

EVALUACIÓN DE LA PRECISIÓN INTRALABORATORIO PARA LA DETERMINACIÓN SIMULTÁNEA DE OCHO ELEMENTOS EN MUESTRAS GEOLÓGICAS APLICANDO LA ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ATÓMICA CON PLASMA ACOPLADO

Lic. Humberto Argota-Coello¹, MSc. Ángel Fernández-Heredia² 

¹Laboratorio de Minerales. Empresa Geominera Oriente, Santiago de Cuba; ²Departamento de Química,
Facultad de Ciencias Naturales, Universidad de Oriente, Santiago de Cuba, Cuba

humbertolab@geominera.co.cu, afh@cnt.uo.edu.cu

● Resumen

En este trabajo se evalúa la precisión intralaboratorio para la determinación simultánea de Al, Si, Fe, Mg, Ni, Co, Cr y Mn en minerales lateríticos aplicando la espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado. El trabajo se realizó en el Laboratorio de Minerales de la Empresa Geominera Oriente y se determinó la desviación estándar de las diferencias relativas obtenidas a partir de 58600 determinaciones duplicadas de estos elementos a 15 niveles de concentración. El valor obtenido fue de $\pm 2,8\%$ independientemente del elemento analizado y del nivel de concentración en que se encuentra en la muestra. Este resultado está acorde con lo reportado por la literatura para este tipo de análisis, pero contradice en parte el sistema de control de la calidad establecido por el laboratorio, el cual utiliza diferentes precisiones según el elemento y nivel de concentración. Se recomienda que el laboratorio modifique la forma de evaluar la calidad de los resultados cuando se utiliza la cuantificación simultánea, ya que podrían rechazarse resultados correctos con precisiones inalcanzables por el sistema analítico y se originaría un incremento en el número de muestras a controlar y en consecuencia gastos innecesarios de recursos humanos y materiales.

Palabras clave: intralaboratorio, precisión, ICP-AES, lateritas, análisis multielemental.

● Abstract

In this work the intralaboratory precision for the simultaneous determination of Al, Si, Fe, Mg, Ni, Co, Cr and Mn in lateritic ores employing coupled plasma atomic emission spectrometry is evaluated. The task was realized in the Laboratory of Minerals from Geominera Orient Company and the standard deviations of the relative differences obtained from 58600 duplicates determinations at 15 levels of concentration were determinate. The value obtained was $\pm 2,8\%$ independently of the analyzed element or its concentration level in the sample. This result is agree with the values reported by specialized literature for this type of analysis, but contradicts in part the quality control system established in the laboratory, which utilize different precisiones according to the element and concentration level. It is recommended that the laboratory modifies the form which evaluate the quality of the analytical results when the simultaneous quantification is employed, in order to avoid reject correct results with precisiones not reached by the analytical system and will be originate a increasing in the total of samples to be controlled, with the unnecessary spent of humans and materials recourses.

Keywords: intralaboratory, precisión, ICP-AES, laterites, multielemental analysis.

● Introducción

El Laboratorio de Minerales de la Empresa Geominera Oriente determina la concentración de los elementos químicos presentes en diferentes tipos de muestras geológicas del territorio nacional, específicamente la institución tiene una vasta experiencia en el análisis de los minerales lateríticos, por lo que sus mayores volúmenes de entrega de resultados se corresponden con las determinaciones de los elementos Al, Si, Fe, Mg, Ni, Co, Cr y Mn que constituyen los de mayor importancia en los estudios geológicos de estos minerales.

En años anteriores estos análisis se realizaban por métodos gravimétricos, volumétricos, espectrofotométricos o absorción atómica /1/; sin embargo la velocidad de respuesta del laboratorio estaba limitada, por lo que se decidió la compra de un equipo de espectrometría de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP-AES), para realizar el análisis simultáneo de estos 8 elementos /2/.

En breve tiempo el laboratorio multiplicó su capacidad analítica, pero comenzaron las contradicciones con el sistema de control de la calidad establecido, que consiste en monitorear la reproducibilidad de los resultados analíticos a partir de determinaciones duplicadas y comparar los coeficientes de variación obtenidos, con tablas de diferencias máximas permisibles según el elemento analizado y su nivel de concentración /3/. Cuando se aplicaba este sistema de evaluación de la calidad a los resultados obtenidos por ICP-AES, se rechazaba un elevado porcentaje de muestras controladas, ya que los límites de precisión normalizados están definidos para cada elemento individual, mientras que la cuantificación de los 8 elementos aplicando la nueva tecnología, se realizaba de forma simultánea.

