

Preparación y uso de cartas de control a partir de una muestra de control interno de minerales niquelíferos

Preparation and use of control charts from a sample of internal control of nickel minerals



<http://opn.to/a/QGbTu>

Lierli Oconnor Montero ^{1*}, Isora M. Arcia Rivero ², Malvis Jarrosay Candó ²

RESUMEN: El presente trabajo centra su objetivo en la obtención de Cartas de Control en el estudio del proceso de caracterización de muestras niquelíferas, que como parte del control interno de la calidad (CIC), se ha realizado para asegurar el control de la variabilidad de este proceso y permitir la entrega de resultados analíticos confiables. Como resultados esenciales se presentan las bases de datos construidas en la caracterización de la Muestra de Control Interno de mineral niquelífero y las Cartas de Control para las tres variables independientes estudiadas (%Ni, %Co y %Fe). De manera implícita, y para llegar a los resultados, fue necesario estudiar y formalizar gráficamente el comportamiento de las mediciones en el sentido del ajuste de la normalidad y frecuencia de los resultados de cada variable. El procesamiento de la información fue realizado con la ayuda de los sistemas Statgraphics y Minitab.

Palabras clave: Cartas de control, muestra de control interno.

ABSTRACT: This paper focuses on obtaining Control Charts in the study of the process of characterization of nickeliferous samples, which as part of the internal quality control (CIC), has been carried out to ensure the control of the variability of this process, and allow the delivery of reliable analytical results. The essential results are the databases built on the characterization of the Internal Control Sample of nickeliferous ore and the Control Charts for the three independent variables studied (% Ni, % Co and % Fe). Implicitly, and in order to arrive at the results, it was necessary to study and graphically formalize the behavior of the measurements in the sense of adjusting the normality and frequency of the results of each variable. The information processing was carried out with the help of Statgraphics and Minitab systems.

Keywords: Control charts, internal control sample.

INTRODUCCIÓN

La División de Caracterización de Materiales (DCM) del CIPIMM cuenta con un Sistema de Control Interno de la Calidad que emplea el control de la exactitud mediante el uso de Materiales de Referencia (MR), Materiales de Referencia Certificados (MRC) y Muestras de Referencia Internas (MRI). Estas últimas evaluadas en el propio laboratorio y trazadas contra los Materiales de Referencia, variante que permite mantener un control sistemático más económico y que a su vez garantiza la calidad de los resultados. A todas estas muestras les

denominaremos Muestras de Control (MC). Este sistema se emplea en el control de todos los ensayos químicos.

El control que se practica tiene como objetivo detectar los errores casuales y sistemáticos que afectan la precisión y veracidad en las mediciones. Los que limitan la precisión son aquellos que los resultados obtenidos varían indistintamente en sentido opuesto alrededor del valor real y los que afectan la veracidad son la causa de que los resultados obtenidos se alejan del valor real.

Recibido: 06/07/2019

Aprobado en su forma original: 17/05/2020

¹Departamento de Ingeniería en Metalurgia y materiales, Universidad tecnológica de La Habana “José A. Echeverría”, Marianao, La Habana, Cuba.

²Centro de Investigación para la Industria Minero-Metalúrgica (CIPIMM), La Habana, Cuba.

*Autor para correspondencia: Lierli Oconnor Montero. E-mail: loconnor@mecanica.cujae.edu.cu

La veracidad de los resultados en los ensayos realizados se controla a través del uso de Materiales de Referencia Certificados y Materiales de Referencia, los cuales se utilizan de acuerdo a la naturaleza química de la muestra y se incorporan dentro del lote como una muestra más.

Los laboratorios de análisis necesitan algún tipo de herramienta para asegurar sistemáticamente la trazabilidad de los resultados que proporcionan. Una de las herramientas más utilizadas son los gráficos (o cartas) de control.

El Control Interno de la Calidad utiliza el análisis de las Muestras de Control (MC) para monitorear el comportamiento estadístico de los resultados, y la duplicación de muestras de ensayo para monitorear la precisión. Utilizando los valores encontrados en el análisis de la muestra de control se obtienen las Cartas de Control, que una vez graficadas y obtenidos sus parámetros son utilizadas en el sistema de control del Laboratorio. (Álvarez, 2015).

