratorio con la Empresa "Comandante Pedro Soto Alba" se utilizaron muestras patrones certificadas según norma ISO/IEC 17025: 2006 y soluciones estándar para enriquecer el patrón para así cubrir los rangos más comunes o frecuentes de concentraciones de los elementos objeto de estudio. Se utilizó el método de descomposición de acuerdo al método de ensayo normado en el procedimiento técnico UPL-PT-I-07 Minerales sólidos y otros. La medición se realizó en un espectrómetro de emisión por plasma inductivamente acoplado empleando soluciones de calibración con simulación de las matrices y una correcta dilución de la muestra.

En el trabajo se pudo demostrar una adecuada precisión que varía de manera proporcional a los valores de concentración de cada elemento en particular, la exactitud determinada demuestra que el método estudiado no manifiesta presencia de errores sistemáticos y se evidenció los valores de incertidumbre asociado a cada resultado analítico.



## ABSTRACT

In the work the precision was determined expressed as repetibilidad; the accuracy or truthfulness (I slant) and the values of uncertainty for the procedure analytic determination of the elements aluminum, chromium, silicon and magnesium in the mineral laterítico by means of the technique of emission espectrometría for plasm inductively coupled. For he/she was carried out it a repetibilidad study, of reproducibilidad among analysts, analysis of having recovered in the laboratory of the center of Investigations of the Nickel besides tests intra laboratory with the Company "Major Pedro Grove Alba" samples patterns were used certified according to norm ISO/IEC 17025: 2006 and solutions standard to enrich the pattern stop this way to cover the most common or frequent ranges in concentrations of the elements study object. The method of decomposition was used according to the method of rehearsal normado in the technical procedure UPL-PT-I-07 solid Minerals and others. The mensuration was carried out inductively in an emission spectrometer for plasm coupled using calibration solutions with simulation of the wombs and a correct dilution of the sample.

In the work it could demonstrate himself an appropriate precision that varies in particular from a proportional way to the values of concentration of each element, the certain accuracy it demonstrates that the studied method doesn't manifest presence of systematic errors and it was evidenced the values of uncertainty associated to each analytic result.



Índice	Pág.
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO</b>	<b>6</b>
1.1. Antecedentes y bibliografías.	7
1.2. Generalidades de la espectrometría de emisión con plasma inductivamente acoplado.	9
1.2.1. El plasma	9
1.2.2. Selección de la línea	10
1.2.3. Selección de la línea de trabajo	11
1.2.4. Calibración directa: Selección de los estándares	11
1.2.5. Preparación de muestras para ser analizadas	11
1.2.6. Límite de detección	12
1.3. Aspectos relacionados con los métodos químicos de digestión de minerales	12
1.4. Descripción del proceso general de preparación de las muestras, ensayo y determinación de los diferentes elementos químicos en el mineral laterítico en el laboratorio del Centro de Investigaciones del Níquel “Capitán Alberto Fernández Montes de Oca”.	13
1.5. Generalidades sobre la precisión y la exactitud	14
1.6. Generalidades acerca de la estimación de la incertidumbre	17
1.6.1. Estimación de la incertidumbre de la medición	18
1.6.2. Procedimiento recomendado para la estimación del intervalo de incertidumbre de la medición basado en la desviación típica de reproducibilidad interna.	19
1.6.3. Recomendación sobre la estimación de la incertidumbre basada en repetibilidad	20
<b>CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS</b>	<b>23</b>
2.1. Muestras utilizadas para realizar los ensayos	23
2.2. Metodología empleada para la descomposición de la muestra	24
2.3. Descripción de los equipos	25
2.4. Reactivos y materiales	26



2.5. Características o parámetros que se evaluaron durante el estudio.de desempeño del método de análisis de los elementos aluminio, cromo, silicio y magnesio en mineral laterítico por espectrometría de emisión por plasma inductivamente acoplado	26
2.5.1. Parámetros que se evaluaron	28
2.5.2. Determinación de la precisión	28
2.5.3. Veracidad o exactitud. (Sesgo)	28
2.5.4. Determinación de la incertidumbre.	29
2.5.5. Técnicas estadísticas aplicadas	30
<b>CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>33</b>
3.1. Resultados de los experimentos	33
3.1.1. Resultados de la precisión expresada como repetibilidad	34
3.1.2. Resultados de la evaluación de la veracidad	43
3.1.3. Resultados de la evaluación de la incertidumbre	52
3.1.4. Resultados del análisis del comportamiento de los límites de repetibilidad determinados en las muestras estudiadas bajo condiciones de lectura en la empresa "Comandante: Pedro Soto Alba"	53
3.2. Valoración socio- económica	57
3.2.1. Impacto social	57
3.2.2. Impacto económico	57
3.3. Análisis costo- beneficio.	57
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>59</b>
<b>RECOMENDACIONES</b>	<b>60</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>61</b>



## INTRODUCCIÓN

Cuba posee una de las mayores reservas de minerales oxidados de níquel y cobalto, conocidas por lateritas, estos yacimientos se encuentran ubicados en la parte norte de la zona oriental. La reserva de mineral laterítico está estructurada en tres capas fundamentales: Escombro o parte desechable, mena limonítica y la mena serpentínica.

Según (Rojas Purón 1995). Laterita; se define como suelo rojo residual que se desarrolla en regiones húmedas tropicales y subtropicales con buen drenaje. La Sílice y el Magnesio son lixiviados y contienen concentraciones, particularmente, de Hidróxidos de Hierro y Aluminio. Puede representar una mena de Hierro, Aluminio, Manganeso o Níquel.

Estos recursos han sido la base para el desarrollo de una prominente industria extractiva especializada en la recuperación de los valores de níquel y cobalto presentes en estos minerales. Desde el comienzo de la explotación de estas reservas minerales, se han utilizado para su procesamiento dos tecnologías, ambas por primera vez en el mundo: la carbonato amoniacal (Nicaro y Punta Gorda); en 1943 se puso en marcha la Planta de Níquel de la Bahía de Levisa, Nicaro y en 1985 se inauguró una nueva planta sobre la base del yacimiento Punta Gorda, aplicando también la tecnología Caron. En 1958 se terminó la construcción de otra planta en la bahía de Moa con la tecnología de lixiviación ácida, la cual se puso en marcha en 1961. Las plantas actualmente en funcionamiento explotan las dos menas (serpentinicas y limonitas); para la producción de óxidos y sulfuros de níquel y cobalto.



Para la industria, el control y la certificación de los productos que constituyen materia prima requieren de métodos de muy alta precisión y excelente exactitud. Es por eso que existe una creciente inquietud acerca de la forma de realizar las determinaciones analíticas, lo que implica cada vez mayores esfuerzos a fin no solo de realizarlas correctamente, sino que se pueda demostrar que los resultados obtenidos son confiables.

En los laboratorios el mineral laterítico que constituye la materia prima de estas industrias es analizada para la determinación de impurezas por diferentes métodos; por la técnica de espectroscopia de absorción atómica, colorimetría y en equipos basados en la emisión por plasma inductivamente acoplado.

La determinación de la precisión y el cálculo de la incertidumbre del análisis, determinación de las impurezas de aluminio, cromo, silicio y magnesio en mineral laterítico, constituye un requisito técnico imprescindible para el laboratorio de análisis del Centro de Investigaciones del Níquel que aspira a demostrar su competencia técnica según la norma ISO/IEC 17025:2006, también puede ser de interés para los laboratorios que, aunque dentro de sus objetivos a mediano plazo, no esté la acreditación, necesiten proporcionar un alto grado de confianza y seguridad en el método analítico y en la calidad de los resultados y tener un conocimiento profundo de sus características de comportamiento.

La precisión es la medida de cuán cerca o dispersos están los resultados unos de otros, y se expresa normalmente como la desviación de estándar o desviación estándar relativa (también denominada coeficiente de variación).

La exactitud es la proximidad al valor verdadero de los resultados de ensayo obtenidos con el método. En otras palabras, es una medida de la veracidad del método analítico. La exactitud debe establecerse en todo el intervalo especificado para el método analítico.

Por otra parte la incertidumbre de medición es parte de la expresión del resultado corregido de una medición que define el rango de valores en el cual se estima que se encuentra el valor verdadero o, si procede, el valor verdadero aceptado. En



algunos casos un resultado no tiene sentido si no está acompañado de su incertidumbre.

Toda medición tiene una incertidumbre asociada resultante de errores aleatorios y sistemáticos.

Para estimar la incertidumbre de medición es necesario conocer la variabilidad que ocurre cuando se realizan mediciones repetidas (precisión) y el grado de desviación de la medición con respecto al valor aceptado (exactitud).

La adquisición de nuevos equipos basados en la espectrometría de emisión por plasma inductivamente acoplado para el análisis multi elemental de diferentes tipos de muestras en los laboratorios de la industria cubana del níquel genera la necesidad de adecuar los métodos existentes de absorción atómica, volumetría o colorimetría a las condiciones de la técnica de espectrofotometría de emisión por plasma inductivamente acoplado, la cual supera en muchos aspectos los métodos anteriores, por lo que se debe:

- Demostrar que sus métodos de análisis son los adecuados.
- Determinar las características de desempeño de estos métodos.
- Estimar la incertidumbre para cada analito, según la NC-ISO 17025 del 2006.

### **Situación Problémica**

Necesidad de profundizar en los parámetros de desempeño de la técnica de espectrofotometría de emisión por plasma inductivamente acoplado para determinar los elementos aluminio, cromo silicio y magnesio en minerales lateríticos.



### **Problema Científico**

No contar en el laboratorio del Centro de Investigaciones del Níquel con los criterios cuantitativos de exactitud, precisión y el cálculo de la incertidumbre del método de análisis determinación de los elementos aluminio, cromo, silicio y magnesio en el mineral laterítico por espectrofotometría de emisión por plasma inductivamente acoplado que demuestren que el mismo cumple con los requisitos técnicos necesarios para ser aplicado.

### **Campo de acción**

La determinación de la precisión, exactitud y el cálculo de la incertidumbre de los elementos aluminio, cromo, silicio y magnesio del mineral laterítico en el laboratorio del Centro de Investigaciones del Níquel por la técnica de espectrometría de emisión por plasma inductivamente acoplado.

### **Objetivo general**

Determinar la precisión, exactitud y el cálculo de la incertidumbre para el procedimiento analítico, determinación de los elementos aluminio, cromo, silicio y magnesio en el mineral laterítico mediante la técnica de espectrometría de emisión por plasma inductivamente acoplado.

### **Hipótesis Científica**

Si se logra determinar la precisión, la exactitud y el cálculo de incertidumbre del método de análisis de espectrofotometría de emisión por plasma inductivamente acoplada, se garantizará la confiabilidad de los resultados analíticos en la determinación de los elementos aluminio, cromo, silicio y magnesio en minerales lateríticos.



## Objetivos Específicos

1. Realizar búsquedas bibliográficas para establecer el estado del arte.
2. Determinar la precisión y la exactitud intra laboratorio en los análisis de los elementos aluminio, cromo, silicio y magnesio de los minerales lateríticos por el método de espectrofotometría de emisión óptica por plasma inductivamente acoplada.
3. Determinar los valores de incertidumbre de las mediciones de los elementos aluminio, cromo, silicio y magnesio de los minerales lateríticos por espectrofotometría de emisión por plasma inductivamente acoplado.



## **CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO**

En los laboratorios que trabajan para las investigaciones tecnológicas, en el control de la producción específicamente en la industria minera, la necesidad de hacer balances metalúrgicos en los procesos, el control de procesos en plantas y la certificación de los productos finales; requieren de métodos de muy alta precisión y excelente exactitud. Requerimientos similares se tienen cuando se conducen investigaciones del laboratorio.

Ningún experimento en el que se mide una cierta magnitud es absolutamente preciso, es decir, que el resultado de la medida no coincide exactamente con el valor real de la magnitud. Si queremos utilizar el experimento para comprobar una teoría es necesario estimar la desviación del valor medido con respecto al valor real.

Para lograr esto es necesario la implementación de los procedimientos de certificación los cuales permiten a los laboratorios brindar información útil acerca de cualquier problema analítico, demostrar que sus métodos de análisis son los adecuados, se deben determinar las características de desempeño de ese procedimiento, y debe además estimarse la incertidumbre para cada analito. Actualmente, es cada vez más importante que los resultados brindados de una medición analítica se expresen con su respectiva incertidumbre, como establece la norma ISO 17025: 2006.

La norma ISO-17025: 2006 de "Requisitos generales relativos a la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración, pone especial énfasis en la necesidad de certificar los métodos de análisis, realizar el cálculo de la incertidumbre para demostrar la precisión de los mismos y usar los resultados obtenidos en el control de calidad.



El cálculo de incertidumbre en el proceso de un laboratorio y el uso de este resultado para elaborar un criterio de aceptación de los controles internos de calidad, ofrecen un nuevo método para el control de la calidad, en lugar de los límites de calidad usados actualmente.

En este sentido las ventajas del equipo de espectrofotometría de emisión por plasma inductivamente acoplado con respecto a otras técnicas en cuanto a productividad, sensibilidad y bajos límites de detección hacen de esta técnica una solución para muchos de estos problemas.

### **1.1. Antecedentes y bibliografías.**

Para disponer de elementos básicos que resultan esenciales para el desarrollo del trabajo se realizó búsqueda bibliográfica referente a:

- Información de trabajos relacionados con los métodos para determinar elementos con el uso de la técnica de espectrofotometría de emisión por plasma inductivamente acoplado.
- Trabajos sobre certificación donde se tuvo en cuenta la precisión y el cálculo de la incertidumbre en métodos de ensayos en acreditación, y experiencias de publicaciones sobre el tema que se han realizado en los últimos años.
- Métodos de análisis para la determinación de la precisión y el cálculo de incertidumbre de las impurezas aluminio, cromo, silicio y magnesio en minerales lateríticos.

La técnica de espectrofotometría de emisión por plasma inductivamente acoplado la utilizó Vargas, O, E (2007), para determinar cobalto, hierro, zinc y cobre, en productos finales (óxidos y sulfuros de níquel), realizó estudios de validación importantes para la certificación de estos productos. Evaluando el análisis de los límites de precisión y exactitud del método por las pruebas de recobrado. Presenta como inconveniente que no realiza estudio sobre el cálculo de la incertidumbre.



