

ANÁLISIS MULTIELEMENTAL DE CROMITA MEDIANTE ESPECTROMETRÍA ÓPTICA DE EMISIÓN CON PLASMA INDUCTIVAMENTE ACOPLADO

MULTIELEMENTAL ANALYSIS OF CHROMITE BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA OPTICAL EMISSION SPECTROMETRY

Katherin A. Cabrerizo-Cabado¹, <https://orcid.org/0009-0007-0871-009X>

Elizabet Abad-Peña^{2*}, <https://orcid.org/0000-0002-0275-5170>

Maria E. Andrews-Mulén¹, <https://orcid.org/0009-0000-7965-2826>

Mario S. Pomares-Alfonso^{3*}, <https://orcid.org/0000-0001-7337-5485>

¹UEB. Laboratorio, Empresa Geominera Oriente, Santiago de Cuba, Cuba

²Universidad de Oriente, Santiago de Cuba, Cuba

³Instituto de Ciencia y Tecnología de los Materiales, Universidad de La Habana, Cuba

*Autor para la correspondencia: elizabet62@uo.edu.cu; mpomares@imre.uh.cu

Recibido: 20 de noviembre de 2025

Aprobado: 26 de diciembre de 2025

RESUMEN

Se desarrolló y evaluó un método para la determinación simultánea de Al, Cr, Fe, Mg y Si en cromita mediante espectrometría óptica de emisión con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES), previa digestión de la muestra por fusión alcalina. El método permitió cubrir los intervalos de concentración Al: 2 -15,35 %; Cr: 2 - 30,8 %; Fe: 1,5 - 17,5 %; Mg: 1,5 - 15,8 % y Si: 1,2 - 12 % expresados como fracción de masa, en tanto por ciento (m/m), característicos de cromitas beneficiadas y destinadas a la exportación. La evaluación del desempeño incluyó estudios de linealidad, precisión y veracidad. La veracidad de Al, Fe, Mg y Si se comprobó mediante materiales de referencia internos no certificados, mientras que para Cr se realizó además la comparación con el método volumétrico normalizado. Los resultados evidencian que el método propuesto constituye una alternativa analítica confiable y eficiente para el control composicional de cromita.

Palabras clave: cromita, ICP-OES, análisis multielemental, digestión por fusión, parámetros de desempeño.

ABSTRACT

An inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) method was developed for the simultaneous determination of Al, Cr, Fe, Mg, and Si in chromite after alkaline fusion digestion of samples. The method covered the following concentration ranges: Al: 2-15.35 %; Cr: 2-30.8 %; Fe: 1.5-17.5 %; Mg: 1.5-15.8 %; and Si: 1.2-12 %, expressed as mass fraction in percentage (m/m), characteristic of beneficiated chromites for export. Performance evaluation included linearity, precision, and trueness studies. Trueness for Al, Fe, Mg, and Si was assessed using non-certified internal reference materials, while Cr was additionally compared with a normalized volumetric method. The results demonstrated that the proposed method is a reliable and efficient analytical alternative for chromite compositional control.

Keywords: chromite; ICP-OES; multielemental analysis; fusion digestion; performance parameters.

INTRODUCCIÓN

La cromita, principal fuente de cromo a nivel mundial, es un mineral refractario ampliamente utilizado en sectores estratégicos como la siderurgia, la industria aeroespacial, automovilística, mecánica y electrónica, debido a su elevada estabilidad térmica y resistencia química.⁽¹⁾ Su valor industrial está determinado por la proporción de óxidos metálicos presentes, principalmente Cr, Al, Fe, Mg y Si, que definen sus propiedades fisicoquímicas, su comportamiento metalúrgico y su aptitud para usos especializados.⁽²⁾

En Cuba, los yacimientos de cromita se localizan fundamentalmente en la provincia de Camagüey, donde se reconocen por su volumen y calidad como una importante fuente de cromo para aplicaciones metalúrgicas y de recargue por soldadura a escala latinoamericana.⁽³⁾ Como resultado del beneficio del mineral de cromita se obtienen dos productos exportables que se identifican según la práctica geológica nacional del mineral como “cromo rajón” o “arena de cromo”, los cuales han generado ingresos significativos para el país,⁽⁴⁾ por lo que mantener la calidad y aumentar la eficiencia en el control de su composición, resulta de elevada importancia estratégica y económica.