Con una Carta de Control o Gráfico de Control a partir de una Muestra Control Interno de minerales niquelíferos se puede observar y analizar con datos estadísticos la variabilidad y el comportamiento del ensayo químico. Esta alternativa permite distinguir los errores más comunes en los ensayos cuando nos referimos a la variabilidad o gráfico de dispersión en los resultados. Las Cartas de Control para variables son las que se aplican a características individuales de calidad, son aquellas que requieren los instrumentos de medición. Las más usuales son la media y la desviación estándar.

En presencia del sistema de control de la calidad disponible en la DCM, de disponer de técnicas de análisis instrumental tales como Espectrofotometría de Absorción Atómica por el procedimiento técnico de digestión ácida y de la frecuente necesidad de la determinación de níquel, cobalto y hierro en muestras de minerales niquelíferos entonces se plantea el problema de cómo realizar el control de calidad de los resultados de tales determinaciones.

Para resolver el problema anterior se desarrolló la alternativa de Cartas de control a la Muestra de Control en los lotes de ensayo. Los resultados de las mediciones se presentan en este artículo.

MATERIALES Y MÉTODOS

La materia prima utilizada en este trabajo es un mineral niquelífero compósito que se aplica para la evaluación de la reproducibilidad interna de laboratorio y que se encuentra registrándose en la actualidad en nuestro Sistema de Control Interno con los Gráficos de Control.

Los minerales de níquel, los productos intermedios de su procesamiento y las colas de estos forman parte de los materiales con mayor demanda de análisis en el Laboratorio. Los elementos más solicitados son: níquel, cobalto y hierro, cuya determinación se realiza con mayor frecuencia por Espectrofotometría de Absorción Atómica, por aspiración directa en llama aire/acetileno, después de una digestión ácida con HCl, HNO₃ y HF.

EL procedimiento técnico empleado de digestión ácida, se encuentra en el Manual de Procedimientos de nuestro Laboratorio.

Los reactivos utilizados todos son P.A.

- Solución Estándar primario de Ni 1000 µg/mL (1 mL = 1 mg de Ni)- Disuelva 1.0000 g de níquel metálico en 50 mL de ácido nítrico 5 M. Diluir a 1 L en un frasco volumétrico con agua destilada.
- Solución estándar primario de Co 1000 µg/mL (1 mL = 1 mg de Co)- Disuelva 1.0000 g de cobalto metálico en 50 mL de ácido clorhídrico 5 M. Diluir a 1 L en un frasco volumétrico con agua destilada.
- Solución estándar primario de Fe 1000 µg/mL (1 mL = 1 mg de Fe)- Disuelva 1.0000 g de hierro en polvo o granallas en 20 mL de ácido clorhídrico 5 M y 5 mL de ácido nítrico (d = 1.42 g/cm³). Diluir a 1 L en un frasco volumétrico con agua destilada.

En todos los casos están reservados en frascos de plásticos para la preparación de las curvas de calibración.

Los intervalos de concentración establecidos por el procedimiento, para muestras niquelíferas y producto de su procesamiento se muestran continuación en la [tabla 1](#).

El equipo empleado es un Espectrómetro de Absorción Atómica Marca VARIAN Modelo AA240 que se emplea durante la ejecución de

ensayos. Es un instrumento para analizar una solución de un metal en una matriz determinada, que requiere condiciones instrumentales diferentes. El equipo Varían está altamente automatizado, teniendo un mínimo de operaciones manuales. Por lo que el fabricante suministra conjuntamente con el equipo un programa software para su empleo en las mediciones.

Tabla 1. Intervalos de concentración por el procedimiento

Elemento	Rangos de concentración Solidos %
Ni	6 a 0,006
Fe	75 a 0,0075
Co	3 a 0,00

Preparación de las soluciones de calibración

Las soluciones de calibración tienen las concentraciones que se muestran a continuación en la [tabla 2](#).

Tabla 2. Concentración de las Soluciones de Calibración

Elementos	Concentración, µg/mL			
Fe	12	20	40	60
Co	0.9	3	5	7
Ni	1	4	7	12

Estas soluciones tienen las mismas condiciones de acidez que las muestras y son conservadas en frascos de plásticos.

Líneas analíticas y condiciones instrumentales

La selección de las líneas analíticas y condiciones instrumentales se muestran en la [tabla 3](#).

Los demás parámetros quedan, como están predeterminados en el software del programa del equipo.