Bassas, P, R; *et al*, (2007), realizan un estudio sobre el desarrollo de un método y la validación preliminar para el análisis de la composición de cobalto, hierro, magnesio, silicio, cromo y calcio en la escoria del proceso de obtención de ferroníquel por el método de absorción atómica, en este trabajo solo se determinan aspectos relacionados con la calidad, no se realiza una certificación del método, aunque se empleó el cálculo de añadido- recobrado para las diferentes réplicas, en todos los casos se obtuvieron valores muy cercano a uno, se demuestra la ausencia de sesgo significativo y se demuestra que no existen errores sistemáticos en los análisis evaluados.

Terrero, SOFFÍ, O (2011), realizó un estudio para el desarrollo y validación de un método para la determinación de calcio, cadmio, plomo, aluminio, cromo y silicio por la técnica de espectrometría de emisión con plasma acoplado por inducción (ICP), en muestras de óxido de níquel sinterizado, elaboró un procedimiento analítico combinado con mezcla de ácido clorhídrico y peróxido de hidrógeno, estableció un "Método A. IMPUREZAS OXID-6" para los elementos cadmio, plomo, calcio, silicio, cromo y aluminio luego de su digestión ácida y el "Método B. OXID SINTER REFRACTARIOS" para la determinación de aluminio, cromo y silicio en los residuos fundidos. Determinó las líneas analíticas para cada elemento y los parámetros del plasma. Validó este procedimiento a través de los parámetros de precisión expresada como repetibilidad y precisiones intermedias, veracidad, rango de trabajo/ rango de medición, límite de detección, límite de cuantificación, robustez e incertidumbre. Determinó la incertidumbre expandida asociada a cada elemento estudiado y demostró experimentalmente que el método desarrollado para determinar estos elementos en el producto final óxido de níquel sinterizado es apropiado y proporciona un alto grado de confianza en la calidad de los resultados. Es un trabajo completo que aporta resultados, pero no se adecua al tema por ser una técnica aplicada para el óxido de níquel sinterizado y este se realiza para mineral laterítico que constituye materia prima para los procesos de obtención de productos como el níquel y el cobalto.



## **1.2. Generalidades de la espectrometría de emisión con plasma inductivamente acoplado.**

El método analítico que se ha empleado en la caracterización de contenido de los diferentes elementos para muestras de mineral laterítico, ha sido la colorimetría, entre los métodos clásicos instrumentales.

De forma gradual, este método ha sido desplazado mundialmente por otros como son la espectroscopía de absorción atómica que se considera como la técnica más universal y que mayor aplicación ha tenido a lo largo de la historia de la industria de extracción de níquel y cobalto en nuestra región y luego por el método de espectroscopía de emisión por plasma inductivamente acoplado. Acevedo, E *et al*, (1992).

La aplicación de la técnica de espectrofotometría de emisión por plasma acoplada por inducción ha cobrado interés debido a las ventajas en el desempeño analítico que se logra cuando se aplica correctamente, esta permite la ausencia relativa de efectos interferentes, se puede determinar por un barrido simultáneo o secuencial y con una excelente precisión y exactitud grandes grupos de elementos, y a un costo más reducido por análisis, rapidez y precisión, entregando un reporte analítico en solo minutos, a diferencia del proceso analítico de la absorción atómica que es muy laborioso. Segemar, (2008).

### **1.2.1. El plasma**

Según Cosnier, A. *et al* (2001), es un estado gaseoso de la materia que contiene esencialmente altas concentraciones de electrones libres e iones altamente cargados. Este es un medio muy efectivo para la volatilización y atomización de gotas líquidas. Cuando las gotas del aerosol entran en el área caliente del plasma son convertidas en partículas de sal. Esas partículas de sal son disociadas en moléculas individuales que subsecuentemente se dividen en átomos e iones. La mayoría de los elementos se ionizan muy eficientemente, mayor de 90%, por lo que prácticamente no existen moléculas ni átomos en el estado base en un plasma, donde la mayoría de la energía se transfiere a los átomos e iones provocando la excitación de sus electrones a estados de energía superiores.



Cuando esos átomos e iones excitados regresan a su estado base o niveles de energía inferiores emiten una radiación electromagnética en el rango ultravioleta-visible del espectro.

Cada elemento excitado emite a longitudes de onda específicas, es decir tiene un espectro de emisión típico. La intensidad de la radiación es proporcional a la concentración elemental.

Por todo lo anterior se conoce que la capacidad de determinación simultánea es alta, ya que la mayoría de los elementos pueden ser virtualmente excitados óptimamente bajo un único y mismo set de condiciones de operación. La excitación que conduce a la emisión de líneas no deseadas crea el problema de las interferencias espectrales y la necesidad de una selección cuidadosa de la línea y por tanto demanda de flexibilidad del espectrómetro dictado por el tipo de muestra en cada situación concreta. La mayor flexibilidad del espectrómetro es su capacidad multielemental en el análisis secuencial.

### **1.2.2. Selección de la línea**

La selección de longitudes de onda para la medición de la emisión de los analitos debe adecuarse a las concentraciones de los elementos que han de determinarse. Por defecto existen programas de trabajo con líneas propuestas en matrices ya estudiadas, si no existe se debe investigar lo mejor posible las líneas a usar en la literatura o con la investigación práctica. Las interferencias son desde luego dependientes de la resolución del instrumento de modo que es mejor establecer esta para cada tipo de instrumento. Para una matriz dada el estudio de posibles interferencias incluye un barrido de la vecindad de la línea o perfil donde se visualiza lo que realmente está sucediendo. Se hace para una solución mono elemental del elemento a analizar.

Dado que no se dispone de una línea universal para un elemento en cuestión no es necesario siempre seleccionar aquella longitud de onda para dar los límites de detección teóricos, sino que se trata de lograr el mejor compromiso entre límites de detección, estabilidad e interferencias en un problema analítico.



### **1.2.3. Selección de la línea de trabajo**

La selección de una línea se debe hacer siguiendo los siguientes criterios:

Se consta de dos tipos de líneas siendo mejor el uso de líneas atómicas porque son más estables a variaciones (temperatura, energía del generador, flujo de los gases) que las líneas iónicas. Pero las líneas iónicas generalmente son más sensibles. Según las matrices se aplicarán correcciones de interferencias y se optimizarán los parámetros operativos. Algunas interferencias pueden evitarse mediante dilución o simulación de las matrices. Para su selección se debe tener en cuenta la sensibilidad esperada y la ausencia de interferencias.

### **1.2.4. Calibración directa: Selección de los estándares**

Es un paso muy importante para un análisis exacto. La matriz o medio de calibración debe ser simulado lo más estrechamente posible a la muestra que se va a analizar. Esto incluye no solo a los elementos mayoritarios sino también al contenido de ácidos y trazas de productos orgánicos. Por otra parte el número de estándares hay que tener en cuenta que desde el punto de vista estadístico, se necesita un mínimo de cuatro estándares, pero cuando es posible se reagrupan en dos, los patrones serán válidos para múltiples elementos, con la misma concentración de ácidos que la solución de medición. Se obtendrá las concentraciones de elemento en la curva de calibración.

### **1.2.5. Preparación de muestras para ser analizadas**

Las muestras sólidas deben ser disueltas primero y mezcladas con agua. La técnica permite el análisis directo de muestras líquidas. La manipulación de solventes orgánicos es más difícil que los acuosos. Altos contenidos de sólidos en la solución pueden provocar obstrucciones en el nebulizador y en el conducto del gas portador de la antorcha.

Para líquidos se requiere de pocos mililitros de muestra para un análisis multielemental simultáneo y dependiendo del número de analitos mayor cantidad para un análisis secuencial.



### 1.2.6. Límite de detección

El límite de detección es una de las características evaluadas más fácilmente en el desempeño del espectrofotómetro de emisión por plasma inductivamente acoplado y depende del equipo (frecuencia, gases, antorcha), el nebulizador (neumático o ultrasónico), el espectrómetro (ancho de banda, conductancia óptica, detector de atmósfera en el paso óptico) y el tipo de muestra. Cosnier, A. *et al* (2001).

### 1.3. Aspectos relacionados con los métodos químicos de digestión de minerales

El conocimiento de la composición de las muestras para investigar determina su selección para la realización del trabajo (a niveles alto, medio y bajo).

La descomposición de las muestras por fusión es una técnica muy difundida y resulta la más apropiada cuando se trabaja con material complejo dado que la fusión en un cristal homogéneo, elimina los efectos de tamaño de partículas y mineralógico completamente.

El procedimiento de fusión consiste en fundir una mezcla de muestra y fundente a altas temperaturas (800 a 1200°C) de manera que el fundente se licue y la muestra se disuelva. Las condiciones de composición y las condiciones de enfriamiento deben ser tales que el producto terminado sea un cristal de una sola fase.

La fundición de la mezcla es usualmente realizada en crisoles de aleaciones de platino.

Los fundentes más usados son los llamados boratos: tetraborato de sodio y el carbonato de sodio. Una mezcla de estos fundentes es algunas veces más efectiva en el análisis de materiales refractarios con un procedimiento simple.

De forma general los métodos de fusión se aplican para lecturas directas para las técnicas de absorción atómica o espectrometría de emisión por plasma inductivamente acoplado; esta forma de preparar las muestras proporciona al analista el beneficio de la rapidez y la precisión analítica. UPL-PT-107. Versión 05.



#### **1.4. Descripción del proceso general de preparación de las muestras, ensayo y determinación de los diferentes elementos químicos en el mineral laterítico en el laboratorio del Centro de Investigaciones del Níquel “Capitán Alberto Fernández Montes de Oca”.**

En la Unidad de proyecto laboratorio del Centro de Investigaciones del Níquel se controla el mineral laterítico procedente de los diferentes frentes mineros mediante el análisis químico de aluminio, silicio, cromo y magnesio. El proceso general para cumplir con esta tarea se describe a continuación.

##### **Preparación de muestras**

Las muestras provenientes de los diferentes frentes mineros son recibidas en el cuarto de preparación de muestras donde son sometidas a un proceso de cuarteo, homogenización y secado antes de ser molidas, homogenizadas y cuarteadas nuevamente para obtener una muestra representativa y con la granulometría requerida para el posterior análisis químico.

##### **Entrega de muestra al grupo de supervisión y control**

Las muestras listas para realizar el análisis son entregadas al grupo de supervisión y control que es el encargado de organizarlas y registrarlas en el libro de entrada, les asigna una codificación interna en los registros de los servicios internos y externos, les coloca muestras réplicas, muestras patrones y/o muestras patrones de referencia para el control interno.

##### **Entrega de muestras al grupo de análisis químico**

El jefe de grupo de análisis químico recibe las muestras por parte del técnico del grupo de supervisión y control y se las entregan al técnico que se designe para la ejecución de los ensayos químicos.

##### **Análisis químico**

Las muestras son tratadas con mezcla de ácidos o con mezcla de fundentes para lixiviar los elementos metálicos presentes en la muestra sólida, llevarlos a solución para ser analizados en los equipos que detectan la concentración de los diferentes elementos metálicos y luego se realizan los cálculos de los resultados.



## **Entrega de los resultados al jefe de análisis químico**

Los resultados del análisis químico se entregan al jefe de grupo, quien revisa los cálculos y resultados y los entrega al técnico del grupo de supervisión y control.

## **Supervisión y control de los resultados**

El grupo de supervisión y control revisa el control de la precisión y exactitud de los resultados de los ensayos químicos, si los resultados son satisfactorios confecciona el informe de ensayos y este es entregado al cliente, una vez aprobado por el director del laboratorio y el especialista del grupo de supervisión y control, se interactúa con el cliente para conocer su aceptación al servicio; si los resultados no son satisfactorios interactúa con los jefes de los grupo de análisis químico para tomar acciones como: Revisión de los resultados, repetición de las lecturas de análisis instrumental, repetición del ensayo químico y se trasladaría la no conformidad al grupo de análisis en cuestión para buscar las causas de la no conformidad y la elaboración de un plan de acción con medidas correctivas y/o preventivas. UPL-M- Manual de calidad. Versión 05.

### **1.5. Generalidades sobre la precisión y la exactitud**

El término general exactitud se utiliza en la norma NC-TS-368, (2004) para referirse, conjuntamente, a la veracidad y a la precisión.

Existen diferentes factores (aparte de las variaciones entre especímenes supuestamente idénticos) que pueden contribuir a la variabilidad de los resultados de un método de medición, entre ellos pueden incluirse:

- a) los operadores;
- b) los equipos de medición utilizados;
- c) la calibración de los equipos de medición;
- d) el ambiente (temperatura, humedad, contaminación del aire);
- e) el intervalo de tiempo entre las mediciones.

La variabilidad existente entre mediciones realizadas por diferentes operadores y/o con diferentes equipos será, habitualmente, mayor que la variabilidad entre



mediciones realizadas en un corto intervalo de tiempo por un único operador, utilizando el mismo equipo de medida.

La precisión es el grado de concordancia entre resultados analíticos independientes obtenidos bajo condiciones específicas, es una característica importante en la evaluación de todos los métodos cuantitativos. Depende solamente de la distribución de los errores aleatorios, y no está asociada con el valor verdadero. Se expresa generalmente como la desviación típica del resultado analítico. Una baja precisión produce una elevada desviación típica.

Ningún experimento en el que se mide una cierta magnitud es absolutamente preciso, es decir, el resultado de la medida no coincide exactamente con el valor real de la magnitud. Si queremos utilizar el experimento para comprobar una teoría (o también para caracterizar un producto que va a ser comercializado) es necesario estimar la desviación del valor medido con respecto al valor real. La teoría de errores estudia como estimar esta desviación.

La necesidad de tener en cuenta la precisión deriva el hecho que al realizar diferentes ensayos sobre materiales presumiblemente idénticos y en determinadas circunstancias, no se obtienen, en general, idénticos resultados. Esto se atribuye a los inevitables errores aleatorios inherentes a todo proceso de medición, por no poder controlar completamente aquellos factores que influyen sobre el proceso de medición. Por ejemplo, la diferencia entre el resultado de un ensayo y algún valor especificado puede quedar incluida dentro del margen de los inevitables errores aleatorios, en cuyo caso no se detectará una desviación real respecto a dicho valor especificado. De la misma forma, al comparar resultados de ensayo de dos lotes de material no se aprecia una diferencia cualitativa entre ellos si la diferencia existente se atribuye a la variación inherente al proceso de medición.