Debido al carácter refractario de la cromita, su análisis químico se abordó históricamente mediante métodos clásicos de análisis húmedo, que combinan etapas de fusión alcalina o disolución ácida con procedimientos gravimétricos, volumétricos y espectrofotométricos implementados según las normas aplicables ISO^(5,6,7,8,9) y ASTM.⁽¹⁰⁾ Estos enfoques permitieron la determinación confiable de los principales óxidos, a pesar de ser esquemas analíticos largos, con procedimientos específicos para cada analito, elevado consumo de reactivos y alta intervención del analista.^(11,12) El desarrollo de métodos específicos para determinados analitos, como el Al_2O_3 , evidencia la complejidad analítica de esta matriz. Procedimientos clásicos basados en separación previa del hierro, precipitación selectiva y valoración complejométrica, fueron propuestos para minimizar interferencias, y mejorar la exactitud, lo que confirma las limitaciones inherentes a los métodos tradicionales cuando se aplican a matrices ricas en cromo y hierro.⁽⁹⁾

La espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES, por sus siglas en inglés Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) se ha consolidado como una técnica

robusta para determinaciones multielementales, con amplio intervalo lineal y buena reproducibilidad para elementos mayoritarios y minoritarios una vez que la muestra se ha transformado al estado líquido.⁽¹³⁾ Diversos estudios han demostrado la viabilidad de la determinación simultánea de Al, Cr, Fe, Mg y Si, junto con otros elementos, en cromitas y minerales afines con buena precisión y repetibilidad analítica,^(14,15) sin embargo, estos trabajos fueron dedicados principalmente a la caracterización composicional o a demostrar la factibilidad instrumental, sin desarrollar de forma sistemática esquemas de validación adaptados al análisis rutinario de minerales beneficiados.

Otras técnicas avanzadas también han contribuido al estudio de la cromita. La espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS, por sus siglas en inglés de Inductively Coupled Plasma -Mass Spectrometry), en particular en configuración con ablación láser (LA, por sus siglas en inglés de Laser Ablation: LA-ICP-MS), ha sido utilizada para la determinación a nivel traza y la obtención de perfiles elementales de alta precisión, apoyada en el desarrollo de materiales de referencia específicos de cromita y estrategias de calibración destinadas a minimizar los efectos de matriz y mejorar la exactitud.⁽¹⁶⁾

Paralelamente, la fluorescencia de rayos X mediante discos de vidrio preparados por fusión con $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ha mostrado buen desempeño para la determinación multielemental en cromita, aunque su exactitud depende fuertemente de la preparación de la muestra y de las correcciones de matriz aplicadas.^(2,16,17,18,19) Estos aportes en la literatura internacional evidencian una transición desde métodos clásicos hacia técnicas instrumentales avanzadas que permiten análisis multielementales más completos, sensibles y comparables, pero también ponen de manifiesto la necesidad de procedimientos validados y operativamente viables para laboratorios de control de calidad.⁽¹⁶⁾

La preparación de la muestra sigue siendo un aspecto crítico cuando se aplican estas técnicas a minerales de cromita y sus concentrados. La digestión húmeda con ácidos presenta importantes limitaciones para esta matriz debido a las dificultades para lograr una descomposición completa, lo que puede afectar el paso a disolución de ciertos elementos y distorsionar los resultados.^(20,21) La fusión con Na_2O_2 se ha reportado como una alternativa eficaz frente a digestiones ácidas estrictas, al facilitar preparaciones de muestra más rápidas y seguras para ICP-OES sin necesidad de

emplear HF o HClO₄.⁽²²⁾ No obstante, el uso de otros fundentes, como la mezcla Na₂CO₃ -Na₂B₄O₇, también se ha explorado para la descomposición de cromitas y sigue presentando desafíos técnicos en matrices altamente refractarias.^(23,24)

En este contexto, el desarrollo y validación de metodologías multielementales basadas en digestión alcalina por fusión seguida de determinación por ICP-OES para la cuantificación simultánea de Al, Cr, Fe, Mg y Si en cromitas beneficiadas responde a una necesidad analítica ampliamente reconocida, vinculada a la optimización de tiempos, costos y confiabilidad del análisis químico rutinario, más que a la implementación de un marco normativo específico. El objetivo del presente estudio fue desarrollar y evaluar una metodología analítica para la determinación simultánea de Al, Cr, Fe, Mg y Si mediante ICP-OES en minerales de cromita beneficiados para su exportación, previa digestión alcalina controlada de la muestra, aplicando criterios estadísticos actuales para la evaluación de los principales parámetros de desempeño del método. Este enfoque permite valorar la confiabilidad del procedimiento en términos técnicos y operativos, así como su potencial de aplicación en la caracterización geoquímica de cromitas en el contexto cubano.