El fundamento de los gráficos de control se basa en la asunción de la normalidad de los resultados de medición: cuando se lleva a cabo

algún proceso (por ejemplo, un método de análisis) de forma sistemática, es decir, bajo las mismas fuentes de influencia o variación, el proceso se verá afectado por errores aleatorios que conducirán a una distribución normal de los resultados. Esta afirmación es una consecuencia del teorema del límite central. Se dirá que el método analítico está bajo control si los resultados obtenidos con este método siguen las características de una distribución normal. ([Aguiar, 2000](#)).

En la preparación de cartas de control se evaluó el funcionamiento del equipo E.A.A mediante los ensayos de repetibilidad y reproducibilidad de los resultados, el material de control puede detectar errores sistemáticos, pero las cartas de control resultan un excelente complemento para el control interno de la calidad del laboratorio. Todas las mediciones que se realizaron por EAA son tabuladas en Excel y fueron evaluadas por STATGRAPHICS Centurion XV y MINITAB. ([Gutiérrez, 2004](#)).

Elaboración de Carta de Control o Gráfico de Control

En el desarrollo de la Carta de Control los valores de la Muestra de Control, en el Gráfico de Control de tipo Shewhart están determinados por la media y la desviación estándar de las determinaciones en función del número consecutivo de su ejecución.

Donde la media \bar{X} es la media de los subgrupos, la desviación estándar del proceso es la que indica qué tan variables son las mediciones individuales, y n es el tamaño del subgrupo. El Gráfico de Control Shewhart está formado por tres líneas paralelas, a saber:

- i. Línea central (LC), representa el valor de a media aritmética de la variable que se representa en eje de las coordenadas.
- ii. Línea de Control Superior (LCS) e inferior (LCI), los cuales están en una posición tal que

Tabla 3. Condiciones instrumentales

Elemento	Longitud de onda (nm)	Corriente de lámpara (mA)	Ancho de banda (nm)	Tiempo de integración (s)	Corrección de fondo
Co	240,7	6	0,2	3	Si
Fe	248,3	3	0,2	3	No
Ni	232,0	3	0,2	3	Si

si el proceso está en control estadístico, hay una alta probabilidad de que todos los valores de la variable están dentro de estos límites, tal y como aparece en la figura.

Si al menos un punto está fuera de los límites de control, esto es señal de que la determinación está fuera de control estadístico y se hace necesario investigar cuál es la causa.

Aproximadamente el 95% de los resultados han de encontrarse dentro del intervalo: valor de la muestra de control $\pm 2s$ y aproximadamente el 99% de los resultados han de encontrarse dentro del intervalo: valor de la muestra de control $\pm 3s$ (Figura 1) (Álvarez, 2015). Cuando los resultados de los análisis de la muestra de control a lo largo del tiempo se encuentran dentro de los límites aceptados. (Jurán, 1994).

En la construcción de un gráfico de control podemos distinguir las siguientes etapas:

- Etapa de aprendizaje. En esta etapa se obtienen los resultados iniciales con la muestra de control. Donde se comprueba la normalidad y la presencia de resultados discrepantes y su eliminación. Este valor debería obtenerse con un mínimo de 15- 30 análisis de la muestra de control.
- Etapa de control. En esta etapa se representan en el tiempo los diversos resultados de la muestra de control con el objetivo de detectar tendencias y situaciones fuera de control. (Riu & Jordi, 2005).

Para la construcción de la Carta de Control las fórmulas utilizadas se muestran en la tabla 4.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de la Muestra de Control en las determinaciones Ni, Co, Fe por E.A.A fueron

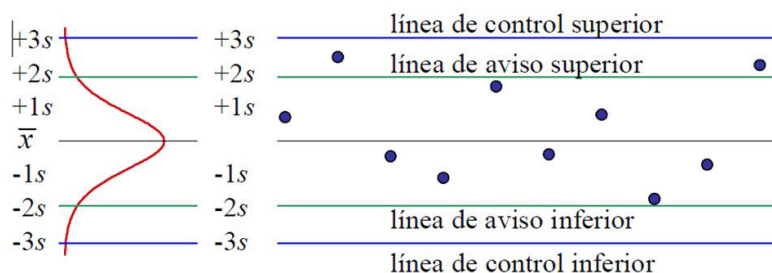


Figura 1. Líneas de aviso y de control en un gráfico de control de valores individuales.