La veracidad de un método de medición es de interés cuando es posible disponer de un valor verdadero de la propiedad bajo medición. En los métodos de medición, el valor verdadero no se conoce exactamente, pero es posible contar con un valor de referencia aceptado para la propiedad que se va a medir; por



ejemplo, acudiendo a determinados materiales de referencia apropiados o mediante preparación de una muestra conocida. La veracidad de un método de medición puede analizarse comparando el valor de referencia aceptado con el nivel de los resultados obtenidos por el método de medición.

La veracidad se expresa normalmente en término de sesgo. Dicho sesgo puede proceder en un análisis químico, del fallo del método de medición a la hora de aislar un elemento determinado, o cuando la presencia de un elemento interfiere en la determinación de otro, estableciendo dicho valor por referencia a otro método de medición, o mediante preparación de una muestra conocida.

Existen dos tipos de precisión, las cuales son expresadas como repetibilidad y reproducibilidad, las cuales son necesarias y útiles en aplicaciones prácticas. bajo condiciones de repetibilidad, los factores antes mencionados se mantienen constantes y no contribuyen a la variabilidad, mientras que bajo condiciones de reproducibilidad varían y contribuyen a la variabilidad de los resultados. De esa forma, repetibilidad y reproducibilidad son los dos extremos de la precisión; la primera caracterizando la menor y la segunda la máxima variabilidad de los resultados. Pueden considerarse también otras condiciones intermedias entre esas dos condiciones extremas, siempre que uno o más de estos factores varíen, utilizándose en circunstancias específicas. La precisión se expresa, normalmente, en términos de desviaciones típicas.

La repetibilidad es la medida de la precisión de un método llevada a cabo sobre la base de un número suficiente de determinaciones de una mezcla homogénea del producto, en las mismas condiciones, sobre la misma muestra, por un mismo analista, en el mismo laboratorio con los mismos equipos y reactivos, generalmente en un corto intervalo de tiempo, por lo cual evalúa la variabilidad del proceso. También se nombra precisión intra ensayo o intra laboratorio.

La repetibilidad se considera la precisión del sistema que es la concordancia obtenida entre determinaciones independientes de una misma preparación de un estándar, realizadas bajo las mismas condiciones experimentales.



La expresión para su cálculo es la siguiente:

$$R = 2\sqrt{2}S^2 \tag{1}$$

.....R =Repetibilidad

s = desviación típica de la repetibilidad

Reproducibilidad interna se considera a la diferencia entre los resultados de las mediciones del mensurando, llevadas a cabo bajo condiciones donde los resultados de ensayos independientes son obtenidos con el mismo método, laboratorio, equipo y muestras pero con diferentes operarios y tiempo.

La reproducibilidad se considera la precisión del método analítico y manifiesta la concordancia entre las mediciones independientes de una muestra homogénea, bajo las mismas condiciones experimentales y la introducción de factores de variación de días, analistas y/o equipos.

La expresión de cálculo se realiza a través del coeficiente de variación y es la siguiente.

$$C. V. = \frac{S}{\bar{X}} \times 100 \tag{2}$$

C.V.= Coeficiente de variación de la reproducibilidad

S = desviación típica de la reproducibilidad interna

$\bar{x}$  = valor medio

### 1.6. Generalidades acerca de la estimación de la incertidumbre

Se recomienda que un resultado de análisis químico deba ser siempre reportado como un resultado numérico y no simplemente en la forma declaración de tipo. Para que el resultado sea completo debe incluirse la incertidumbre de la medición del análisis. En algunos casos un resultado no tiene sentido si no está acompañado de su incertidumbre.

Incertidumbre de la medición es el parámetro, asociado al resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que pudieran ser razonablemente atribuidos a la magnitud a medir (NC-ISO/IEC 17025:2006).



Es importante comprender la diferencia entre el error de la medición e incertidumbre de la medición. El error es la diferencia entre lo medido y su valor verdadero. La incertidumbre es la variación que resulta de la medición de la concentración en el material de ensayo (muestra). El error es una diferencia mientras que la incertidumbre es un intervalo. Para cuantificar el error de la medición debe conocerse el valor verdadero o el *valor asignado*, mientras la estimación de la incertidumbre de la medición no requiere que sea conocido el valor verdadero. EURACHEM, (1998).

La medición y su incertidumbre son siempre estimaciones dependientes del método, la matriz y la concentración del analito. Debe establecerse cuales materiales fueron estudiados (cuando se estima la incertidumbre). La utilización de soluciones sintéticas puede resultar en bajos estimados, no reales, comparados con aquellos que pueden ser esperados cuando se analizan muestras de ensayo auténticas. Sin embargo, las soluciones sintéticas pueden ser muy útiles en el control de la calidad de los instrumentos.

La medición de la incertidumbre está estimada sobre la base de la reproducibilidad interna. Se utilizan datos de reproducibilidad (precisión entre laboratorios). Se utilizarán datos a partir del comportamiento de las características estimadas sobre la base de los resultados de estudios de comportamiento de los métodos (colaborativos), Así, el estimado de la incertidumbre de la medición se aplica solo a los errores aleatorios propios del laboratorio individual.

### **1.6.1. Estimación de la incertidumbre de la medición**

Para realizar la estimación de la incertidumbre de la medición, debe identificarse un parámetro que describa el intervalo de la incertidumbre. En este caso el parámetro recomendado es la “desviación típica de la reproducibilidad interna”. Esta puede ser calculada con los datos analíticos recopilados a partir del material analizado, bajo condiciones de reproducibilidad interna. Un pre-requisito para ello es la disponibilidad de un material, del cual puedan ser separadas y analizadas en el tiempo con idénticas porciones de ensayo.



Si por alguna razón no es posible analizar el material bajo condiciones de reproducibilidad interna, debe utilizarse un modelo alternativo. Esto puede ser necesario, en los casos donde no se disponga, para estos propósitos, de un material de referencia o donde no sea posible preparar un material de control interno, debido a un analito inestable. En tales casos el laboratorio está obligado a utilizar datos generados a partir de réplicas de determinaciones. La desviación típica de la repetibilidad está calculada, bajo condiciones que no están completamente de acuerdo con la definición de la misma. Determinaciones duplicadas son realizadas en el material conteniendo el analito en niveles de concentración similares, en diferentes tiempos, utilizando diferentes analistas. Debe tenerse presente, que la desviación típica de la repetibilidad estimada de esta forma, puede ser generalmente más pequeña que la desviación típica de la reproducibilidad interna calculada al mismo nivel de concentración, y así, puede resultar una subestimación de la incertidumbre de la medición.

#### **1.6.2. Procedimiento recomendado para la estimación del intervalo de incertidumbre de la medición basado en la desviación típica de reproducibilidad interna.**

Para determinar la desviación típica de la reproducibilidad interna relativa, RSD, se llevan a cabo determinaciones replicadas de una muestra auténtica, de un material de control interno o un material de referencia certificado. Si se utiliza un material de referencia certificado, los datos obtenidos también pueden ser utilizados para investigar la presencia de errores sistemáticos. Los materiales de referencia certificados, como regla, no deben ser utilizados solo para la estimación de los errores aleatorios.

Se deben efectuar 9 determinaciones a diferentes tiempos, utilizando diferentes analistas. Si es necesario, la RSD, debe ser estimada a diferentes niveles del analito, a niveles bajo, medio y elevado. Si la determinación está asociada con una norma legal, el nivel de la norma es adecuado para la estimación de la RSD. En el trabajo experimental, deben ser incluidas todas las matrices importantes.



Se deben calcular  $s$  y RSD a partir de:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} ; \quad RSD = \frac{s}{\bar{x}} \quad (3)$$

donde:

$s$  = desviación típica de la reproducibilidad interna

$\bar{x}$  = valor medio

$i = 1, 2, \dots, n$

$n$  = número de determinaciones

La magnitud de la desviación típica de la reproducibilidad interna obtenida, debe ser evaluada con relación al campo de aplicación del método (idoneidad para el fin).

De igual forma, la medición de la incertidumbre puede ser estimada utilizando resultados de determinaciones replicadas llevadas a cabo con materiales de referencia, o de estudios donde el método bajo investigación fue utilizado en paralelo con otro bien definido, establecido como método de referencia. Los cálculos se llevan a cabo como se indica, utilizando el valor de referencia en vez de la media.

### **1.6.3. Recomendación sobre la estimación de la incertidumbre basada en repetibilidad**

Si no puede seguirse la recomendación basada en la reproducibilidad se recomienda; estimación de la incertidumbre basada en la repetibilidad.

Para determinar la repetibilidad, se calcula la desviación típica relativa de la misma,  $RSD_r$ , bajo condiciones que no están totalmente de acuerdo con la definición de repetibilidad. Realizar determinaciones por duplicado en muestras que contengan aproximadamente el mismo nivel de analito. Llevar a cabo por lo menos 9 determinaciones por duplicado, a diferentes tiempos, con diferentes



analistas. Si es apropiado, determine la  $RSD_r$  a diferentes niveles del analito, a niveles bajo, medio y elevado. Si la determinación está asociada con una norma legal, el nivel de la norma es un nivel adecuado para la estimación de la  $RSD_r$ . En el trabajo experimental deben ser incluidas todas las matrices importantes.

Calcule  $RSD_r$  a partir de:

$$RSD_r = \sqrt{\frac{\sum [(a_i - b_i) / \bar{x}_i]^2}{2d}} \quad (4)$$

donde:

$(a_i - b_i) / \bar{x}_i =$  diferencia relativa entre resultados duplicados

$i = 1, 2, \dots n$

$n =$  número de determinaciones duplicadas

En el caso de métodos que tengan una desviación típica de la repetibilidad proporcional a la concentración del analito, la desviación típica relativa puede ser estimada si se utilizan materiales que cubran un rango de concentración más amplio. Sin embargo, debe asegurarse que el mismo error relativo puede ser asociado a todo el rango bajo estudio.

La magnitud de la repetibilidad obtenida debe ser evaluada con relación al campo de aplicación del método (idoneidad para el fin).



## CONCLUSIONES CAPITULO 1.

A partir de un examen de la bibliografía consultada es posible plantear las siguientes conclusiones:

- La determinación de la precisión la exactitud y el cálculo de la incertidumbre de los resultados analíticos para los elementos aluminio, cromo, silicio y magnesio por el método de espectrofotometría de emisión por plasma inductivamente acoplada en mineral laterítico es una necesidad actual de la Unidad de Proyectos Laboratorio del Centro de Investigaciones del Níquel: “Capitán Alberto Fernández Montes de Oca” para demostrar su competencia técnica dentro de la Industria Cubana del Níquel.
- La evaluación de las características del desempeño de los procedimientos analíticos mediante la evaluación de algunas de sus características tales como precisión, exactitud e incertidumbre garantiza que los mismos sean adecuado para el propósito previsto.
- No se encontró bibliografía referente a la determinación de la precisión, exactitud y el cálculo de la incertidumbre para las determinaciones del contenido de impurezas de aluminio, cromo, silicio y magnesio en mineral laterítico por el método de espectrofotometría de emisión por plasma inductivamente acoplada.



## **CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS**

Los laboratorios de ensayos deben tener un sistema de calidad para hacer efectiva la política y objetivos de esta, además de lograr y mantener competitividad en las actividades de los ensayos que se ejecutan y para lograrlo se sustentan en normas y procedimientos técnicos cuyo requisito asegure la veracidad de las solicitudes de servicios analíticos que se realicen y por la Norma Cubana ISO/IEC 17025: 2006 Requisitos Generales para la competencia de los laboratorios de ensayos y Calibración.

La introducción de métodos de ensayos desarrollados por el laboratorio para su propio uso debe ser una actividad planificada y debe ser asignada a personal calificado, provisto de recursos adecuados, así como validadas.

Muchos factores determinan la exactitud y la confiabilidad de los ensayos como son la preparación y toma de las muestras y para ello se debe contar con sus procedimientos, utilización de equipos y materiales con su garantía metrológica y reactivos que cumplan con los requisitos de calidad para ser utilizados en los mismos.

### **2.1. Muestras utilizadas para realizar los ensayos**

Para la ejecución del trabajo se utilizaron muestras patrones certificadas según norma ISO/IEC 17025: 2006, estos son materiales o sustancia previamente certificadas en que uno o más de los valores de propiedad son suficientemente homogéneos y bien establecidos para ser usados en la calibración de un aparato, la evaluación de un método de medición, o para asignar valores a los materiales.



Tabla 1.1. Valores de composición química de muestras patrones certificadas expresado en %.

Muestra	Al	Cr	Si	Mg
P- L1	1,99	1,96	2,80	0,4101
SN- 1	0,4868	0,410	39,46	19,25

En la tabla anterior se muestra los valores de composición química de los patrones certificados, con los mismos se cubren los rangos de concentraciones requeridos para realizar los experimentos.

Se utilizan además soluciones estándar para enriquecer el patrón y así cubrir los rangos más comunes o frecuentes de concentraciones de los elementos objeto de estudio. Los valores de concentración reportadas en el certificado de las muestras patrones se muestran en la siguiente tabla.

## 2.2. Metodología empleada para la descomposición de la muestra

Se utiliza método de descomposición de acuerdo al método de ensayo normado en el procedimiento de ensayo UPL-PT-I-07. Minerales sólidos y otros. Determinación de la composición. Método Espectrometría de plasma inductivamente acoplado. En dicho método se realizan los siguientes pasos:

1. Colocar el crisol de platino sobre la balanza técnica y con una espátula añadir 2 g de mezcla fundente.
2. Pesar 0.2 000 g de muestra en un platillo con un error de  $\pm 0.0002$  , añadirla al crisol empleando un pincel.
3. Cubrir la muestra con 1 g adicional de mezcla fundente.
4. Colocar el crisol con la muestra en la mufla encendida a 250 °C y aumentar la temperatura a 900 °C. Una vez alcanzada dicha temperatura mantener la muestra por espacio de 30 min).
5. Sacar el crisol de la mufla y enfriar ligeramente.



