

## VALIDACIÓN ESTADÍSTICA DEL PROCEDIMIENTO ANALÍTICO PARA EL ANÁLISIS DE MINERALES NIQUELÍFEROS MEDIANTE ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA.

### STATISTICAL VALIATION OF ANALITICAL PROCEDURE FOR ANALYSIS OF NICKELIFEROUS MINERALS BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY.

Miladys Aróstegui Aguirre <sup>(1)</sup>, Guillermo Cilano Campos <sup>(1)</sup>, Adalyz Ferreiro Fernández <sup>(1)</sup>

En el presente trabajo se tiene como objetivo principal la validación de una técnica para el análisis de minerales níquelíferos y productos de su procesamiento, empleando la fusión con metaborato de litio para la digestión de las muestras y una determinación final de los elementos Ni, Mg, Fe y Co mediante la espectrometría de absorción atómica.

Los parámetros evaluados en esta validación fueron los siguientes: límite de detección, y la precisión expresada como repetibilidad, reproducibilidad e incertidumbre. Para ello, se analizaron por triplicado y durante diez días, una muestra típica y siete ensayos en blanco fortificados, obteniendo resultados como se muestra en la tabla siguiente:

Elemento	Reproducibilidad SR <sup>2</sup> %	Repetibilidad Sr <sup>2</sup> %	U expandida %
Ni	0,00002	0,000030	0,0128
Co	0,00008	0,000012	0,0190
Mg	0,00005	0,000233	0,0146
Fe	0,00315	0,000535	0,1159

Con el objetivo de evaluar la presencia de errores sistemáticos significativos, se llevó a cabo la determinación de los elementos Ni, Mg, Fe y Co en diez pesadas independientes de una Muestra de Referencia Certificada de mineral laterítico L-1, obteniéndose finalmente resultados satisfactorios y quedando demostrado que el sesgo obtenido por el método utilizado es aceptable, y por consiguiente su veracidad.

#### Palabras clave:

This work has as main objective validation of a technique for the analysis of nickeliferous mineral and products of their processing, using lithium metaborate fusion for digestion of the samples and a final determination of the elements Ni, Mg, Fe and Co by atomic absorption spectrometry.

The parameters evaluated in this validation were: detection limit and precision expressed as repeatability, reproducibility and uncertainty. To this, were analyzed in triplicate, for ten days, a typical sample and seven fortified blank tests, obtaining results as shown in the following table

Element	Reproducibility SR <sup>2</sup> %	Repeatability Sr <sup>2</sup> %	U expanded %
Ni	0.00002	0.000030	0.0128
Co	0.00008	0.000012	0.0190
Mg	0,00005	0,000233	0,0146
Fe	0,00315	0,000535	0,1159

In order to assess the presence of significant systematic errors was conducted to determine the elements Ni, Mg, Fe and Co in ten separate weigh of a lateritic ore L-1 Certified Reference Sample, finally obtaining satisfactory results being shown to bias obtained by the method used is acceptable, and therefore its accuracy.

#### Keywords:

Recibido: 23 de abril del 2015

Aprobado en su forma original: 18 de marzo del 2016

(1) Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica (CIPIMM), Varona 12028 Km<sup>1/2</sup> Boyeros, La Habana, Cuba, CP-10800 Correo electrónico: [miladys@cipimm.minem.cu](mailto:miladys@cipimm.minem.cu)

## INTRODUCCIÓN

En la actualidad, los depósitos de níquel en Cuba son reconocidos como uno de los mayores del mundo, representando aproximadamente el 37% de las reservas de níquel del planeta. Por otra parte, la industria del níquel y el cobalto son una de las fuentes de ingreso más importantes de Cuba. Hasta el año 2012, se han producido más de setenta y cinco mil toneladas de níquel y cobalto procedentes de los minerales lateríticos y saprolíticos en las tres plantas metalúrgicas existentes en el norte de la provincia de Oriente. Además, en las diferentes etapas geológicas de valoración, clasificación y prospección de minerales, se necesita llevar a cabo tales determinaciones de Ni, Co y Fe en los distintos laboratorios químicos de las empresas geológicas de la República de Cuba desde hace más de cuarenta años.