Para resolver esta discrepancia y evitar repeticiones innecesarias de muestras, que conllevan a un gasto excesivo de recursos materiales y humanos, el Laboratorio de Minerales de la Empresa Geominera Oriente y el Departamento de Química de la Universidad de Oriente, evaluaron estadísticamente los resultados de las determinaciones duplicadas obtenidas entre los años 2010 y 2011, con el objetivo

de establecer la precisión intralaboratorio para el análisis simultáneo de 8 elementos en minerales lateríticos por ICP-AES y posteriormente comparar este resultado con las precisiones límites establecidas.

Fundamento teórico

El control interno de la reproducibilidad de los resultados que entrega el laboratorio a la investigación geológica garantiza una correcta toma de decisiones durante la exploración, prospección y cálculo de reservas. Esta evaluación se realiza en condiciones de precisión intermedia, donde los factores variables más comunes son operador, tiempo y calibración; aunque con frecuencia, los procedimientos normalizados de operación (PNO) de minerales incluyen el muestreo y la preparación de la muestra /4/.

En el Laboratorio de Minerales de la Empresa Geominera Oriente se realiza la determinación simultánea de 8 elementos químicos (Al, Si, Fe, Mg, Ni, Co, Cr y Mn) en muestras geológicas de lateritas aplicando ICP-AES /2/. Los procesos establecidos en el PNO que se aplica, están definidos en tres etapas, los cuales son ejecutados por diferentes analistas, en diferentes intervalos de tiempo y con distintas calibraciones: Estas son:

1. Pesada, fundición, disolución, enrase y dilución de la muestra.
2. Calibración y lectura de la muestra en el instrumento.
3. Cálculos, evaluación de la calidad y entrega de los resultados al cliente.

El sistema de control de la calidad del laboratorio se basa en la inspección por muestreo de una fracción de cada lote de muestras analizadas. Las muestras seleccionadas al azar se someten al mismo PNO, pero las etapas del proceso son ejecutadas en otras condiciones operacionales donde los factores variables son operador, tiempo y calibración /3, 4/.

La evaluación final de la precisión del trabajo analítico se realiza a partir de los resultados duplicados de la misma muestra. El primer resultado es considerado como BÁSICO (el cual se le entrega al

cliente) y el segundo como CONTROL (el cual es ejecutado por otros analistas y se archiva en el laboratorio). La comparación se realiza aplicando la fórmula:

$$P = \frac{2 * |B - C|}{B + C} * 100$$

Donde B y C son los resultados básicos y control respectivamente y P es el coeficiente de variación obtenido experimentalmente.

El valor de P se compara con los valores de diferencias máximas permisibles /3/, los cuales se presentan en la tabla 1. Si el valor de P es menor que el valor tabulado se acepta el resultado básico, de lo contrario se rechaza.

TABLA 1. DIFERENCIAS PERMISIBLES POR ELEMENTOS Y NIVEL DE CONCENTRACIÓN ESTABLECIDOS PARA LOS ANÁLISIS BÁSICOS DE MINERALES

INTERVALOS DE CONCENTRACIÓN (% en masa)	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe	MgO	Co	Ni	Cr ₂ O ₃	MnO
< 0,010	30	30	30	30	30	25	18	28
0,010 – 0,019	30	30	30	30	20	23	14	24
0,020 – 0,049	30	30	27	30	14	20	11	21
0,050 – 0,099	28	27	23	27	8,0	17	10	17
0,100 – 0,199	25	21	20	21	5,4	13	8,5	11
0,200 – 0,499	20	17	15	16	4,3	9,6	7,0	8,0
0,500 – 0,999	15	12	11	13	2,8	7,1	6,0	5,4
1,00 – 1,99	11	9,3	9	9,0	2,1	5,0	4,5	3,4
2,00 – 4,99	8,0	6,8	5,6	6,5	–	–	3,5	2,8
5,00 – 9,99	5,4	5,0	3,0	4,6	–	–	2,5	2,0
10,00 – 19,99	3,5	3,2	1,6	3,4	–	–	2,0	1,4
20,00 – 29,99	2,8	1,9	1,0	2,5	–	–	1,5	1,1
30,00 – 39,99	2,1	1,3	0,8	1,8	–	–	1,2	–
40,00 – 49,99	1,6	1,0	0,7	1,7	–	–	1,0	–
≥ 50,00	1,2	0,8	0,7	1,7	–	–	–	–

Cuando un determinado porcentaje de las muestras controladas no sobrepasa la fracción defectiva del lote, el mismo se acepta y se le entregan al cliente los resultados básicos como correctos, de lo contrario se repite el análisis de todas las muestras.