6. En un beaker de 400 ml colocar el crisol con la muestra fundida y añadir 20 mL de ácido clorhídrico 1:1 y 1 mL de peróxido de hidrógeno al 30%. Agitar ligeramente por varios segundos y luego cubrir el crisol con agua caliente. Calentar sobre la plancha hasta lixiviación total.
7. Separar el crisol de la solución con ayuda de una pinza adecuada y lavando con un chorro fino de agua destilada.
8. Enfriar la solución y transferir a un volumétrico de 250 ml.
9. Homogenizar.
10. Tomar una alícuota de 10 mL de la solución anterior y transferir a volumétrico de 50 mL .
11. Añadir 5 mL de ácido clorhídrico 1:1 y enrazar con agua destilada. Homogenizar.
12. Trasladar la muestra al área de espectrofotometría de emisión por plasma inductivamente acoplada y codificar en el registro.

La medición se realiza en un espectrómetro de emisión por plasma inductivamente acoplado empleando soluciones de calibración con simulación de las matrices y una correcta dilución de la muestra.

En todo el proceso se realiza un blanco; esta es una muestra que contiene alguno o todos los componentes de la muestra, con la excepción del analito de interés. (Regulación No. 41-2007 Validación de métodos analíticos).

### 2.3. Descripción de los equipos

A continuación se hace referencia a los equipos que se utilizaron.

- Espectrómetro Emisión por Plasma Acoplado Inductivamente modelo JY-124. Jobin Yvon .figura 1. Anexo 5.
- Balanza Analítica. Denver Instrument SI 234 Max 230 g  $\pm$  d = 0,1 mg.
- Balanza técnica. Denver Instrument XP-600 Max 600 g  $\pm$  d= 0,02 g.
- Estufa MEMMERT rango 0 – 250 °C.
- Planchas calefactora con regulación de temperatura para la digestión Ceran 500 rango 0- 500 °C.



- Horno Mufla Nabertherm con control de temperatura digital rango de 0-3000 °C.
- Sistemas de extracción.

#### **2.4. Reactivos y materiales**

- Carbonato de sodio: Calidad P.A
- Tetraborato de sodio. Calidad P.A
- Acido Clorhídrico 1:4. Diluir 250 mL del ácido concentrado en un litro de agua.
- Acido Clorhídrico 1:1. Diluir 500 mL del ácido concentrado en un litro de agua.
- Soluciones patrones de 1000 mg/L de aluminio, cromo, silicio y magnesio.
- Peróxido de hidrógeno 30%
- Agua destilada.
- Crisoles de platino, capacidad nominal 30 mL.
- Beakers de 400 mL.
- Volumétricos de 250 mL.
- Volumétricos de 50 mL.
- Vidrios de reloj.
- Pipetas de 0,5 mL; 1 mL; 2 mL; 3 mL; 5 mL y 10 mL.
- Desecadora de vidrio, con agente desecante.
- Espátula para pesar.
- Capsula para pesar.
- Pincel para limpiar restos de muestra.

#### **2.5. Características o parámetros que se evaluaron durante el estudio de desempeño del método de análisis de los elementos aluminio, cromo, silicio y magnesio en mineral laterítico por espectrometría de emisión por plasma inductivamente acoplado**

Para el estudio de las características de desempeño del método para la determinación de las impurezas antes mencionada, se tuvo en cuenta a la



metodología de validación elaborada para este fin siguiendo los pasos establecidos en la norma FAO/IAEA (1997).

En la práctica, que un método analítico sea adecuado para un determinado propósito se determina mediante estudios de evaluación de desempeño del método, y estos proporcionan información sobre el procedimiento completo y sobre la influencia de factores individuales, de tal forma que pueden ser aplicados además a la estimación de la incertidumbre asociada con los resultados de los métodos en uso. Guía EURACHEN (1993; 1998; 200).

La evaluación del desempeño del método es la verificación de la capacidad del método para cumplir de forma satisfactoria con todos los requisitos establecidos para el mismo. (Regulación No. 41-2007 Validación de métodos analíticos).

Se determina la precisión (repetibilidad y precisiones intermedias) como la desviación típica de los resultados obtenidos para las diferentes réplicas mediante un diseño ANOVA anidado, el diseño experimento, según Álvarez prieto, M.(2007) consiste en utilizar tres analistas para realizar 4 réplicas cada uno, durante cuatro días diferentes en el mismo laboratorio y calibraciones diferentes del equipo espectrofotometría de emisión por plasma inductivamente acoplada.

El estudio permite determinar simultáneamente un estimado de la precisión expresada como repetibilidad y la precisión intermedia en las condiciones seleccionadas. Se determina la precisión para verificar que en el mismo laboratorio, el método proporciona los mismos resultados.

El método para la estimación de la precisión (precisión intercorrida o intralaboratorio), permite el cálculo de la desviación típica de la repetibilidad mediante determinaciones consecutivas, el cálculo de la desviación típica de determinaciones de las réplicas en diferentes muestras y descomposición de la varianza total y asignación de sus componentes a combinaciones de factores.

Se realiza estudio del comportamiento de los límites de repetibilidad bajo condiciones de lectura en otro laboratorio, utilizando el de la empresa "Comandante Pedro Soto Alba".



### 2.5.1. Parámetros que se evaluaron

- Precisión expresada como repetibilidad y precisiones intermedias.
- Veracidad o exactitud. (Sesgo).
- Incertidumbre.

### 2.5.2. Determinación de la precisión

El objetivo de determinar la precisión es verificar en el mismo laboratorio que el método proporciona los mismos resultados.

En la práctica se determina la precisión (repetibilidad) como la desviación típica de los resultados obtenidos para las diferentes réplicas mediante un diseño ANOVA anidado.

El estudio permite determinar simultáneamente la precisión de la repetibilidad y la veracidad en las condiciones seleccionadas.

El método para la estimación de la precisión (Precisión intercorrida o intralaboratorio) permitirá:

- Cálculo de la desviación típica de la repetibilidad mediante determinaciones consecutivas.
- Cálculo de la desviación típica de determinaciones de las réplicas en diferentes muestras en condiciones de repetibilidad (caso especial: determinaciones pareadas).
- Descomposición de la varianza total y asignación de sus componentes a combinaciones de factores mediante la aplicación del ANOVA (precisión intermedia).

### 2.5.3. Veracidad o exactitud. (Sesgo)

Para el estudio de veracidad se utilizará la técnica de añadido-recobrado.

Se basa en añadir una masa conocida (concentración) del analito a un material de ensayo, y las estimaciones de las cantidades (concentraciones) del analito añadido y el original en el material.



En este caso la utilización de este método se hará a través de adiciones de cantidades conocidas de las estándar de los elementos estudiados a soluciones de las muestras y blancos reactivos y se realiza la determinación por el espectrómetro de emisión por plasma acoplado por inducción, para obtener las concentraciones en cada una de ellas se realizaron adiciones de 2; 5; 10; 20 y 30 mg/L, para los elementos aluminio, cromo, silicio y magnesio. Se realizan 4 réplicas para cada serie de elementos; en diferentes días y por tres analistas. Se determina la media y la desviación típica. Luego se realiza una prueba de significación para demostrar si los recobrados son o no significativamente diferentes de 1.

Fórmula utilizada para determinar el recobrado.

$$R_A = \frac{m_{(\text{añadida} + \text{original})} - m_{(\text{original})}}{m_{(\text{nominal})}}$$

Estimadas por análisis  
Nominal, calculada

Donde:  $R_A$  = Recobrado

Masa (o+a) = Concentración original + añadida (muestra con analito añadido)

Masa (o) = Concentración original en la muestra (sin analito añadido)

Masa a) = cantidad de analito añadido

Si los valores de significación se encuentran entre 0,8 y 1,20, se acepta la hipótesis de que el recobrado no es significativamente desigual de 1, o sea que no existe sesgo y la no existencia de errores sistemáticos dentro de los análisis evaluados.

#### 2.5.4. Determinación de la incertidumbre.

Para el cálculo de la incertidumbre se utilizan los resultados analíticos basados en el estudio de la reproducibilidad.



La incertidumbre caracteriza la dispersión del resultado del análisis. Esto se traduce en forma de una desviación estándar.

$$U = \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (5)$$

Donde:

U: Incertidumbre estándar de la media.

S: Desviación estándar.

n: número de mediciones realizadas para estimar la media.

Las incertidumbres estándar se suman al cuadrado, tomando la estimación de la incertidumbre estándar U(x) de la forma siguiente:

$$U_x = \sqrt{U_r^2 + U_R^2} \quad (6)$$

Donde:

**Ur** : (Incertidumbre estándar de repetibilidad) =  $Sr/\sqrt{(n*N)}$

**UR**: (Incertidumbre estándar de las precisiones) =  $(S/\sqrt{N}$

N: Número de grupos (analistas, tiempos diferentes, calibraciones diferentes).

n: número de réplicas hechas por cada analista.

Se obtiene un valor de incertidumbre para cada elemento estudiado (contribución de la, precisión y repetibilidad).

### 2.5.5. Técnicas estadísticas aplicadas

Para el análisis estadístico de la información se utilizan los programas: EXCEL y STATGRAPHICS.

Los datos de los análisis realizados y los gráficos correspondientes se procesan a través del programa EXCEL.



Se realiza el análisis de varianza, por diseño "ANOVA", que es una técnica estadística empleada para aislar y estimar las varianzas que contribuyen para el error total de un experimento, para analizar si hay o no diferencia entre las muestras.

El empleo del diseño ANOVA al diseño experimental consiste en la aplicación de los principios del análisis de varianza, para descomponer las fuentes de variabilidad atribuidas a factores y estimar las precisiones a diferentes condiciones.

Cuando se quiere comparar varias muestras entre si (más de 2) y su comportamiento difiere a causa de varios factores, hay que aplicar el análisis de varianza.

El uso de análisis de varianza requiere que: El muestreo sea aleatorio, cumplimiento de la distribución normal, los datos deben ser obtenidos individualmente de forma independiente, las dispersiones de las diferentes muestras analizadas sean homogéneas.

El análisis de varianza permite: Calcular las dispersiones (varianza) dentro de cada muestra, estas son casuales y debidas a la variabilidad natural del material experimental; calcular las dispersiones (varianza) entre las muestras, estas son debidas a efectos de las condiciones experimentales.

ANOVA se basa en: Si las medias de dos o más grupos se diferencian considerablemente entre si, la dispersión de los grupos combinados es mucho mayor que las dispersiones de los grupos individuales.



## **CONCLUSIONES CAPÍTULO 2.**

El estudio permite conocer la aplicación método de tratamiento asociado a las muestras de mineral laterítico, el equipamiento, reactivo y materiales que se utilizan, así como la revisión de las diferentes normas, artículos y libros que relacionan propuestas que se pueden utilizar en un proceso de estudio del método de desempeño en los ensayos analíticos.



## **CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Los laboratorios de cierta manera desarrollan métodos y por tanto tienen en consideración los requisitos de calidad de los métodos analíticos.

El procedimiento de control de la calidad le permite a los laboratorios demostrar que sus métodos de análisis son los adecuados para cada situación concreta. Para que un método se considere adecuado para brindar información útil acerca de cualquier problema analítico, deben determinarse las características del desempeño de ese procedimiento, y además estimarse la incertidumbre del resultado brindado. Actualmente, es cada vez más importante que los resultados de una medición analítica se exprese con su respectiva incertidumbre, como lo establece la norma NC ISO/IEC 17025: 2006 Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayos y calibración.

Según Guía ISO 3534-1 la incertidumbre es "una estimación unida al resultado de un ensayo que caracteriza el intervalo de valores dentro de los cuales se afirma que está el valor verdadero". La incertidumbre proporciona una idea de la calidad del resultado, ya que indica cuanto puede alejarse un resultado del valor considerado como verdadero.

### **3.1. Resultados de los experimentos**

Los experimentos planificados para realizar el estudio de desempeño del método para estimar simultáneamente la precisión en diferentes condiciones de medición y la determinación de la incertidumbre permitieron obtener las características de desempeño previstas según se reporta en el epígrafe 3.1.1.



### 3.1.1. Resultados de la precisión expresada como repetibilidad

Los resultados de las mediciones de la concentración de los elementos estudiados para las muestras patrones según los resultados de las pruebas de validación se presentan en las tablas de los anexos 1 y 3.

En la tabla 3.1 se exponen los valores promedios de los elementos en la muestra patrón L1 durante la investigación.

**Tabla 3.1 Promedio de concentración de los elementos en la muestra patrón L1 durante la investigación (%)**

Elemento	DÍAS											
	1			2			3			4		
	Analistas											
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Aluminio	1,99	1,99	2	1,99	2	1,99	1,99	1,99	2,16	1,97	2,07	1,88
Magnesio	0,43	0,42	0,44	0,43	0,42	0,42	0,43	0,41	0,41	0,52	0,47	0,5
Cromo	1,98	1,94	1,95	1,98	2,01	2,18	2,02	2,16	2,12	1,61	1,73	2,05
Silicio	3,19	3,25	3,15	3,27	3,52	2,99	2,81	2,74	3,05	3,05	2,86	2,65

Leyenda:

Días: 1, 2, 3, 4.

Analistas: A, B y C

La tabla 3.1 presenta los resultados promedio de concentración de los elementos en la muestra patrón L1 durante la investigación, del resultado de la misma se deriva el análisis de los posteriores gráficos.



La figura 3.1 muestra el gráfico de comportamiento del aluminio en la muestra patrón L1 durante la investigación.

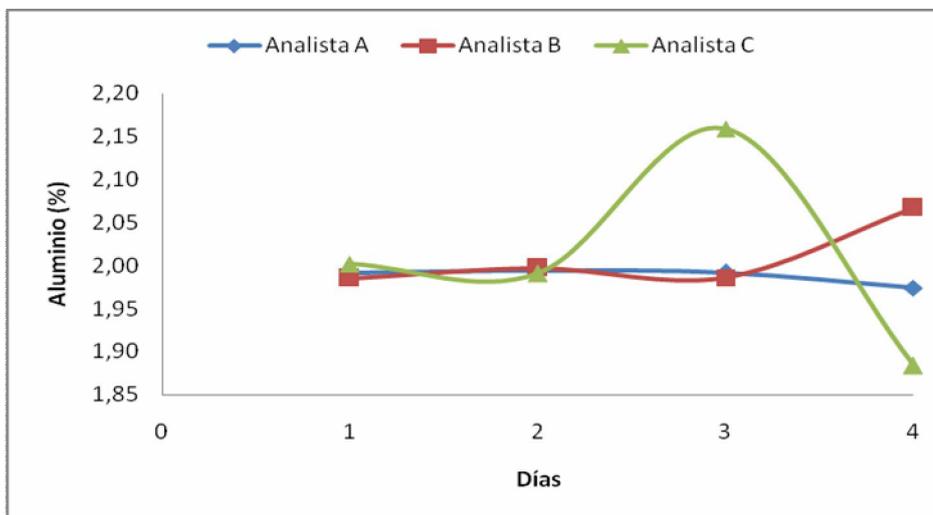


Figura 3.1 Comportamiento del aluminio en la muestra patrón L1 durante la investigación

En la figura 3.1 se muestra el comportamiento del aluminio en la muestra patrón L1, donde los valores de repetibilidad difieren por analista, siendo el analista A el más estable y el de resultados más inestables el analista C.