MATERIALES Y MÉTODOS

Muestras y preparación de la muestra

Se seleccionaron 24 muestras de cada uno de los productos exportables “cromo rajón” y “arena de cromo”, para un total de 48 muestras. Ambos productos se obtienen del mineral cromita procedente de tres yacimientos: Cromo Victoria 1, Cromo Victoria 2 y Rosita, ubicados en el municipio Minas de la Provincia Camagüey en Cuba.

El “cromo rajón” y la “arena de cromo” se caracterizan por su granulometría, con partículas de mayor diámetro (entre 20 y 300 µm) y menor que 20 µm, respectivamente. En los análisis previos realizados con los métodos clásicos y por ICP-OES el Cr varió entre 13,95 % y 23,34 %, mientras que los otros analitos de interés variaron en los siguientes intervalos: Al (9,11-15,67 %), Mg (9,88- 14,79 %), Si (1,25-7,31 %) y Fe (7,26-10,70 %).

Para su análisis por ICP-OES, las muestras se prepararon en dos etapas. En la primera etapa 3 kg de cada muestra de cromita fueron secados en estufa por 24 h a 60 °C. Posteriormente, las muestras fueron

sometidas a trituración en un molino de mandíbula Tipo RSD, Modelo IA-BC (Rocklabs, Nueva Zelanda) hasta un tamaño de partícula no mayor a 3 mm. Luego se redujo a un máximo de 1 mm en un molino de disco Pulverisette 13 (Fristh GmbH, Alemania) y se pulverizó hasta garantizar un tamaño de partícula con diámetro $\leq 0,074$ mm. Para controlar cualquier desgaste atribuible a los equipos de conminución y que la contaminación se mantuviera por debajo del límite de detección, se realizaron comparaciones sistemáticas de blancos, réplicas y muestras procesadas, donde no se observaron diferencias estadísticamente significativas. También se mantuvo un estricto cumplimiento de los procedimientos de limpieza entre corridas, el control del tiempo de molienda y la verificación con materiales de referencia.

En una segunda etapa, aproximadamente 200 mg de la muestra previamente triturada, molida, tamizada y homogeneizada hasta un tamaño de partícula igual o menor que 0,074 mm de diámetro, fue colocada en crisol de platino, donde se agregó una combinación ampliamente reportada para la disolución de materiales refractarios, incluyendo cromita,^(23,24) de 2000 mg de la mezcla fundente (2:1) de Na₂CO₃ y Na₂B₄O₇ (Merck, Alemania). Su selección se fundamenta en literatura previa y en la experiencia acumulada del laboratorio. Muestra y fundente se colocaron en el horno mufla Modelo FHX-05 (Dahijan, Corea del Sur) a 1000 °C de temperatura durante 120 min.

La muestra fundida se dejó reposar hasta temperatura ambiente, se agregó 30 mL de una disolución de HCl 50 % (v/v) y se colocó en una placa de calentamiento hasta su total disolución. La disolución resultante se trasladó cuantitativamente a un matraz aforado de 250 mL y se completó el volumen con disolución de HCl 0,5 mol L⁻¹ (Emesure, Alemania). Otros reactivos y disoluciones empleados fueron puros para análisis y el agua desionizada de resistividad ≥ 18 MΩ·cm (sistema Milli-Q).

Disoluciones de calibración

Las disoluciones de calibración con concentraciones para Al de 1270 mg L⁻¹ y para Fe de 1000 mg L⁻¹, se prepararon a partir de su propio metal (Uni-chem, México); el Cr de 1366 mg L⁻¹ se preparó a partir del K₂Cr₂O₇ (Chem-lab, Bélgica); el Mg de 603 mg L⁻¹ a partir de MgO y el Si de 467 mg L⁻¹ a partir de la sal Na₂SiO₃ anhidro (CertiPUR, Alemania). En la [Tabla 1](#) se muestra la composición de las disoluciones de calibración empleadas.

Tabla 1- Composición (mg L⁻¹) de las disoluciones multielementales de calibración

Disolución	Al	Cr	Fe	Mg	Si
1	16,2	13,1	9,6	9,68	7,5
2	40,6	26,2	19,2	29,0	15,0
3	61,4	52,6	48	48,24	29,9
4	81,3	109,4	64	77,2	53,4
5	122,8	197,0	112	96,48	96

Todos los utensilios de laboratorio utilizados se mantuvieron en disolución de HCl al 50 % durante mínimo 24 horas y luego lavados con agua desionizada.

Medición de las muestras

La medición de muestras y disoluciones de calibración se realizó en el espectrómetro ICP-OES modelo Spectro ARCOS (Analytical Instruments, Kleve, Alemania) en las condiciones de operación resumidas en la [Tabla 2](#).