Tabla 4. Fórmulas para calcular parámetros de Cartas

Carta \bar{X}	Carta X (Mediciones Individuales)	Carta \bar{R}	Carta \overline{RM} (Mediciones Individuales)	Carta X (Valores Estándares)
LA _S $\bar{x} + A_2\bar{R}$	$\bar{x} + 3\overline{RM}/d_2$	$D_4\bar{R}$	$D_4\overline{RM}$	$\mu + A\sigma$
LC \bar{x}	\bar{x}	\bar{R}	\overline{RM}	μ
LA _I $\bar{x} - A_2\bar{R}$	$\bar{x} - 3\overline{RM}/d_2$	$D_3\bar{R}$	$D_3\overline{RM}$	$\mu - A\sigma$

μ : Media certificada o estándar

σ : Desviación estándar certificada

\bar{x} : Media aritmética

$\bar{\bar{x}}$: Media de medias aritméticas grupales

A, A₂, d₂, D₃, D₄: constantes tabuladas dependientes del tamaño de la muestra.

$$\text{Rango medio: } \bar{R} = \frac{\sum_{i=1}^m R_i}{m} \quad R_i = x_{\max} - x_{\min}$$

$$\text{Rango móvil medio: } \overline{RM} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - x_{i+1}|}{n}$$

compilados por el Sistema de Control Interno de la Calidad. Se muestra en la [tabla 5](#).

Test de Normalidad de los resultados

La comprobación de los resultados se realizó en Programa Minitab 15 para mostrar el estadístico de Test de Kolmogorov- Smirnov en una gráfica de probabilidad normal. Los comportamientos obtenidos para los respectivos porcentajes (%Ni, %Co y %Fe) se muestran en las gráficas que vienen a continuación y que son identificadas como Test de normalidad y gráficas de distribución y frecuencia.

La primera gráfica es para establecer que las características estudiadas han sido ajustadas a una distribución normal, lo que permite establecer el criterio de aplicar este tipo de distribución para cualquier cálculo de frecuencia de ocurrencia de valores. Los [gráficos no 1 - 6](#), de distribución y frecuencia, permiten visualizar los comportamientos obtenidos.