En La figura 3.2 muestra el gráfico de comportamiento del magnesio en la muestra patrón L1 durante la investigación.

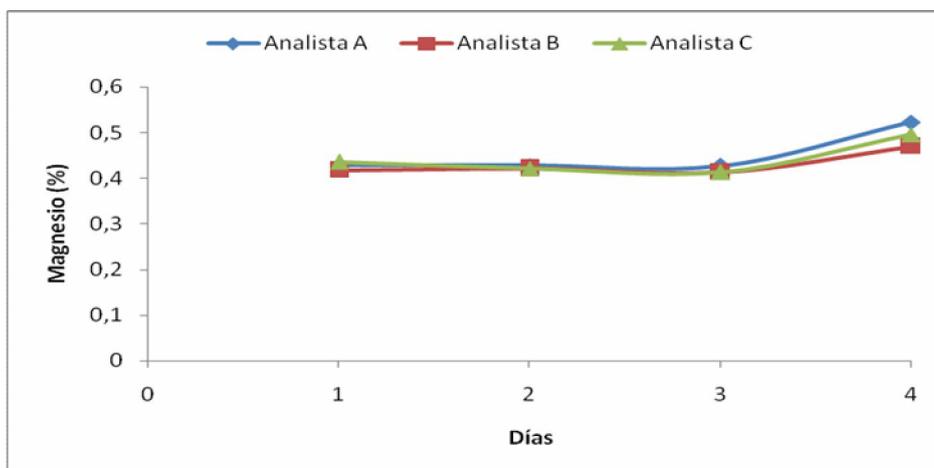




Figura 3.2 Comportamiento del magnesio en la muestra patrón L1 durante la investigación

En la figura 3.2 para el magnesio se puede ver que la repetibilidad tiene un comportamiento similar durante todos los días, con un ligero incremento en el día cuatro, pero todos de la misma forma.

La figura 3.3 muestra el gráfico de comportamiento del cromo en la muestra patrón L1 durante la investigación.

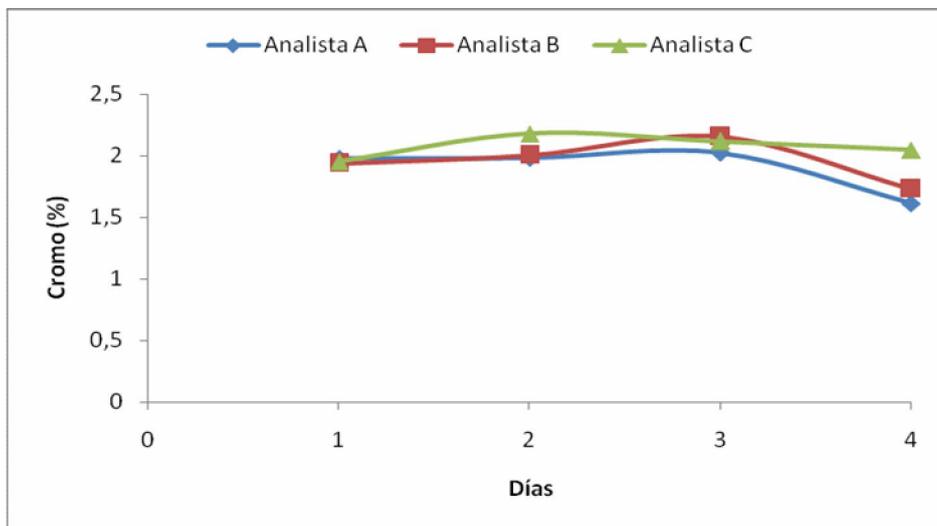


Figura 3.3 Comportamiento del cromo en la muestra patrón L1 durante la investigación

En la figura 3.3 se observa que para el cromo, el comportamiento de la repetibilidad entre los analistas A y B es similar durante todos los días, con mejores resultados para el analista A y ambos analistas diferente con relación al C.



La figura 3.4 muestra el gráfico de comportamiento del silicio en la muestra patrón L1 durante la investigación.

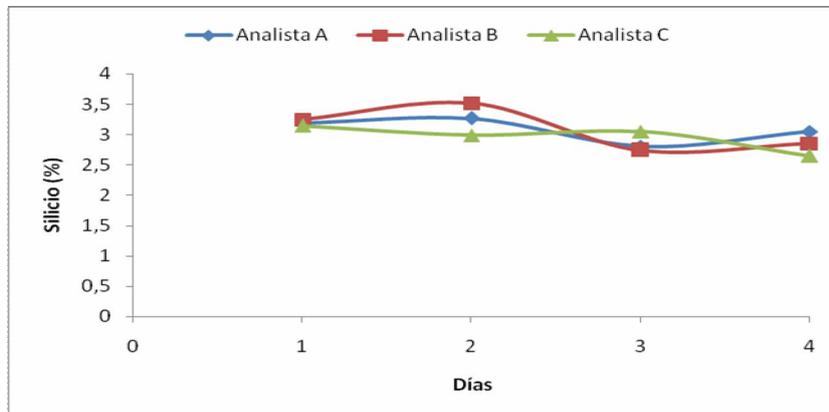


Figura 3.4 Comportamiento del silicio en la muestra patrón L1 durante la investigación.

Para el silicio, la figura 3.4 muestra que el comportamiento de la repetibilidad para todos los analistas es similar durante todos los días, aunque el analista C muestra mejores resultados.

El gráfico que aparece en la figura 3.5 muestra los resultados promedio de la repetibilidad por analistas y por elementos en la muestra patrón L1 durante la investigación

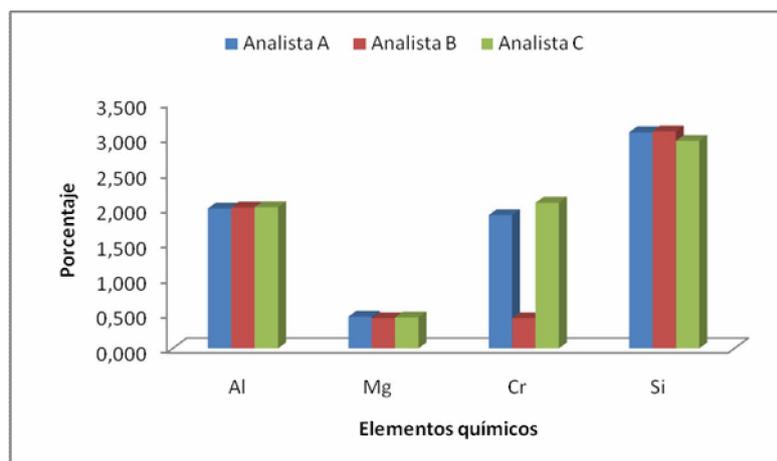


Figura 3.5 Resultados promedio por analistas y por elementos en la muestra patrón L1 durante la investigación



Según se muestra en el gráfico que aparece en la figura 3.5, el comportamiento de la repetibilidad por analista para la realización de los ensayos en los elementos para el aluminio y el magnesio, no existe diferencia, sin embargo para el cromo se observa una diferencia significativa del analista B con respecto a los analistas A y C, de forma similar ocurre en menor grado entre el analista A y C, para el silicio la diferencia se observa para el analista C.

En la tabla 3.2 se exponen los valores promedios de los elementos en la muestra patrón SN1 durante la investigación.

Tabla 3.2 Promedio de los diferentes elementos en la muestra patrón SN1 durante la investigación

Elemento	DÍAS											
	1			2			3			4		
	Analistas											
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Aluminio	0,57	0,48	0,55	0,56	0,62	0,57	0,57	0,56	0,56	0,57	0,62	0,61
Magnesio	19,16	19,15	19,21	19,59	19,62	19,55	19,40	19,18	19,45	19,26	19,13	19,39
Cromo	0,39	0,43	0,38	0,41	0,42	0,39	0,42	0,40	0,41	0,40	0,41	0,40
Silicio	39,64	39,06	39,36	39,49	39,43	39,49	39,41	39,35	39,36	39,44	39,40	39,36

Leyenda:

Días: 1, 2, 3, 4.

Analistas: A, B y C

La tabla 3.2 refleja los resultados promedio de concentración de los elementos en la muestra patrón SN-1 durante la investigación, de los resultados de la misma se deriva el análisis de los posteriores gráficos.



La figura 3.6 muestra el gráfico de comportamiento del aluminio en la muestra patrón SN1 durante la investigación.

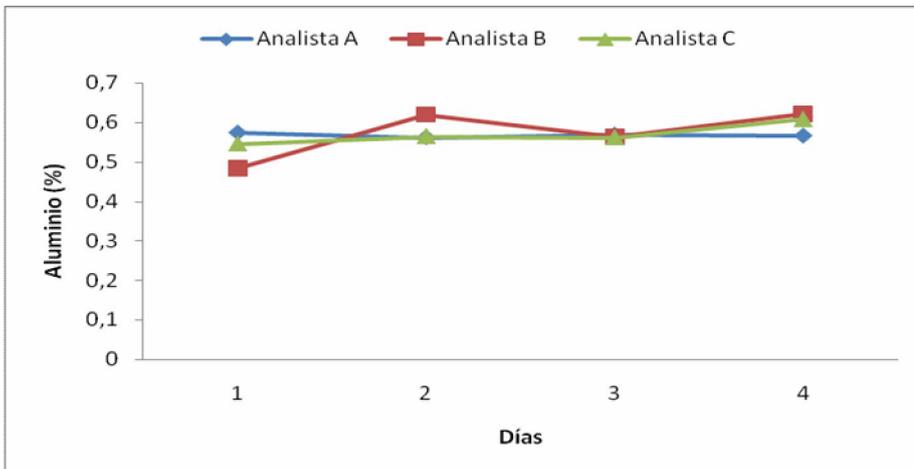


Figura 3.6 Comportamiento del aluminio en la muestra patrón SN1 durante la investigación

En la figura 3.6 se muestra el comportamiento del aluminio en la muestra patrón SN1, donde los valores de repetibilidad no difieren significativamente por analistas, siendo el analista A el más estable y el de resultados más inestables el analista B.

La figura 3.7 muestra el gráfico de comportamiento del magnesio en la muestra patrón SN1 durante la investigación.

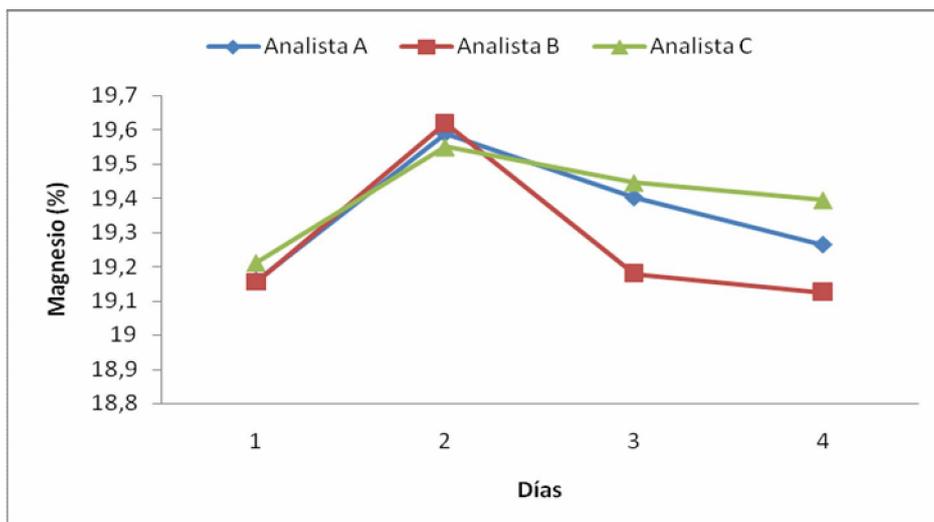




Figura 3.7 Comportamiento del magnesio en la muestra patrón SN1 durante la investigación

En la figura 3.7 para el magnesio se puede ver que la repetibilidad tiene un comportamiento similar durante todos los días, con un ligero incremento en el día dos comportándose los demás días de forma estable, siendo el analista B el más inestable en los resultados.

La figura 3.8 muestra el gráfico de comportamiento del cromo en la muestra patrón SN1 durante la investigación.

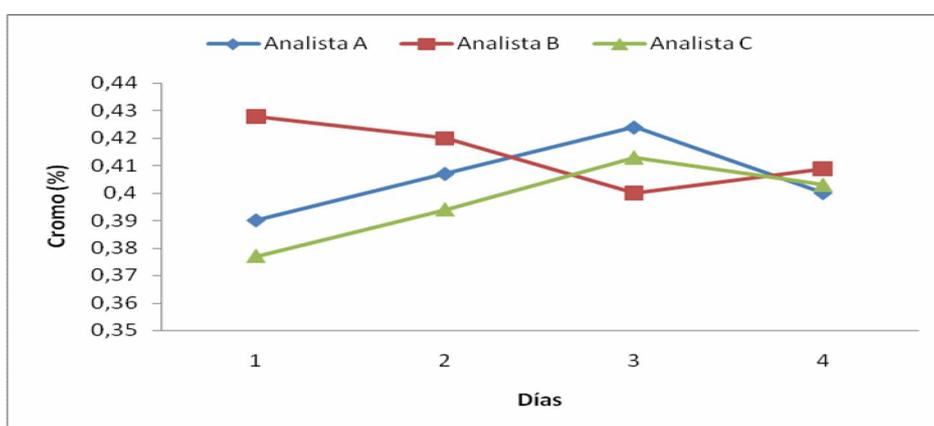


Figura 3.8 Comportamiento del cromo en la muestra patrón SN1 durante la investigación

En la figura 3.8 se observa que para el cromo, el comportamiento de la repetibilidad entre los analistas es similar, notándose los valores más bajos el día uno entre los analistas A y C.