Desafortunadamente los mejores depósitos han sido prácticamente agotados, aun así, las empresas involucradas en esta industria pretenden aumentar los volúmenes de producción, por lo que se enfrentan al reto de explotar con eficiencia yacimientos más complejos, menos potentes y más variables

Con el objetivo de efectuar los balances metalúrgicos y el control de la calidad durante la producción y la exportación de los diferentes productos finales de la industria del níquel, se requieren procedimientos analíticos de muy alta precisión y veracidad. La Espectrometría de Absorción Atómica (EAA) es ampliamente empleada en estudios geológicos para las determinaciones de Co, Fe, Mg, Mn, Ni y otros en lateritas y serpentinas.

El Centro de Investigación para la Industria Minera Metalúrgica (CIPIMM) cuenta en su estructura con un Departamento de Caracterización de Materiales (DCM), en el que se emplean dos procedimientos analíticos para la determinación de tales elementos, mediante la fundición con metaborato de litio o mediante la digestión ácida. En ambos procedimientos, la determinación final se realiza a través de técnicas analíticas avanzadas como la (EAA) o la Espectrometría

de Emisión Atómica con Plasma Inductivamente Acoplado (EEA-ICP).

El DCM para su próxima acreditación, se encuentra inmerso en una actualización de toda su documentación del Sistema de Calidad, incluidos los procedimientos técnicos. En el caso de los procedimientos para el análisis de los minerales de níquel, presentaban algunos errores en su documentación y en el uso arbitrario de las soluciones de referencia mediante las técnicas instrumentales, por lo que se decidió revisarlos técnica y metodológicamente para su adecuada aplicación; además tuvimos la adquisición de un nuevo equipo, lo que trajo consigo la necesidad de la variación de algunas condiciones instrumentales.

Todos estos cambios determinan la necesidad de efectuar una nueva validación para que el laboratorio pueda demostrar que sus métodos analíticos proporcionan resultados fiables y adecuados para lograr su correspondiente **idoneidad**.

La validación es el establecimiento de la evidencia documental de que un procedimiento analítico conducirá con un alto grado de seguridad, a la obtención de resultados precisos y veraces según se define en importantes documentos de calidad (AEF, 2001, Shap, 2000).

Desde el punto de vista normalizativo, la validación de un método de análisis consiste en la "Confirmación mediante examen y provisión de evidencias objetivas que se cumplen los requisitos particulares para un uso específico determinado" (ISO 8402)

Según la norma ISO/IEC 17025 los laboratorios deben validar todos los métodos que se utilicen en el mismo, tanto los desarrollados, como aquellos procedentes de fuentes bibliográficas o elaboradas por otros laboratorios, teniendo en cuenta el intervalo de concentraciones y las matrices de las muestras de rutina. El grado de la validación en muchos casos no tiene necesariamente que ser completa.

En el Sistema de Calidad del DCM existe un Procedimiento Específico para la validación de los ensayos químicos (PE 3.3 – 01 “Guía para la validación de métodos de ensayos”) en el que se determinan los siguientes parámetros:

Demostración de la Idoneidad Inicial.

- Evaluación del sesgo aportado por la matriz.
- Gráfico de calibración.
- Determinación de la precisión, expresada como repetibilidad y reproducibilidad.
- Determinación de la precisión expresada como incertidumbre.
- Determinación de la veracidad.
- Determinación del rango de concentración o de medición.
- Determinación de la sensibilidad.

En el presente trabajo se determinarán el límite de detección y la precisión expresada como repetibilidad, reproducibilidad e incertidumbre para el PT Análisis de minerales niquelíferos y productos de su procesamiento por EAA, siendo el objetivo del presente la validación del procedimiento analítico en cuestión. Además de evaluar la presencia de errores sistemáticos significativos, mediante la comparación entre las concentraciones certificadas de los elementos Ni, Co, Mg, Mn, y Fe del Material de Referencia mineral laterítico L-1 y los resultados obtenidos por nuestro laboratorio, empleando el procedimiento validado, determinando así la veracidad del método en término de sesgo.

## MATERIALES Y MÉTODOS

La validación del Procedimiento Técnico Analítico se realizó con el uso de muestras de investigaciones tecnológicas con las concentraciones siguientes:

**Tabla I Rangos de concentraciones de los elementos analizados**

Elementos	Sólidos, %
Co, Mg	3,00 a 0,003
Fe	75,0 a 0,075
Ni	6,00 a 0,006

Para el desarrollo del procedimiento se empleó un Espectrómetro de Absorción Atómica modelo Varian AA 240, con las condiciones instrumentales óptimas donde se obtuvieron valores mejores posibles de la relación señal /ruido.