Tabla 2- Condiciones de operación del espectrómetro ICP-OES Spectro ARCOS

Parámetro	Valor
Nebulizador	Flujo cruzado
Cámara de nebulización	Ryton Scott
Altura de observación (mm)	14
Tiempo de lectura (s)	30
Potencia de radiofrecuencia (kW)	1,4
Flujo de argón del plasma (Lmin ⁻¹)	12
Flujo de argón del nebulizador (L min ⁻¹)	1
Velocidad de aspiración (mL min ⁻¹)	2
Diámetro interno de la antorcha (mm)	1,8
Longitud de onda (nm):	
Al I	394,401
Cr II	267,716
Fe II	259,837
Mg II	279,079
Si I	251,611

Determinación volumétrica de Cr

Se empleó también la NC ISO 6130,⁽⁸⁾ en la cual se establece un método volumétrico redox por retroceso para la determinación de Cr en minerales de cromo y concentrados, en el que se valora con KMnO₄ (Chemlab, Bélgica) el exceso de reductor (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O (Chemlab, Bélgica).

Materiales de referencia internos

En este estudio se emplearon materiales de referencia internos (MRI) no certificados, preparados y

caracterizados por el Laboratorio de Minerales "Elio Trincado Figueredo", actualmente UEB Laboratorio de la Empresa Geominera Oriente, los cuales fueron utilizados como herramientas de control y evaluación del desempeño del método. Su adopción se fundamenta en principios establecidos en la ISO Guide 80⁽²⁵⁾ y la ISO 33402,⁽²⁶⁾ aplicables al uso de materiales de referencia no certificados cuando no se dispone de materiales certificados adecuados para la matriz estudiada.

Composición preliminar de las muestras

Con el objetivo de caracterizar inicialmente todas las muestras y MRI considerados en este estudio se muestra en la [Tabla 3](#) el intervalo de concentración para cada elemento. Tanto para las 48 muestras, como para las ocho de los MRI, la concentración de Cr fue determinada por el método volumétrico normalizado⁽⁸⁾ y por ICP-OES en condiciones rutinarias no optimizadas. El resto de las concentraciones para Al, Fe, Mg y Si, fueron determinadas solo por ICP-OES, en las mismas condiciones rutinarias que para el Cr.

Tabla 3- Intervalos de concentración de Cr, Al, Mg, Si y Fe en las muestras de productos exportables (cromo rajón y arena de cromo) y de materiales de referencia internos (MRI) empleados

Muestra	Intervalo de concentración (%)				
	Cr	Al	Mg	Si	Fe
Cromo rajón	14,03-23,34	10,84-15,67	9,88-14,79	1,25-7,31	7,26-10,70
Arena de cromo	13,95-18,07	9,11-12,36	11,60-14,69	4,09-7,20	7,85-9,32
MRI	8,84-26,03	7,09-14,42	10,05-16,70	1,14-10,87	7,26-11,60
Intervalo total	8,84 - 26,03	7,09- 15,67	9,88- 16,70	1,14- 10,87	7,26- 11,60

Evaluación de parámetros de desempeño del método en la determinación de Cr

Intervalo lineal de concentración. Una vez establecida por inspección visual de las curvas de calibración la existencia de la relación lineal entre la intensidad de la señal de emisión y la concentración del analito, se aplica un ensayo ANOVA para evaluar la hipótesis del ajuste del modelo lineal simple.⁽²⁷⁾ No se evalúa la hipótesis de ajuste al modelo de regresión lineal ponderada,⁽²⁸⁾ debido a que el intervalo de concentración considerado no supera un orden de magnitud.

Veracidad. La evaluación de la veracidad de la determinación de Cr por ICP-OES se realizó por dos

métodos diferentes: a) ajuste por regresión lineal simple,⁽²⁹⁾ y b) comparación con las concentraciones en materiales de referencia internos al no disponerse de Materiales de referencia Certificados.^(25,26)

a) Ajuste por regresión lineal simple

En este método, se correlacionan las concentraciones de los analitos determinadas por ICP-OES y volumétrico en las 48 muestras desconocidas y 8 de los MRI. Se aplicó regresión lineal simple considerando la concentración determinada por el método volumétrico como variable independiente (x) y la concentración determinada por el método ICP-OES como variable dependiente (y). Para validar la equivalencia entre métodos, se formularon pruebas de hipótesis sobre los coeficientes del modelo mediante la prueba t Student. Ambas concentraciones serán estadísticamente similares si la recta de regresión tiene pendiente igual a 1, e intercepto igual a cero. Para el intercepto (b) $H_0: b = 0$ y $H_1: b \neq 0$, para la pendiente (a) $H_0: a = 1$ y $H_1: a \neq 1$. La t experimental (t_e) para la pendiente a se calculó por la [ecuación \(1\)](#):