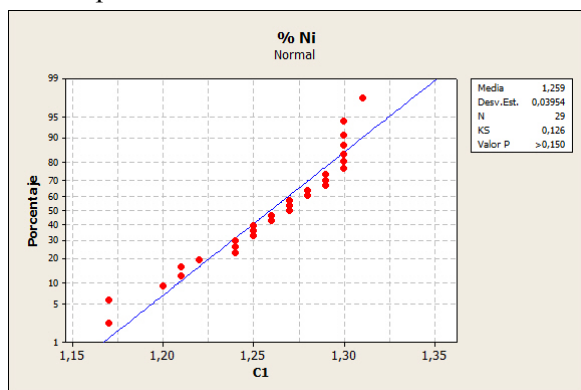


Gráfico 1. Test de Normalidad Ni

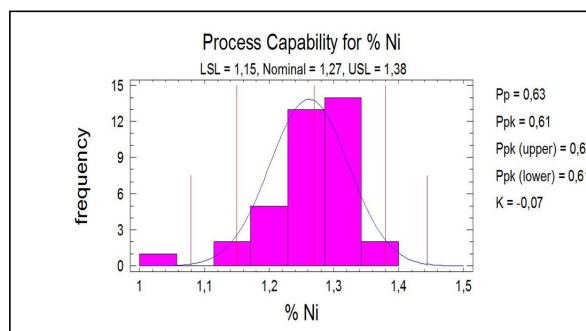


Gráfico 2. Distribución normal y frecuencia Ni

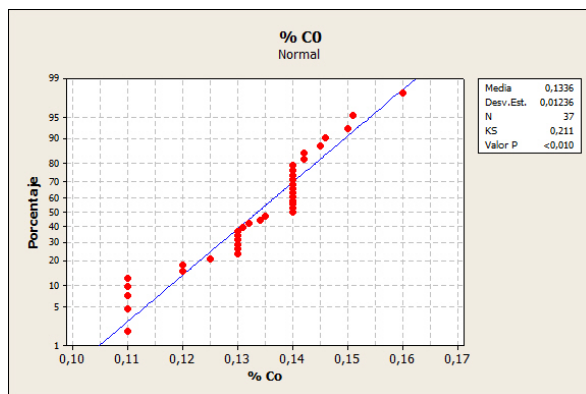


Gráfico 3. Test de Normalidad Co

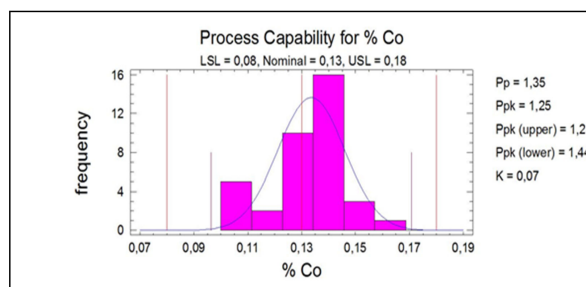


Gráfico 4. Distribución normal y frecuencia Co

Tabla 5. Resultados de la compilación de las muestras M.C

%Ni				%Co				%Fe			
1,30	1,30	1,17	1,22	1,30	0,14	0,11	0,13	45,8	43,80	42,4	42,6
1,27	1,31	1,26	1,21	1,30	0,13	0,14	0,14	42,0	47,22	46,53	44,6
1,24	1,29	1,26	1,25	1,29	0,14	0,13	0,13	41,20	44,80	42,4	44,6
1,29	1,29	1,18	1,24	1,36	0,11	0,16	0,13	44,4	45,82	44,8	42,4
1,27	1,36	1,20	1,30		0,14	0,14		42,6	44,0	45,0	44,8
1,25	1,36	1,28	1,24		0,13	0,13		47,0	42,40	42,4	44,4
1,18	1,30	1,25	1,30		0,14	0,14		44,80	43,20	44,6	48,39
1,17	1,31	1,30	1,27		0,11	0,11		44,0	42,4	42,4	44,4
1,21	1,28	1,26	1,33		0,14	0,14		44,80	43,6	44,6	48,1

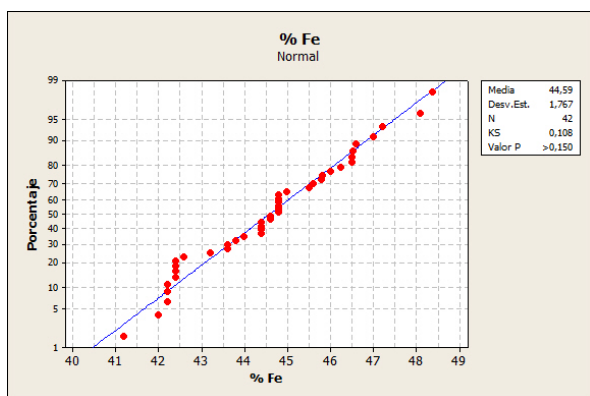


Gráfico 5. Test de Normalidad Fe

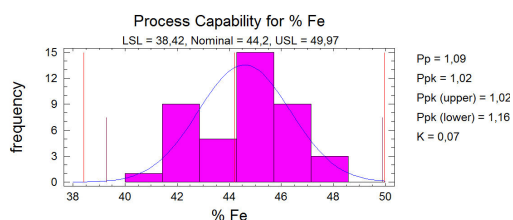


Gráfico 6. Distribución normal y frecuencia Fe

Cartas de Control obtenidas

En las determinaciones de los respectivos porcentajes de Ni, Co y Fe de la Muestra de Control se muestra que los valores se encuentran dentro de los límites aceptados y en consecuencia se establece que el sistema de calidad está bajo control estadístico.

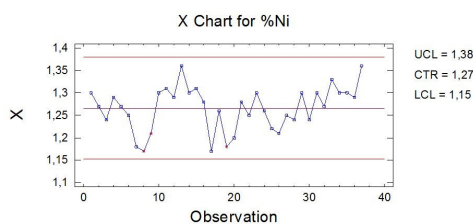


Gráfico 7. Carta de Control de Observaciones individuales comportamiento del % Ni

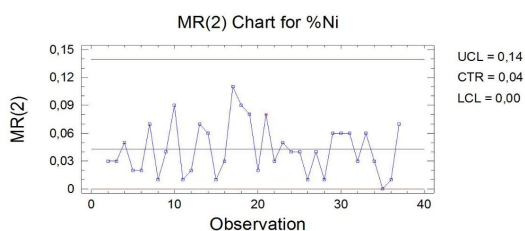


Gráfico 8. Comportamiento MR de las observaciones del % Ni

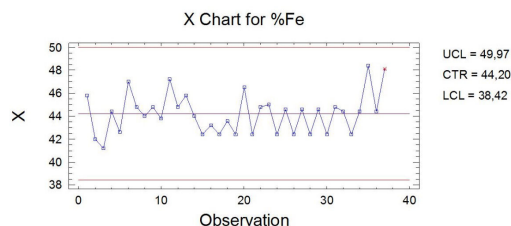


Gráfico 9. Carta de Control de Observaciones individuales comportamiento del % Fe