Con la utilización del ICP-AES y el empleo de este sistema de control de la calidad, el número de lotes rechazados era económicamente insostenible, por lo que se tomó la decisión de no rechazar lotes, sino de someter nuevamente a análisis los resultados controlados fallidos hasta lograr concordancia entre dos resultados. Este paliativo no mejoró la precisión obtenida por el sistema analítico, ya que esto era solo un efecto de la causa principal.

Desde el punto de vista práctico, la evaluación de la precisión en el análisis de elementos individuales no es aplicable al análisis simultáneo, ya que cada método analítico tiene su propia precisión para los diferentes niveles de concentración, mientras que en un análisis simultáneo las variaciones del sistema analítico modifican de la misma forma a todos los analitos.

Según el PNO que se utiliza en este caso, las únicas diferencias a considerar entre los 8 elementos analizados, son las líneas iónicas utilizadas en el espectrómetro y el nivel de concentración del elemento, por lo que carece de lógica emplear la tabla 1 como patrón de comparación de precisiones en un análisis simultáneo.

Otra desventaja del sistema establecido es que considera al resultado de control tan válido como el básico, ya que la fórmula de cálculo utiliza la media de ambos resultados como el valor esperado, cuando en realidad al cliente se le entrega solo el resultado básico el cual debe considerarse, en principio, como el valor correcto. Es por ello que en este trabajo se calcula el error relativo aplicando la fórmula:

$$\Delta = \frac{B-C}{B} * 100$$

Donde Δ es la diferencia relativa al valor básico, la cual representa de forma más adecuada lo que realmente ocurre en la práctica.

Métodos experimentales

Para la realización de este trabajo se seleccionaron todos los pares de valores de las determinaciones controladas por el laboratorio entre los años 2010 y 2011 (58 600 pares de resultados) y se clasificaron por elemento y orden de concentración, según la norma de control de calidad establecida por el laboratorio /3/.

Previo a la evaluación de la precisión se excluyeron del cálculo todos los datos perdidos, redundantes y con signos mayor que, menor que, trazas, etcetera. Al resto de la base de datos se le realizó el siguiente tratamiento matemático-estadístico:

1. Se calcularon las diferencias relativas de cada par de resultados según la fórmula:

$$\Delta = \frac{B-C}{B} * 100$$

2. Se construyeron los diagramas de Box /5, 6/ y se rechazaron todas las diferencias relativas atípicas con un nivel de significación de 0,05.

3. Con todas las diferencias limpias de errores sistemáticos, se construyeron las curvas de frecuencias de Δ para cada elemento y nivel de concentración. Estos gráficos solo se estudiaron cuando la población de diferencias contenían más de 120 datos.

4. Para cada uno de los gráficos se realizaron pruebas de normalidad aplicando las pruebas Chi-cuadrado, Shapiro-Wilks y z-scores /6/.

5. Se calculó para cada gráfico las media y desviación estándar correspondiente.

Todos los cálculos se realizaron empleando el software profesional Statgraphics /7/, así como la herramienta Excel de la barra de Office.

● Resultados y discusión

Las pruebas de normalidad efectuadas concluyeron que todas las distribuciones observadas cumplían con el criterio de normalidad, por lo que pueden emplearse las medias y desviaciones estándar como criterios estadísticos en la toma de decisiones sobre los tipos de errores que se evalúan.

En la tabla 2 se resumen los valores medios de Δ para cada elemento y nivel de concentración que cumplía con la condición experimental número 3. En las últimas fila y columna de esa tabla se incluyen además los promedios por elemento y nivel de concentración respectivamente.

Como se puede observar, todas las medias de las diferencias relativas ($\bar{\Delta}$ promedio) oscilan como máximo entre $\pm 0,2\%$, lo que indica que la tendencia central de los errores casuales en las distribuciones evaluadas tienden a cero.

Los valores promedios de las últimas fila y columna de la tabla 2 indican que el error relativo medio para la determinación simultánea es independiente del elemento químico que se analice y del orden de concentración en que se encuentre y solo depende de las características metrológicas del procedimiento empleado.