### Reactivos y soluciones de calibración

- Ácido clorhídrico (d = 1,18 g/mL )
- Ácido clorhídrico 5 M
- Ácido clorhídrico 5 % fracción de volumen
- Ácido nítrico (d=1.42 g/mL)
- Ácido nítrico 5 M
- Ácido nítrico 2 M
- Carbonato de Sodio anhidro
- Metaborato de Litio sólido
- Solución de metaborato de litio al 2 %

**Solución estándar primario de Co** (1mL = 1mg de Co). Disuelva 10000g de cobalto metálico en 50mL de ácido clorhídrico 5M. Diluir a 1L en un frasco volumétrico con agua destilada. Reservar en frasco de plástico.

**Solución estándar primario de Ni** (1mL = 1mg de Ni). Disuelva 10000g de níquel metálico en 50mL de ácido nítrico 5M. Diluir a 1L en un frasco volumétrico con agua destilada. Reservar en frasco de plástico.

**Solución estándar primario de Mg** (1mL = 1mg de Mg). Disuelva 10000g de magnesio metálico en 50mL de ácido clorhídrico 5M. Diluir a 1L en un frasco volumétrico con agua destilada. Reservar en frasco de plástico.

**Solución estándar primario de Fe** (1mL = 1mg de Fe). Disuelva 10000g de hierro en polvo o granallas en 20mL de ácido clorhídrico 5M y 5mL de ácido nítrico (d = 1.42g/mL). Diluir a 1L en un frasco volumétrico con agua destilada. Reservar en frasco de plástico.

**Solución estándar primario de Mn** (1mL = 1mg de Mn). Disuelva 10000g de manganeso metálico en 50mL de ácido clorhídrico (d = 1.18g/mL). Diluir a 1L en un frasco volumétrico con agua destilada. Reservar en frasco de plástico.

Las soluciones de calibración fueron preparadas con las concentraciones siguientes que se muestran en la Tabla II y manteniendo

la misma proporción de metaborato de litio y ácido que en las muestras

**Tabla II Soluciones de calibración**

Elemento	Concentración, µg/mL				
Fe	12	20	40	60	
Co	0,9	3	5	7	
Ni	1	4	7	12	
Mg	0,06	0,1	0,2	0,4	0,6

**Tabla III Condiciones Instrumentales**

Elemento	Longitud de onda λ (nm)	Corriente de la lámpara (mA)	Ancho de banda (nm)	Tiempo de integración (segundo)	Patrones (ppm)	Corrección de fondo
Co	240.7	6	0.2	3	1-3-5-7	X
Fe	248.3	3	0.2	3	10- 20-40- 60	–
Mg	285.2	3	0.2	3	0.05-0.1-0.2-0.4-0.5	–
Ni	232	3	0.5	3	1-4-7-12	X

### Preparación de la muestra

Para la disolución de las muestras se pesó 0,2g de muestra seca, se mezcló con 2,0g de metaborato de litio, y se fundió a 1100°C por 15 minutos en crisol de platino, esparciendo el fundido. Luego se dejó enfriar a temperatura ambiente, se lixivió en un vaso de precipitado con 100mL de HCl fracción de volumen 5%, se trasvasó a frasco volumétrico de 250mL y se enrasó.

### Proceso de la validación

Para la determinación del desempeño del método propuesto se realizó el protocolo de validación siguiendo el Procedimiento Específico PE - 3.3 – 01 “Guía para la validación de métodos de ensayos”, con los pasos que a continuación se exponen:

- Demostración de la Idoneidad Inicial.
- Evaluación del sesgo aportado por la matriz.

- Gráfico de calibración.
- Determinación de la precisión, expresada como repetibilidad y reproducibilidad
- Determinación de la precisión expresada como incertidumbre.
- Determinación de la veracidad.

### Demostración de la Idoneidad Inicial

Se incluyó un Ensayo en Blanco (EB) y siete réplicas del Blanco Fortificado (BF) a una concentración entre 10 veces el Límite de Detección del Método (LDM) y el punto medio del gráfico de calibración. Se determinaron los Límites de Detección y cuantificación del método y se realizó el análisis de los ensayos en blanco y de los blancos fortificados, estableciendo así el LDM a través de la siguiente expresión:

$$LDM = t \times S$$

Dónde: t es el valor de la t de Student (3,14 para siete repeticiones)  
S es la desviación estándar para las réplicas.