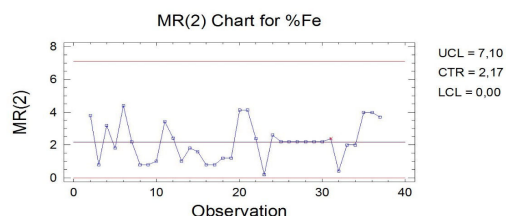


Gráfico 10. Comportamiento MR de las observaciones del % Fe

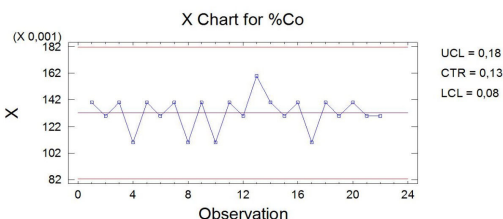


Gráfico 11. Carta de Control de Observaciones individuales comportamiento del % Co

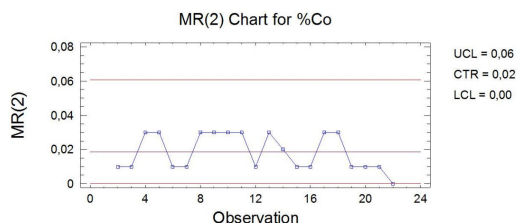


Gráfico 12. Comportamiento MR de las observaciones del % Co

CONCLUSIONES

1. La Carta de Control o Gráfico es una herramienta estadística muy útil para ver las tendencias en la Muestras de Control Interno y el comportamiento de los resultados y es una alternativa para implementar el Sistema de Control Interno de Calidad del Departamento Caracterización de Materiales.
2. El uso de cartas de control de mediciones individuales permitió obtener, para esta muestra de control de mineral de níquel, los valores medios y los límites de aceptación que se utilizarán para la confección de las correspondientes cartas que formarán parte del

sistema de control interno de calidad, de muestras de matriz similar. Los resultados obtenidos para la muestra evaluada respecto de la media son los siguientes: Ni: 1,27% \pm 0,11%, Fe: 44,20% \pm 5,77% y Co: 0,13% \pm 0,05%. Aunque los valores obtenidos, especialmente para el Fe, no son los deseados, se continúa trabajando para mejorarlo.

BIBLIOGRAFÍA

- Álvarez, P. M. 2015. *Curso La Metrología y la Calidad de los Laboratorios Químicos*. La Habana, Cuba: Universidad de La Habana. 47 p.
- Aguiar, N. & Delgado, D.M. 2010. *Técnicas Estadísticas: herramientas para el mejoramiento de la calidad. Guía para la utilización de las técnicas estadísticas y básicas*. NC-ISO 9001:2000. La Habana, Cuba: ININT.
- Arcia, R.I. 2017. "Confección y uso de cartas de control a partir de una muestra de control interno de minerales niquelíferos". En: Núñez, C.K. *Convención de ciencias de la tierra, Simposio Geología, Exploración y Explotación de las Lateritas Niquelíferas*, La Habana, Cuba: Sociedad Cubana de Geología, pp. 77.
- Gutiérrez P.H., 2004. *Control Estadístico de Calidad y Seis sigma*. México: McGraw Hill Interamericana, 206 p., ISBN 970-10-4724-9, Available: <http://www.megraw-hill.com.mx> [Consulted: March 10, 2017].
- Juran, J.M. 1994. *Quality Control Handbook*. New York, U.U.EE: McGraw Hill, Co.
- Marquez dos Santos, M J. 2015. *Estadística Básica: un enfoque no paramétrico*. Zaragoza. México: Facultad de Estudios, Universidad Nacional Autónoma de México. Available: <http://www.zaragoza.unam.mx> . [Consulted: June 10, 2017].
- Riu, J. 2015. *Gráficos de control de Shewhart*. Available: <http://www.quimica.urv.es/quimio> , [Consulted: February 10, 2017]

Los autores de este trabajo declaran no presentar conflicto de intereses.

Este artículo se encuentra bajo licencia [Creative Commons Reconocimiento-NoComercial 4.0 Internacional \(CC BY-NC 4.0\)](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)