De acuerdo con esto, puede considerarse que todas las diferencias permisibles pertenecen a una única base de datos, corroborándose el supuesto inicial de que la tendencia central del error aleatorio en un análisis multielemental es el mismo para todos los elementos y es igual a cero. Se le adiciona que el orden de magnitud de la concentración tampoco influye en la tendencia cero de los errores aleatorios.

En la tabla 3 se presentan las desviaciones estándar determinadas para cada elemento y nivel de concentración que cumplía con la condición experimental número 3. En las últimas fila y columna de la tabla se incluyen los promedios por elemento y nivel de concentración respectivamente.

TABLA 2. VALORES MEDIOS DE Δ POR ELEMENTO Y NIVEL DE CONCENTRACIÓN

INTERVALOS DE CONCENTRACIÓN (% en masa)	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe	MgO	Co	Ni	Cr ₂ O ₃	MnO	MEDIA
< 0,010									
0,010 – 0,019					-0,05				-0,05
0,020 – 0,049					0,11				0,11
0,050 – 0,099					-0,13				-0,13
0,100 – 0,199					0,09				0,09
0,200 – 0,499				-0,16	0,07	0,10		-0,12	-0,03
0,500 – 0,999	-0,15			-0,17		-0,12		0,02	-0,11
1,00 – 1,99	0,08	0,11		-0,19		0,05	-0,11	0,03	-0,01
2,00 – 4,99	0,04	-0,13		-0,11			0,08		-0,03
5,00 – 9,99	-0,05	0,00	-0,20	0,14					-0,03
10,00 – 19,99	0,06	-0,08	-0,21	0,10					-0,03
20,00 – 29,99	-0,08	0,18	0,02	-0,02					0,03
30,00 – 39,99		-0,02	-0,01	0,04					0,00
40,00 – 49,99			-0,11						-0,11
≥ 50,00			0,19						0,19
MEDIA	-0,02	0,01	-0,05	-0,05	0,02	0,01	-0,01	-0,02	-0,01

TABLA 3, DESVIACIONES ESTÁNDAR (S_{Δ}) POR ELEMENTO Y NIVEL DE CONCENTRACIÓN

INTERVALOS DE CONCENTRACIÓN (% en masa)	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe	MgO	Co	Ni	Cr ₂ O ₃	MnO	MEDIA
< 0,010									
0,010 – 0,019					3,48				3,48
0,020 – 0,049					3,34				3,34
0,050 – 0,099					2,77				2,77
0,100 – 0,199					2,69				2,69
0,200 – 0,499				3,45	2,63	3,32		3,49	3,22
0,500 – 0,999	3,28			3,22		2,44		2,87	2,95
1,00 – 1,99	3,93	3,45		3,55		2,53	2,65	2,88	3,17
2,00 – 4,99	2,33	3,05		3,00			2,50		2,72
5,00 – 9,99	2,35	3,35	2,87	2,6					2,79
10,00 – 19,99	2,22	2,87	2,35	2,54					2,50
20,00 – 29,99	2,00	2,64	2,66	2,38					2,42
30,00 – 39,99		2,99	2,4	2,20					2,53
40,00 – 49,99			2,21						2,21
≥ 50,00			2,05						2,05
MEDIA	2,69	3,06	2,42	2,87	2,98	2,76	2,58	3,08	2,8

Como se aprecia en esa tabla, todas las desviaciones estándar de las diferencias relativas (S_{Δ}) oscilan como máximo entre $\pm 3,5$ %, cifra que está acorde con lo reportado por la literatura para este tipo de análisis /8/, la cual establece que la variabilidad del método ICP-AES está entre 2 y 5 %.

Los valores promedios de las últimas fila y columna de la tabla 3 indican que las desviaciones estándar de las diferencias relativas (S_{Δ}) son independientes del elemento químico que se analice y del orden de concentración en que se encuentre el mismo y solo depende de las características metrológicas del

procedimiento empleado. Al igual que para el promedio del error aleatorio, la variabilidad del mismo es única, por lo que también puede considerarse que todas las S_{Δ} pertenecen a una única base de datos.