La figura 3.9 muestra el gráfico de comportamiento del silicio en la muestra patrón SN1 durante la investigación.

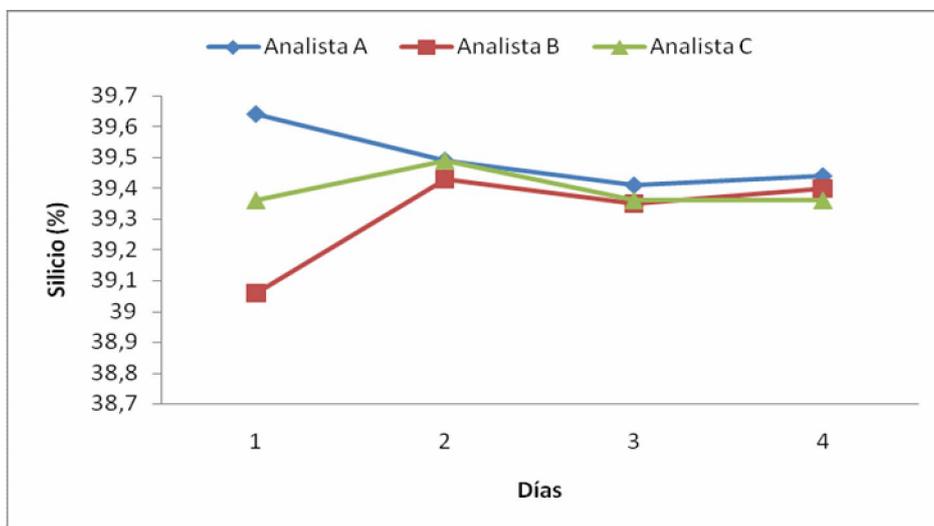


Figura 3.9 Comportamiento del silicio en la muestra patrón SN1 durante la investigación

Para el silicio, la figura 3.9 muestra que el comportamiento de la repetibilidad para todos los analistas es similar durante todos los días, aunque el analista C muestra mejores resultados.

El gráfico que aparece en la figura 3.10 muestra los resultados promedio de la repetibilidad por analistas y por elementos en la muestra patrón SN1 durante la investigación

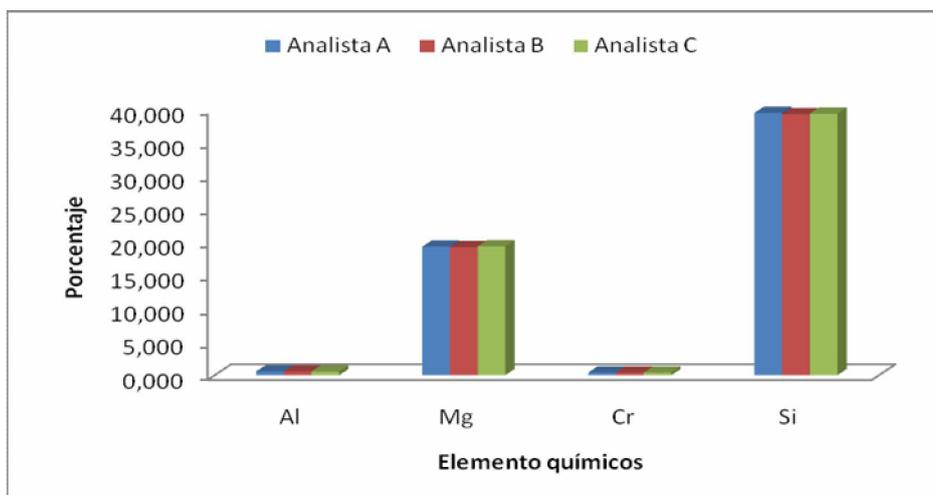




Figura 3.10 Resultados promedio analistas elementos en muestra patrón SN1 durante la investigación

Según se muestra en el gráfico que aparece en la figura 3.10, el comportamiento de la repetibilidad por analista para la realización de los ensayos en los diferentes elementos para el aluminio el magnesio y el cromo, no existe diferencia.

Los resultados de los valores de la precisión expresada como límite de repetibilidad calculada se dan en la tabla 3.3.

Tabla 3.3 Resultados de la evaluación de la precisión expresada como límite de repetibilidad

Parámetro	Limite de repetibilidad			
	Al	Cr	Si	Mg
L1	0,0684	0,258	0,243	0,068
SN1	0,0540	0,049	0,314	0,356

Como se ha planteado la precisión es un término que se ha definido como la variabilidad a largo plazo del proceso de la medida y es determinado comparando los resultados de un método dentro de un solo laboratorio y en varias semanas, puede reflejar las diferencias de los resultados obtenidos por operadores, materiales de cristalería, y reactivos iguales, en este caso se observa que la variabilidad que se manifiesta al realizar las determinaciones de los elementos estudiados por el método de espectrofotometría de emisión por plasma inductivamente acoplada es pequeña y su valor depende del rango de concentración del elemento en cuestión lo cual concuerda con lo esperado, el método tiene buena precisión por lo que no existen influencias de las condiciones intra laboratorio en la precisión del análisis.



### 3.1.2. Resultados de la evaluación de la veracidad

Los resultados de las mediciones de la concentración de los elementos estudiados para las muestras patrones en el estudio de la veracidad se muestran en las tablas anexo 2 y 4.

En la tabla 3.4 se muestran los valores promedio de los elementos en la muestra patrón L1 para el recobrado

Tabla 3.4 Promedio de los elementos en la muestra patrón L1 para el recobrado

Elemento	DÍAS											
	1			2			3			4		
	Analistas											
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Aluminio	1,00	1,00	1,01	1,01	1,00	1,01	1,02	1,01	1,04	1,03	1,01	0,98
Magnesio	1,04	1,02	1,07	1,04	1,03	1,03	1,04	1,01	1,01	1,17	1,15	1,18
Cromo	1,01	0,99	1,00	1,01	1,03	1,12	1,03	1,10	1,08	0,82	0,89	1,04
Silicio	1,14	1,16	1,13	1,15	1,19	1,07	1,00	0,98	1,09	1,09	1,02	1,00

La tabla 3.4 refleja los resultados promedio de concentración de los elementos en la muestra patrón L-1 durante el recobrado, de los resultados de la misma se realiza el análisis de los posteriores gráficos.



La figura 3.11 muestra el gráfico de comportamiento del aluminio en la muestra patrón L1 durante el recobrado.

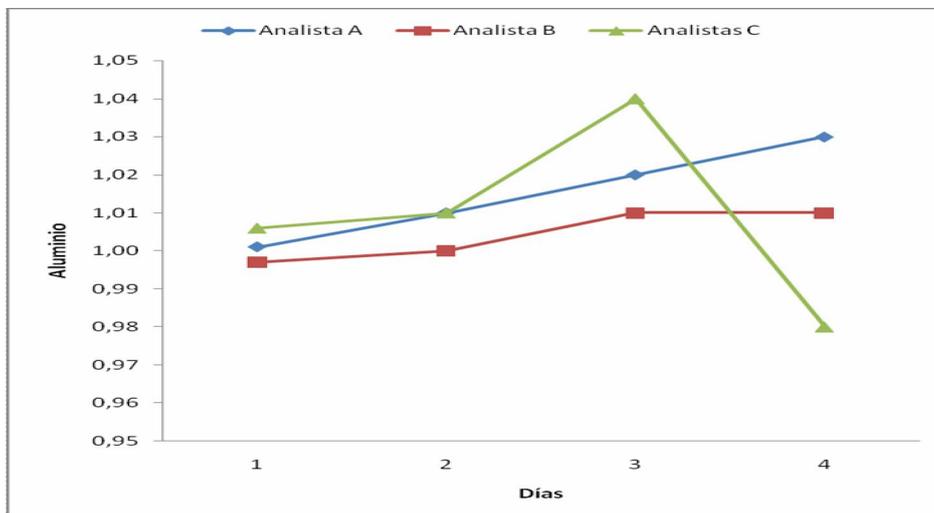


Figura 3.11 Comportamiento del aluminio en la muestra patrón L1 en el recobrado

En la figura 3.11 se muestra que para los días 2, 3 y 4 el comportamiento del recobrado del elemento aluminio para los analistas A y B es de forma similar, siendo más estables los analistas A y B con respecto al C que muestra una ligera desviación, sin embargo todos los resultados de recobrado están dentro de lo establecido.

La figura 3.12 muestra el gráfico de comportamiento del magnesio en la muestra patrón L1 durante el recobrado.

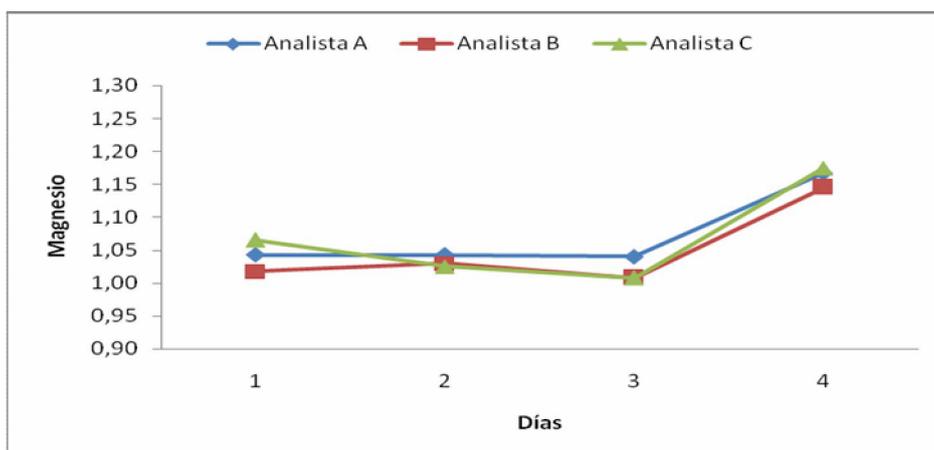




Figura 3.12 Comportamiento del magnesio en la muestra patrón L1 en el recobrado

El recobrado para el magnesio, según se muestra en la figura 3.12, se encuentra en valores dentro de lo que establece la norma (0,8 y 1,20), por lo que los resultados obtenidos por cada analista son satisfactorios, se considera con mejores resultados el día tres.

La figura 3.13 muestra el gráfico de comportamiento del cromo en la muestra patrón L1 durante el recobrado.

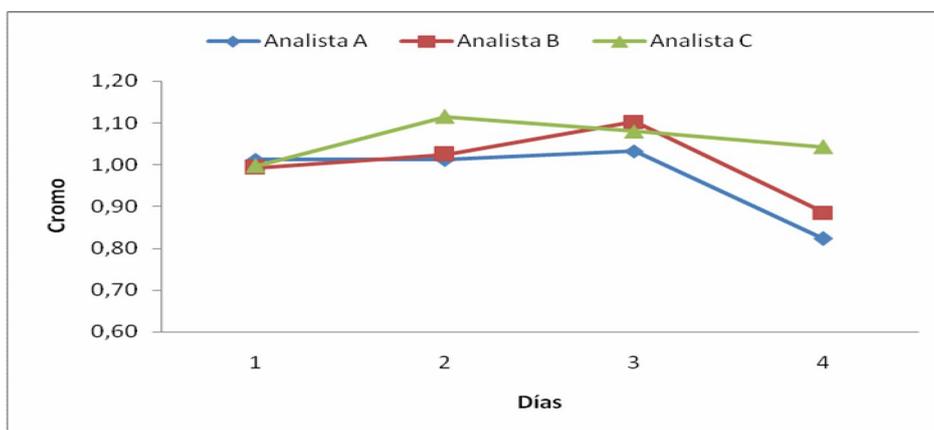


Figura 3.13 Comportamiento del cromo en la muestra patrón L1 en el recobrado.

Para el elemento cromo se puede observar en la figura 3.13 que todos los valores del recobrado se encuentran dentro de lo que establece la norma para todos los analistas, siendo los mejores resultados los del analista C.

La figura 3.14 muestra el gráfico de comportamiento del silicio en la muestra patrón L1 durante el recobrado.

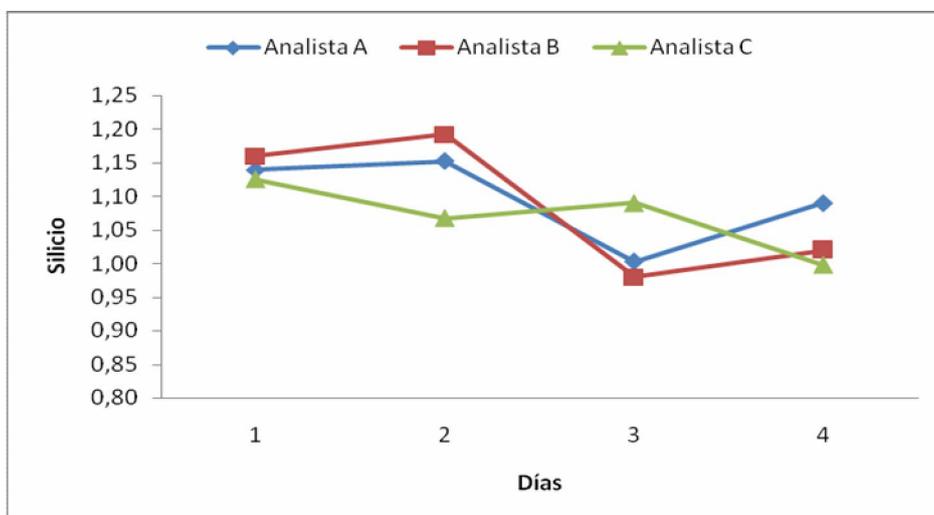




Figura 3.14 Comportamiento del silicio en la muestra patrón L1 en el recobrado.

El comportamiento del recobrado para el elemento silicio, según se observa en la figura 3.14 se encuentra dentro de los valores establecidos por la norma, sin embargo existe una diferencia entre los resultados obtenidos por cada analista, siendo el analista B el de los resultados mínimos y máximo pero todos dentro de lo establecido.