Se realizó el análisis del Ensayo en Blanco por triplicado y se calculó el LQ a través de la siguiente expresión:

$$LQ = t \times S$$

Dónde: t es el valor de la t de Student (10 para tres repeticiones)  
S es la desviación estándar para las tres réplicas

Para el análisis de Blancos Fortificados se llevó a cabo la medición de las cuatro réplicas del BF, se calculó el recobrado y la precisión para comprobar si satisfacen los valores reportados para el documento normativo. Como no existían criterios de aceptación por parte del cliente, pues se consideró de satisfactorios los valores de 80-120% para el recobrado, y  $\leq 20\%$  para la RSD.

**Evaluación del sesgo aportado por la matriz.**

La muestra fortificada (MF) se analizó antes del análisis de muestras reales (muestras tecnológicas) por el procedimiento técnico propuesto.

Se preparó por triplicado con la misma concentración del BF. Las concentraciones añadidas de los analito para cada elemento fueron los siguientes:

**Tabla III Concentraciones añadidas para los BF**

Elementos	Concentraciones añadidas (g)
Ni	7
Fe	7
Co	2
Mg	0,5

Estas concentraciones son lo suficientemente altas para que sean detectadas por encima del valor en la muestra real, pero no mayor que cinco veces la concentración más alta posible en las muestras reales. A diferencia de los BF, las soluciones que se utilizan para fortificar la matriz, son preparadas a partir de las mismas soluciones que se utilizaron para la calibración

con el objetivo de evitar la introducción de sesgo debido fuentes externas.

Se calculó el %Recobrado corregido para la concentración medida en la muestra real sin fortificar, a través de la siguiente expresión:

$$R = \frac{C_s - C}{S} \times 100$$

Dónde:

Cs es la concentración de la muestra fortificada

C es la concentración inicial de la muestra real

S es la concentración equivalente del analito añadido a la muestra real

Se calculó la media y la desviación típica de los resultados y se aplicó la prueba de t-Student para demostrar si los recobrados obtenidos eran significativamente diferentes de 100:

$$t_{exp} = \frac{Valor\ modular(100 - R)}{CV} \cdot \sqrt{n}$$

Dónde :

R: % de Recuperación Media

n : cantidad de réplicas

CV: Coeficiente de variación del % de Recuperación Media

Como no existieron criterios de aceptación por parte del cliente, se consideraron satisfactorios los valores de 80-120% para el Recobrado.

**Gráfico de calibración.**

Las respuestas de la medición mediante el uso de gráficos de calibración se obtuvieron a través de soluciones patrones en concentraciones que cubren completamente el rango de trabajo. Los resultados se muestran mediante la ecuación de regresión lineal.

**Precisión**

La precisión fue evaluada a través de la estimación de la repetibilidad, reproducibilidad y/o la reproducibilidad intermedia expresada como la reproducibilidad interna, realizando un estudio en el laboratorio a partir de 10 determinaciones por triplicado a diferentes tiempos en muestras diferentes y en diferentes días, obteniéndose la repetibilidad en condiciones que no son exactamente de repetibilidad mediante las siguientes expresiones:

Para triplicados 
$$S_r = \frac{\sum_{i=1}^t (a_i - b_i)^2}{6t}$$
 t: Cantidad de triplicados

La precisión es expresada también como Desviación Típica Relativa, RSD:

$$RSD (\%) = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100$$

**Comparación entre valores certificados y las 10 muestras del Material de Referencia.**

**Veracidad**

La veracidad determina el grado de coincidencia existente entre el valor medio obtenido de una serie de resultados y un valor de referencia aceptado. La misma puede ser determinada mediante el sesgo.

Una variante utilizada con el fin de verificar nuestros resultados fue el análisis a 10 muestras del Material de Referencia Certificado Laterita Niquelífera L-1, utilizando el procedimiento en cuestión, demostrando de esta manera la ausencia de errores sistemáticos significativos y la veracidad expresado como sesgo.

**RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Los valores de EB, LDM y LQ se muestran en la siguiente Tabla IV:

**Tabla IV Valores de EB, LDM, LQ**

Elemento	EB	LDM	LQ
Ni	0,001	0,20	0,006
Co	0,002	0,12	0,001
Fe	0,001	0,06	0,001
Mg	0,0001	0,0033	0,001

Dado que los EB para cada uno de los analitos estuvieron por debajo del LDM, se consideran los mismos satisfactorios.