Por tanto puede concluirse, que cuando se efectúa la determinación simultánea de 8 elementos en muestras geológicas de lateritas aplicando la espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado ICP-AES, existe una precisión intralaboratorio (determinada en condiciones de precisión intermedia) de $\pm 2,8\%$, independientemente del elemento que se analice y del nivel de concentración en que se encuentre el mismo. Esto significa que cualquier diferencia entre 2 resultados de mediciones repetidas de la misma muestra, tendrá como promedio una desviación estándar general de $\pm 2,8\%$ y no será posible realizar este análisis con una precisión menor.

El resultado está en perfecta concordancia con la precisión del método ICP-AES reportado por la literatura y en total contradicción con algunas de las precisiones establecidas en las tablas de diferencias máximas permisibles que emplea el laboratorio, por lo que resulta sencillo determinar los elementos y límites de concentración a partir de los cuales es posible realizar el análisis simultáneo, sin entrar en contradicción con la tabla 1. Estos son:

- a) Contenidos de Al_2O_3 , SiO_2 y MgO menores que 20 %.
- b) Contenido de Fe menor de 10 %.
- c) Contenidos de Cr_2O_3 y MnO menores de 5 %.
- d) Contenido de Co menor de 0,5 %.
- e) Contenido Ni a cualquier nivel de concentración del elemento.

Los resultados obtenidos demuestran que en un análisis multielemental no deben establecerse precisiones individuales para los elementos analizados, sino evaluar la precisión del PNO empleado en su conjunto. Los conceptos establecidos por Horwitz en la evaluación precisión a partir de los estudios interlaboratorio /9/ y las extensiones efectuadas en los últimos años para la aplicación de los mismos en los estudios de precisión intralaboratorio /10/, corroboran este criterio.

Por lo tanto, se recomienda que el laboratorio modifique la forma de evaluar la calidad de los resultados cuando se utiliza la cuantificación simultánea, ya que podrían rechazarse resultados correctos con precisiones inalcanzables por el sistema analítico y se originaría un incremento en el número muestras a controlar y en consecuencia gastos innecesarios de recursos humanos y materiales.



Conclusiones

La precisión intralaboratorio del trabajo analítico desarrollado por el Laboratorio de Minerales de la Empresa Geominera de Oriente entre los años 2010 y 2011 para el análisis simultáneo de 8 elementos químicos en muestras geológicas de lateritas por ICP-AES es de $\pm 2,8\%$, cifra que es independiente tanto del elemento químico analizado, como de su nivel de concentración y solo depende del procedimiento normalizado de operaciones empleado y de las características del sistema analítico del laboratorio.

En un análisis multielemental no deben establecerse precisiones individuales para los elementos analizados, sino evaluar la precisión del procedimiento empleado. Las tablas de precisiones máximas permisibles, establecida por el sistema de control de la calidad del laboratorio, limita la aplicación del análisis simultáneo por ICP-AES para los elementos Al , Si y Mg a concentraciones menores que 20 %, para Fe menos de 10 % y para Cr y Mn inferiores a 5 %. Solo el análisis de Ni no está limitado a ningún nivel de concentración.



Bibliografía

1. NRIB 103:82. Mineral Laterítico. Análisis Completo. Norma Ramal del Ministerio de Industria Básica. Cuba. 1982.
2. Procedimiento para el análisis de minerales lateríticos mediante la utilización racional de la espectrometría de emisión con plasma inductivamente acoplado. Documento elaborado en el Laboratorio de Minerales de la Empresa Geominera Oriente. 2000.
3. NRIB 106: 81. Instrucciones para el control interno de la reproducibilidad de los resultados de los análisis básicos de la materia prima mineral. Norma Ramal del Ministerio de Industria Básica. Cuba. 1981.

4. NORMA ISO 5725-3:1994. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 3: Intermediate measures of the precision of a standard measurement method. 1994.
5. Barnett V. and Lewis T. Outliers in Statistical Data, John Wiley & Sons, New York. 1984.
6. <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/> NIST/SEMATECH e-Handbook of Statistical Methods. October 2002.
7. STATGRAPHICS Plus. Version 5.1 Statistical Graphics Corp. 1994-2001.
8. Skoog D.A., Holler F.J. y Nieman T.A. Principios de análisis instrumental. 5ta Edición Mc.Graw/Hill Interamericana de España. 2001.
9. Horwitz W. Protocol for the Design, Conduct and Interpretation of Method-Performance Studies. Pure & Applied Chemistry. 67 (2) pp. 331 – 343 (1995).
10. Norma Cubana NC TS 368:2010 Guía para la validación de métodos de ensayos químicos. Oficina Nacional de Normalización de Cuba. Mayo 2010.