El gráfico que aparece en la figura 3.15 muestra los resultados promedio del recobrado por analistas y por elementos en la muestra patrón L1

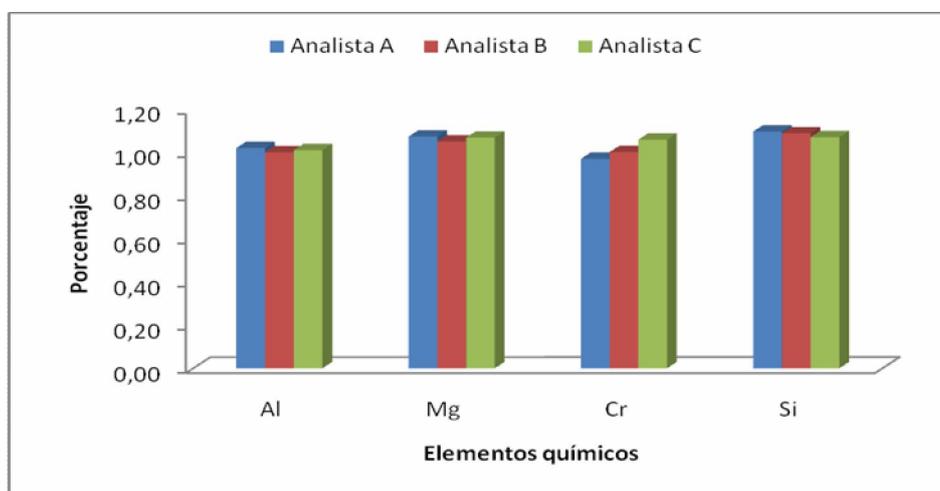


Figura 3.15 Resultados promedio de recobrado por analistas para los elementos en la muestra patrón L1.

El comportamiento del recobrado por los analistas para cada uno de los elementos según se observa en el gráfico de la figura 3.15 es similar, no existiendo diferencias significativas entre los resultados obtenidos por estos, para el magnesio, el analista B muestra pequeñas diferencias con relación al A y C pero está más cercano a uno, mientras que para el cromo el analista A es que presenta diferencias con relación al B y C; los mejores resultados para el aluminio los tiene el analista B; para el silicio el analista C es el que muestra diferencias y con menores resultados.



La tabla 3.5 muestra los valores promedio del recobrado para los elementos en la muestra patrón SN1.

Tabla 3.5 Promedio de los elementos en la muestra SN 1 durante el recobrado

Elemento	DÍAS											
	1			2			3			4		
	Analistas											
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Aluminio	1,18	1,08	1,12	1,16	1,20	1,16	1,17	1,16	1,15	1,12	1,20	1,09
Magnesio	1,00	1,00	1,00	1,02	1,02	1,02	1,01	1,00	1,01	1,00	0,99	1,01
Cromo	1,00	1,04	0,92	1,00	1,08	1,04	1,04	0,97	1,01	0,97	1,00	0,99
Silicio	1,01	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

La tabla 3.5 refleja los resultados promedio de concentración de los elementos en la muestra patrón SN-1 durante el recobrado, de los resultados de la misma se realiza el análisis de los posteriores gráficos.

La figura 3.16 muestra el gráfico de comportamiento del aluminio en la muestra patrón SN1 durante el recobrado.

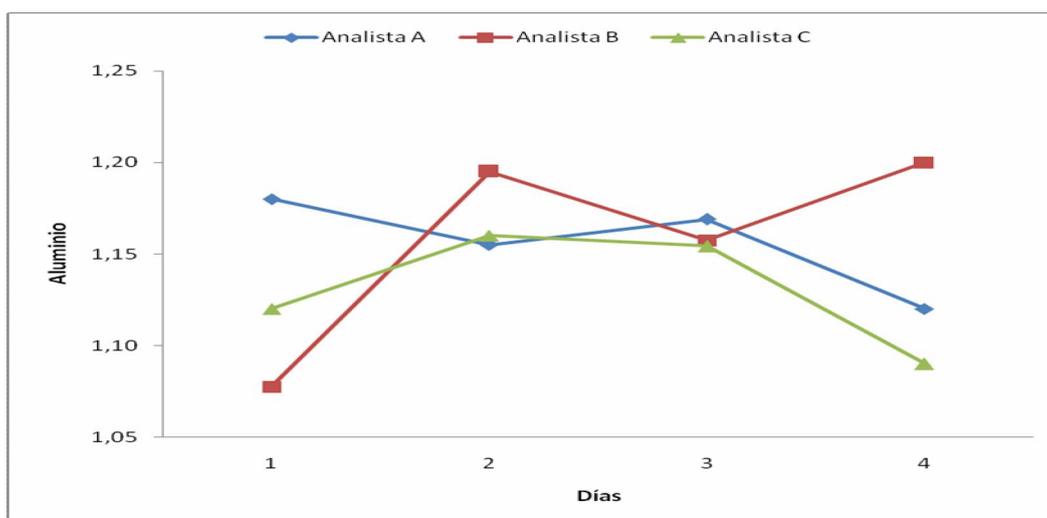




Figura 3.16 Comportamiento del aluminio en la muestra patrón SN1 en el recobrado.

En la figura 3.16 se muestra que el comportamiento del recobrado del elemento aluminio para los analistas es de forma similar, se encuentra entre los valores que establece la norma (0,8 y 1,20) existiendo la ausencia de sesgo significativo.

La figura 3.17 muestra el gráfico de comportamiento del magnesio en la muestra patrón SN1 durante el recobrado.

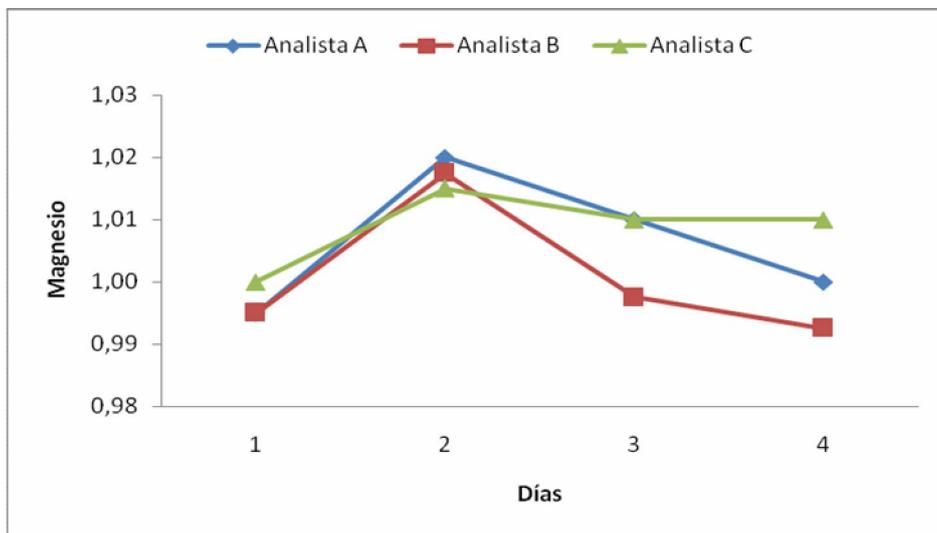


Figura 3.17 Comportamiento del magnesio en la muestra patrón SN1 en el recobrado.

El recobrado para el magnesio, según se observa en la figura 3.17 se encuentra en los valores dentro que establece la norma (0,8 y 1,20), por lo que los resultados obtenidos por cada analista son satisfactorios, se considera con mejores resultados el analista C.



La figura 3.18 muestra el gráfico de comportamiento del cromo en la muestra patrón SN1 durante el recobrado.

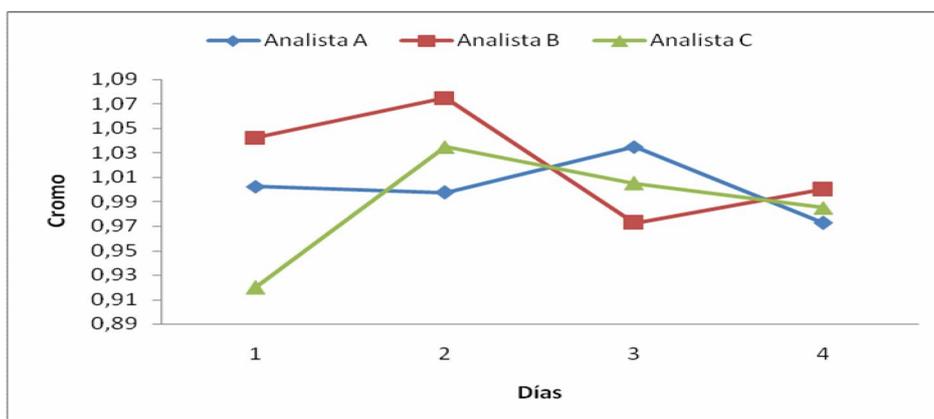


Figura 3.18 Comportamiento del cromo en la muestra patrón SN1 en el recobrado

Para el elemento cromo se puede observar en la figura 3.18 que todos los valores del recobrado se encuentran dentro de los valores establecidos para todos los analistas, siendo los mejores resultados del día cuatro.

La figura 3.19 muestra el gráfico de comportamiento del silicio en la muestra patrón SN1 durante el recobrado.

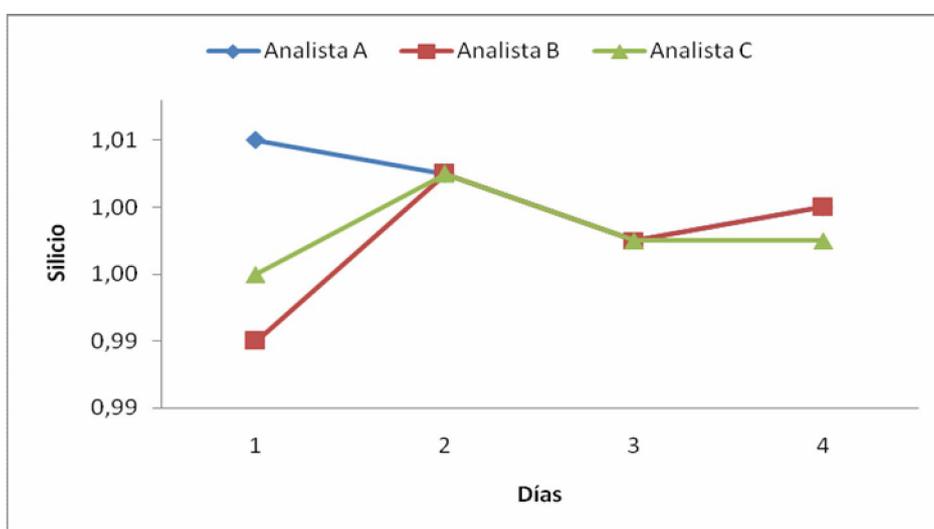


Figura 3.19 Comportamiento del silicio en la muestra patrón SN1 en el recobrado

El comportamiento del recobrado para el elemento silicio, según se observa en la figura 3.19. se encuentra dentro de los valores establecidos por la norma, presentando una ligera desviación el día 1 con respecto a los demás días, siendo



los más estables los días 2 y 3.

El gráfico que aparece en la figura 3.20 muestra los resultados promedio del recobrado por analistas y por elementos en la muestra patrón SN1

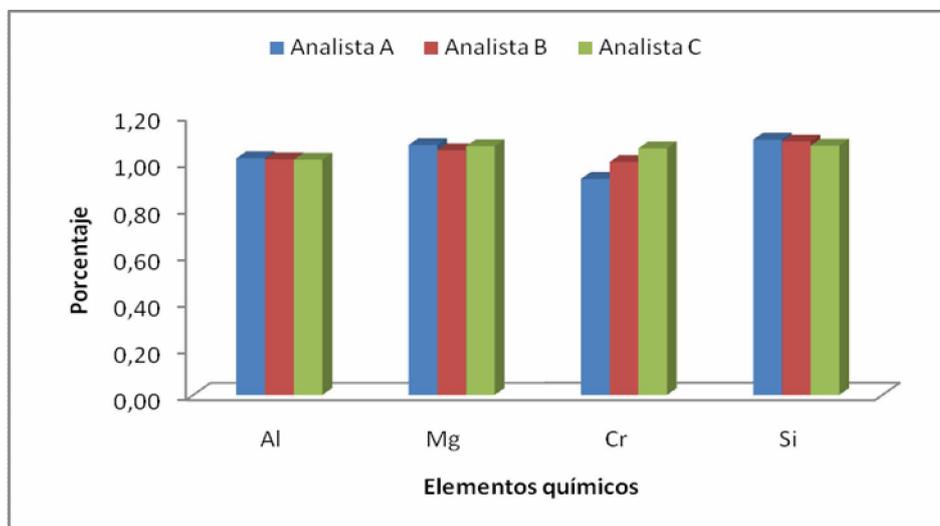


Figura 3.20 Resultados promedio analistas- elementos en muestra patrón SN1 en el recobrado

El comportamiento del recobrado por los analistas para cada uno de los elementos según se observa en el gráfico de la figura 3.20 es similar, no existiendo diferencias significativas entre los resultados obtenidos por estos; para el cromo, los analistas muestran pequeñas diferencias pero se logran mejores resultados el día cuatro, mientras que para el aluminio el analista A logra mejores resultados con respecto al analista B y C que presentan ligeras diferencias, los mejores resultados los tiene el analista C; para el silicio el recobrado se mantiene estable entre analistas y días, el magnesio logra buenos resultados encontrándose más estabilidad el primer día, los recobrados por días y entre analistas se encuentran entre los límites permisibles (0,8 y 1,20)

Al comparar los valores de concentración esperados para los patrones con los valores de recobrado obtenidos, y a partir de los cuales se calcula la incertidumbre del análisis se pudo apreciar que se obtienen valores cercanos a 1, por lo tanto se demuestra que no existen errores sistemáticos dentro del grupo de los elementos seleccionados



A partir de los datos anteriores se calcula la desviación típica de repetibilidad y precisión según la metodología seleccionada por el diseño **ANOVA** anidado en los factores tiempo, analista y calibraciones diferentes.