La Tabla V muestra los valores de % de Recobrado y las Desviaciones Estándar Relativa (RSD) de los BF.

**Tabla V % Recobrados y RSD de los BF**

Elemento	% Recobrado	% RSD
Ni	113,27	0,8133
Co	104,42	1,7903
Fe	103,30	0,2784
Mg	100,07	0,2148

Los valores de % Recobrado, entre 80-120%, los valores de % de la RSD ≤ 20% y al no existir criterios de aceptación por parte del cliente, se consideran que los mismos son satisfactorios, quedando así demostrada la **ideonidad inicial**.

En la Tabla VI se muestran los resultados del % Recobrado para las matrices fortificadas de los diferentes elementos, donde se puede llegar a la conclusión de que al encontrarse los valores entre 80-120% se consideran de satisfactorios.

**Tabla VI % Recobrados para MF**

Elemento	% Recobrado
Ni	110,46
Co	100,10
Fe	100,41
Mg	103,33

Después de aplicada la prueba de t-Student los resultados de la  $t_{exp}$  resultaron menores que  $t_{0,05,n}$ , por lo que se demuestra que no existen diferencias significativas entre la

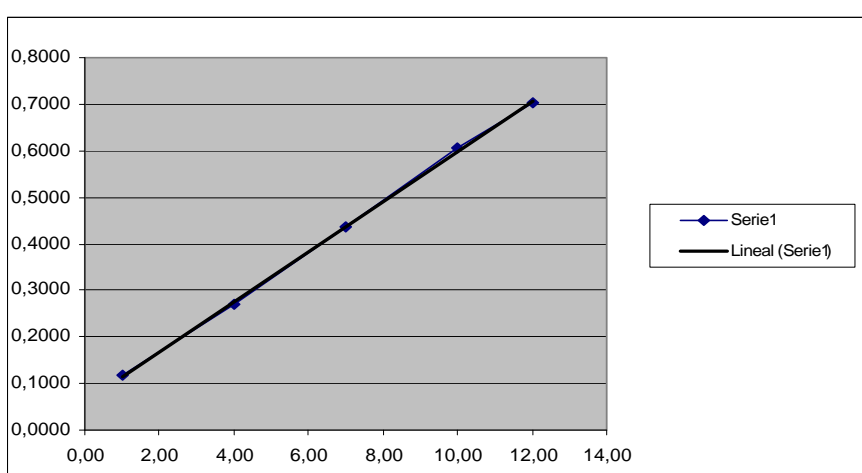
Recuperación Media y 100%, lo que confirma la ausencia de sesgo.

A continuación en la Tabla VII se exponen los resultados obtenidos a través de la ecuación de regresión lineal y la pendiente para cada uno de los elementos estudiados (níquel, cobalto, magnesio y hierro). Los coeficientes de correlación son verdaderamente altos lo que demuestran la calidad de los ajustes.

Además, se representa el gráfico lineal para el caso del Ni.

**Tabla VII Coeficientes de correlación**

Elementos	R <sup>2</sup>	Pendiente
Níquel	0,99963591	0,06218554
Cobalto	0,99985344	0,06676829
Magnesio	0,99902774	0,75579588
Hierro	0,99456915	0,05427229



**Figura 1. Regresión obtenida para Ni**

En la Tabla VIII se presentan los valores de precisión que fueron evaluados a través de la estimación de la repetibilidad, reproducibilidad y reproducibilidad intermedia, para los

elementos estudiados, así como los valores de incertidumbre expandida (U), quedando reflejado intervalos de incertidumbre para estos elementos en cuestión.

**Tabla VIII Valores en % de Repetibilidad, Reproducibilidad y U Expandida**

Elemento	Reproducibilidad SR <sup>2</sup> %	Repetibilidad Sr <sup>2</sup> %	μ Rep %	μ Rec %	U expandida %
Ni	0,00002	0,000030	0,0054	0,003	0,0128
Co	0,00008	0,000012	0,0093	0,002	0,0190
Mg	0,00005	0,000233	0,0067	0,003	0,0146
Fe	0,00315	0,000535	0,0561	0,015	0,1159

Los valores calculados de ± U expandida para cada uno de los analitos, corresponden perfectamente con los contenidos reales.