Los resultados se muestran en las tablas 3.6 y 3.7 muestran los valores de recobrado de las muestras patrones L1 y SN1

Tabla 3.6 Valores de recobrados en la muestra patrón L1

Elementos	Recobrado	t calculada	t tabulada
Al	1,006	0,552	3,182
Cr	1,009	0,054	3,182
Si	1,100	2,515	3,182
Mg	1,096	0,489	3,182

Tabla 3.7 Valores de recobrados en la muestra patrón SN1

Elementos	Recobrado	t calculada	t tabulada
Al	1,170	0,951	3,182
Cr	0,989	0,075	3,182
Si	0,998	0,010	3,182
Mg	1,005	0,030	3,182

Como se puede observar en todos los casos el valor de  $t_{\text{calculada}} < t_{\text{tabulada}}$ , por lo tanto se acepta la hipótesis de que no existen diferencias significativas que el método es exacto. Esto significa que el método está libre de sesgo, por lo tanto no hay errores sistemáticos dentro del mismo o sea el parámetro está dentro de lo que establece la norma. Esto es un aspecto importante dentro de un laboratorio pues evidencia que en el caso concreto de estudio no se cometen errores significativos relacionados con los analistas, los procedimientos técnicos, el tiempo



en que se realiza el ensayo ni los reactivos y medios empleados.

### 3.1.3. Resultados de la evaluación de la incertidumbre

Finalmente se puede dar a conocer los valores encontrados correspondientes a las impurezas en el mineral laterítico con su correspondiente incertidumbre.

La tabla 3.8 muestra los valores de incertidumbre derivados de la investigación por elementos estudiados del patrón L1.

Tabla 3.8 Valores de incertidumbre en la muestra patrón L1

<b>Elemento</b>	<b>Incertidumbre</b>
Aluminio	$1,99 \pm 0,011$
Cromo	$1,96 \pm 0,170$
Silicio	$2,80 \pm 0,040$
Magnesio	$0,4101 \pm 0,155$

La tabla 3.9 muestra los valores de incertidumbre derivados de la investigación por elementos estudiados del patrón SN1.

Tabla 3.9 Valores de incertidumbre en la muestra patrón SN1

<b>Elemento</b>	<b>Incertidumbre</b>
Aluminio	$0,4868 \pm 0,179$
Cromo	$0,410 \pm 0,151$
Silicio	$39,46 \pm 0,155$
Magnesio	$19,25 \pm 0,156$



### 3.1.4. Resultados del análisis del comportamiento de los límites de repetibilidad determinados en las muestras estudiadas bajo condiciones de lectura en la empresa "Comandante: Pedro Soto Alba"

Para comprobar el comportamiento de los parámetros calculados dentro de una misma corrida en un tiempo corto y empleando otro instrumento se realiza una prueba de análisis de 2 muestras preparadas según el procedimiento y se miden los elementos. Para cada caso se realizan 9 réplicas y se calcula el promedio para su comparación.

La tabla 3.10 Refleja los resultados de los valores de comparación con otro laboratorio para la muestra patrón L1

Tabla 3.10 Resultados de la comparación de la repetibilidad con laboratorio 2 en muestra patrón L1

Elementos	Valor esperado	Valor medido laboratorio 2	Diferencia esperado/ medido	Valor valor	Límite de repetibilidad
Aluminio	1,99	1,83	0,16		0,068
Cromo	1,96	1,96	0		0,259
Silicio	2,80	2,84	0,04		0,243
Magnesio	0,4101	0,3031	0,107		0,068

Los resultados obtenidos de los límites de precisión en el laboratorio 2 en la muestra patrón L1 con respecto al valor esperado reflejan que existen poca diferencia se observa que el cromo es el elemento que no muestra diferencia.

La tabla 3.11 Refleja los resultados de los valores de comparación con otro laboratorio para la muestra patrón SN1



Tabla 3.11 Resultados de la comparación de la repetibilidad con laboratorio 2 en muestra patrón SN1

<b>Elementos</b>	<b>Valor esperado</b>	<b>Valor medido laboratorio 2</b>	<b>Diferencia Valor esperado/ valor medido</b>	<b>Límite de repetibilidad</b>
Aluminio	0,4868	0,5392	0,052	0,054
Cromo	0,410	0,4293	0,019	0,049
Silicio	39,46	40,53	1,08	0,314
Magnesio	19,25	18,36	0,89	0,356

Los resultados obtenidos de los límites de precisión en el laboratorio 2 en la muestra patrón SN1 con respecto al valor esperado reflejan que presentan poca diferencia se demuestra que el silicio es el elemento que muestra mayor diferencia

Para ampliar el rango de concentraciones bajo estudio se realiza un procedimiento de enriquecimiento de las muestras patrones con cantidades medidas exactamente estimadas a través de cálculos y se miden en el instrumento bajo las mismas condiciones que las anteriores.

La tabla 3.12 Refleja los resultados de los valores de comparación de la repetibilidad con otro laboratorio para la muestra mezcla de patrones



Tabla 3.12 Resultados de la comparación de la repetibilidad con laboratorio 2 en mezclas de muestras patrones

<b>Elementos</b>	<b>Valor medido laboratorio 2</b>	<b>Valor real</b>	<b>Diferencia Valor esperado/ valor medido</b>	<b>Límite de repetibilidad</b>
Aluminio	2,477	2,534	0,057	0,068
Cromo	2,37	2,458	0,088	0,259
Silicio	42,26	41,98	0,27	0,314
Magnesio	19,66	18,93	0,73	0,356

Los resultados obtenidos reflejan que existe cierta influencia de las condiciones de otro laboratorio sobre los resultados analíticos. Por otra parte se necesita de una mayor evaluación de la variabilidad de los resultados variando la concentración de los elementos silicio y magnesio por observarse que presentan los mayores límites de repetibilidad

Tabla 3.13 Resultados de la comparación con laboratorio 2 y adición de estándar a las muestras patrones

<b>Elementos</b>	<b>Valor medido laboratorio2</b>	<b>Valor real</b>	<b>Diferencia Valor esperado/ valor medido</b>	<b>Límite de repetibilidad</b>
Aluminio	10,74	11,120	0,380	0,068
Cromo	5,71	4,724	0,986	0,259

Los resultados obtenidos reflejan que existe cierta influencia de las condiciones evaluadas en otro laboratorio sobre los resultados analíticos. Por otra parte se necesita de una mayor evaluación de la variabilidad de los resultados con el aumento de la concentración de los elementos sobre todo el silicio y magnesio.



La tabla 3.14 muestra los resultados de la comparación de los límites de repetibilidad entre los laboratorios 1 y 2 de la muestra patrón L1

Tabla 3.14 Resultados de la comparación de los límites de repetibilidad entre laboratorios 1 y 2 de la muestra patrón L1

<b>Elementos</b>	<b>Laboratorio 1</b>	<b>Laboratorio 2</b>
Aluminio	0,0684	0,0680
Cromo	0,259	0,259
Silicio	0,253	0,243
Magnesio	0,068	0,068

Los resultados muestran que los límites de reproducibilidad entre laboratorios uno y dos son similares demostrando una adecuada precisión en el trabajo realizado por ambos con las condiciones propia de cada uno.

La tabla 3.15 muestra los resultados de la comparación de los límites de repetibilidad entre los laboratorios 1 y 2 de la muestra patrón SN1

Tabla 3.15 Resultados de la comparación de los límites de repetibilidad entre laboratorios 1 y 2 de la muestra patrón SN1

<b>Elementos</b>	<b>Laboratorio 1</b>	<b>Laboratorio 2</b>
Aluminio	0,054	0,054
Cromo	0,049	0,049
Silicio	0,314	0,314
Magnesio	0,356	0,356

Los resultados muestran que los límites de reproducibilidad entre laboratorios uno y dos son iguales demostrando precisión en los resultados del trabajo realizado por ambos con las condiciones propia de cada uno.



## **Leyenda:**

Laboratorio 1: Laboratorio analítico del Centro de Investigaciones del Níquel. "Capitán Alberto Fernández Montes de Oca".

Laboratorio 2: Laboratorio de la Empresa "Comandante Pedro Soto Alba".

## **3.2. Valoración socio- económica**

### **3.2.1. Impacto social**

El impacto social con el estudio del desempeño del método garantiza la calidad de la caracterización química al definir los valores de precisión y exactitud aplicables al estudio de impurezas en el mineral laterítico, se ampliarían las posibilidades de demostrar la competencia técnica de la unidad de proyecto laboratorio del Centro de investigaciones del Níquel, para certificar la calidad de la materia prima que se suministra a la Industria Cubana del Níquel cumpliendo con lo que establece la norma NC ISO/IEC 17025:2006 Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración.

### **3.2.2. Impacto económico**

El estudio del desempeño del método para la determinación de las impurezas de aluminio, cromo, silicio y magnesio en mineral laterítico genera una tabla de límites de aceptación de resultados para el control de calidad de los ensayos reportados a la industria, por su importancia para la mejora la caracterización de la materia prima que se utiliza en las diferentes fábricas, por lo que es importante obtener valores de caracterización química de calidad certificados y así evitar la aceptación de resultados no conformes y repetición de análisis por desconocimiento de los límites de calidad entre las muestras.

## **3.3. Análisis costo- beneficio.**

El trabajo tiene en cuenta los costos por repetición de análisis que por desconocimiento de los límite hasta ahora son rechazados lo cual involucran reactivos gastados, gases para el trabajo del equipo de espectrofotometría de



emisión por plasma inductivamente acoplado, tiempo- salario de los operarios y tiempo en el atraso de la respuesta analítica.

Se tiene en cuenta además que nuestro laboratorio destina alrededor de 15 mil pesos al año para los costos de calidad que al conocerse estos límites de y realizarse el cálculo de la incertidumbre para los ensayos que se realizan se reducirían alrededor de un 40%, lográndose un ahorro de alrededor de 6000 pesos por año al evitarse intercomparaciones con otros laboratorios para confirmación de resultados.



## CONCLUSIONES

Teniendo en cuenta los resultados realizados se plantean las conclusiones siguientes:

- El ensayo para la determinación de aluminio, cromo, magnesio y silicio en minerales lateríticos por espectrometría de emisión por plasma inductivamente acoplada presenta una adecuada precisión que varía de manera proporcional a los valores de concentración de cada elemento en particular.
- La exactitud determinada demuestra que el método estudiado no manifiesta presencia de errores sistemáticos.
- Se determinaron los valores de incertidumbre asociado a cada resultado analítico.



## RECOMENDACIONES

Según los resultados obtenidos en este trabajo se recomienda.

1. Realizar un estudio de la reproducibilidad del método de determinación de aluminio, cromo, sílice y magnesio en minerales por espectrofotometría de emisión atómica inductivamente acoplada con un mayor número de laboratorios.
2. Aplicar los valores de límites de repetibilidad y de incertidumbre obtenidos en el control de calidad del laboratorio del Centro de Investigaciones del níquel Capitán: "Alberto Fernández montes de Oca".



## BIBLIOGRAFÍA

1. ACEVEDO, E., ALVAREZ, A., (1992) Aplicación del ICP-OES al control de la producción y la investigación. Informe Técnico. Ciudad de la Habana: Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica.
2. ALVAREZ, PRIETO M. (2007). La calidad en los Laboratorios de Ensayo. Notas del Curso, Moa: CEINNIQ.
3. BASSAS, P; CAPOTE, N; TERRERO, O. (2007). Implementación de la metodología para la caracterización del Ferróníquel incluyendo la materia prima, polvos y escorias. Informe Técnico. Moa: Centro de Investigaciones del Níquel.
4. COSNIER, A.; YVON, J. (2001). Manual de usuario ICP. SPECTROMETERS.
5. CRUBELLATI, R; DI RISIO, C.D. (2009). Aspectos prácticos de la validación e incertidumbre en medidas químicas. Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, 1ª edición. Argentina.
6. EURACHEM /CITAC. (1998). Guide to Method Validation and Related Topics. The Fitness for Purpose of Analytical Methods.
7. EURACHEM /CITAC.(1993). Guidance Document No. 1/WELAC. Accreditation for chemical laboratories: Guidance on the interpretation of the EN 45000 series of standards.
8. EURACHEM/CITAC. (2000). Guide quantifying Uncertainty in Analíticas Measurements, 2a. Ed.
9. FAO/IAEA.(1997). Validation of analytical methods for food control, Report of Joint. Expert Consltation.
- 10.ISO 9000:2000. Sistema de Gestión de la Calidad. Fundamentos y Vocabulario.
- 11.MORENO J. A. (2005) Metodología para el cálculo de Incertidumbre. Mexico.



12. NC ISO/IEC 17025: 2006. Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de calibración y ensayo.
13. NC TS-368.2004. Guía para la validación de métodos de Ensayo Químicos para Alimentos.
14. NC. PROYECTO. (2001). Estimación y expresión de la incertidumbre de la medición en análisis químico. 2<sup>da</sup> revisión 1<sup>ra</sup> ed.
15. NC. PROYECTO. (2001). Guía para la validación de métodos ensayos químicos para alimentos. 7<sup>ma</sup> revisión. 1<sup>ra</sup> ed.
16. Regulación No 41- 2007. Validación de métodos analíticos.
17. ROJAS PURÓN A.L. (1995). Principales fases portadoras de Níquel en los horizontes lateríticos del yacimiento Moa, tesis Doctoral, ISMM, 1995.
18. SEGEMAR (2008). Servicio Geológico Minero Argentino. [en línea]. [Consultado: 2009-05-04]. Disponible en: [http://www C:\Documents and Settings\SEGEMAR](http://www.C:\Documents and Settings\SEGEMAR).
19. TERRERO, SOFFÍ, O. (2011). Determinación de cadmio, plomo, calcio, silicio, cromo, aluminio, en el óxido de níquel sinterizado. Moa. Centro de Investigaciones de la Laterita: "Capitán Alberto Fernández Montes de Oca".
20. UPL- M- Manual de Calidad de la Unidad de Proyecto Laboratorio del Centro de Investigaciones de la Laterita: "Capitán Alberto Fernández Montes de Oca". Versión 05.
21. UPL- PG- 13. Validación de Métodos Analíticos.
22. UPL- PG-12. Cálculo de Incertidumbre. Versión 02.
23. UPL-PT-I-07. Minerales sólidos y otros. Determinación de la composición. Método Espectrometría de plasma inductivamente acoplado.
24. VARGAS, O, E. (2007). Validación de los métodos de ensayos de los óxidos de níquel en polvo y sinterizado. Informe Técnico .Moa: Empresa Ernesto Che Guevara.