Se exponen a continuación en la Tabla IX los valores certificados del Material de Referencia junto a los intervalos permisibles.

**Tabla IX Valores Material de Referencia**

Elemento	Valor Certificado %	Intervalos permisibles %
Ni	1.15	1.10 – 1.20
Fe	53.02	51.02 – 55.02
Mg	0.41	0.35 – 0.46
Co	0.074	0.068 – 0.080

En la Tabla X se muestran los resultados obtenidos según el procedimiento establecido. Como se observa, los valores obtenidos están

dentro de los intervalos mostrados en la tabla IX para el Material de Referencia

**Tabla X Resultados en % obtenidos**

Muestras	Ni	Fe	Mg	Co
1	1.15	51.3	0.39	0.074
2	1.14	50.6	0.36	0.074
3	1.15	51.6	0.38	0.073
4	1.13	52.8	0.39	0.074
5	1.14	51.3	0.38	0.073
6	1.15	52.3	0.38	0.074
7	1.14	52.1	0.38	0.073
8	1.15	51.2	0.39	0.074
9	1.14	51.3	0.36	0.074
10	1.14	52	0.39	0.073

La Tabla XI muestra los resultados obtenidos de los estadígrafos calculados a partir de la Tabla X con el objetivo de calcular el sesgo.

Elemento	Media	Desviación estándar	t (exp)	t (tabulada)	Sesgo
Ni	1,148	0,00674949	0,46859614	2,262	-0,007
Fe	51,65	0,64506675	0,67166783		-1,37
Mg	0,38	0,01154701	0,54777091		-0,03
Co	0,0736	0,0005164	0,61289832		-0,0004

Para establecer si existen diferencias significativas entre los valores obtenidos por el DCM y los valores del Material de Referencia, se determinó el t tabulado o crítico para grados de libertad de n-1 ( es decir de 10-1=9) , un valor  $\alpha = 0,05$  y 2 colas, se extrajo la de tabla el t teórico que es de 2,262,cumpléndose para

todos los elementos estudiados que el t calculado < t crítico ,por tanto podemos decir que no hay diferencias significativas, además de que el sesgo obtenido por el método utilizado es aceptable. Esto demostró que el Procedimiento analítico fue veraz para cada uno de los elementos determinados.

## CONCLUSIÓN

Con esta validación se cumplió con uno de los requisitos indispensable para lograr la futura acreditación de este ensayo, quedando demostrado que el procedimiento analítico es idóneo para las determinaciones de níquel, hierro, cobalto y magnesio en minerales niquelíferos y proporciona resultados fiables y adecuados.

## BIBLIOGRAFÍA

- Asociación Española de Farmacéuticos de la Industria AEFI 2001. Validación de métodos analíticos. Barcelona: Edición Hewlett Packard.
- Jurado, J. M. 2008. Aplicación de Microsoft Excel a la química analítica: validación de métodos analíticos. Sevilla: Universidad de Sevilla- Departamento de Química Analítica.
- Labrecque J.J. Decomposition and determination of aluminium and silicon in Venezuelan laterites by atomic absorption spectroscopy. *Chemical Geology*. 1979; 26; 321-29

- Lamazares, JL; González, J; Berty, F. Análisis espectral de los minerales lateríticos cubanos; Influencia de los buffers espectroscópicos sobre el efecto matriz Primera Parte. *Minería Cuba*. 1979; 5: 67-75
- Métodos analíticos adecuados a su propósito 2005. Guía de laboratorio para la validación de método y temas relacionados 2.ª ed. México: Eurachem-Publicación técnica CNMMRD- PT-030, CENAM-Los Cués, Qro.
- Norma ISO 8402-1994. Gestión y garantía de la calidad.
- NRIB 103:82, Mineral Laterítico, Análisis Completo, Norma Ramal del Ministerio de Industria Básica. Cuba, 1982
- PE 3.3 – 01 Guía para la validación de métodos de ensayos
- Shun-feng H.; Xia W.; He-yan G., Wei J, Determination of Ni, Cr, Mg, Al and Co in Nickel-Bearing Laterite by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry. *Rock and Minerals Analysis Journal*. 2011; 4: 465-68
- Suárez, R. et al. 2009. Validación de un método analítico para la determinación de magnesio eritrocitario. *Avances en Química*, 4 2, 53-62.