$$t_e = |a|/DE \quad (1)$$

y para el intercepto b por la ecuación (2):

$$t_e = \frac{|b|}{DE} \quad (2)$$

donde DE es el error estándar de la pendiente a (en la [ecuación 1](#)) y el intercepto b (en la [ecuación 2](#)), respectivamente. La t_e se comparó con la t teórica de la distribución t de Student con n-2 grados de libertad y $\alpha = 0,05$ nivel de significancia. Además, se estimaron intervalos de confianza al 95 % para a y b, los que se interpretaron en conjunto con los valores p para tomar decisiones sobre la validez de H_0 en cada caso. Si $|t_e| > t_{\alpha, n-2}$, para $\alpha = 0,05$, un 95 % de nivel de confianza y n-2 grados de libertad, entonces se rechaza H_0 para la pendiente, ($p < 0,05$); por el contrario, si $|t_e| < t_{\alpha, n-2}$, con el mismo α , nivel de confianza y n-2 grados de libertad no se rechaza H_0 para el intercepto ($p > 0,05$), lo cual significa que el uno está incluido en el intervalo de confianza de la pendiente y cero en el intervalo del intercepto.

b) Comparación con los materiales de referencia internos. La concentración determinada por ICP-OES se comparó con la concentración de referencia de los MRI Cr I, Cr II y Cr II mediante el ensayo t de Student. La t_e se calculó por la [ecuación \(3\)](#):

$$t_e = \frac{\bar{x} - \mu_0}{DE/\sqrt{n}} \quad (3)$$

donde, $\bar{x}$ es la media de la concentración medida por el método ICP-OES; μ_0 es la concentración reportada en el material de referencia interno; DE: desviación estándar de la concentración y n = 3 es el número de réplicas medidas de cada muestra. Para $t_e < t_{\alpha, n-1} = 4,30$, no hay diferencias significativas entre el valor de la concentración estimada y la certificada en el material de referencia interno al nivel de confianza del 95 %.

El sesgo (%), como estimado del error sistemático, se calculó según norma internacional ISO 5725-1:2023⁽³⁰⁾ por la [ecuación \(4\)](#):

$$\text{Sesgo} (\%) = \frac{\bar{x} - \mu_0}{\mu_0} \times 100 \quad (4)$$

La diferencia de la concentración medida con la de referencia se consideró no significativa cuando t_e fue menor a la t teórica, $t_e < t_{\alpha, gl}$ para el nivel de confianza $\alpha = 0,05$ y grados de libertad (gl) igual a n-1 = 2 ($t_{0,05;2} = 4,30$).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Evaluación de los parámetros de desempeño del método

Intervalo de calibración lineal

Los resultados del ANOVA con el ensayo carencia de ajuste empleado para determinar el intervalo de concentración lineal de cada analito, se muestran en la [Tabla 4](#), junto con el coeficiente de correlación de la recta ajustada.

Tabla 4- Intervalo de calibración lineal

Analito	λ (nm)	Carencia de ajuste			Coeficiente de correlación	
		n	gl	F_{exp}	F_{teo}	
Al I	394,401	17	15	0,49	3,36	0,99971
Cr II	267,716	18	16	0,37	3,20	0,99996
Fe II	259,837	16	14	3,48	4,60	0,99964
Mg II	279,079	15	13	2,77	3,26	0,99977
Si I	251,611	14	12	2,87	3,87	0,99977

Para evaluar la linealidad se realizaron tres réplicas de las cinco disoluciones de calibración y del blanco, para un total de 18 réplicas, consideradas en el ANOVA (n en [Tabla 4](#)). Sin embargo, un análisis detallado de los resultados condujo al rechazo de algunos valores atípicos. Por esa razón el valor de n cambia entre los elementos y es menor a 18 excepto en el Cr.

El ANOVA demostró que el modelo lineal es el adecuado, y no se necesita otro modelo de orden superior, porque en todos los casos $F_{\text{exp}} < F_{\text{teo}}$, por tanto, se demuestra que el intervalo de calibración lineal para cada elemento es el siguiente: Al: 2 - 15,35 %; Cr: 2 - 30,8 %; Fe: 1,5 - 17,5 %; Mg: 1,5 - 15,8 % y Si: 1,2 - 12 %.

El coeficiente de correlación fue superior a 0,999 en todos los casos. En la [Figura 1](#) se muestra como ejemplo, la curva de calibración obtenida para el Cr.

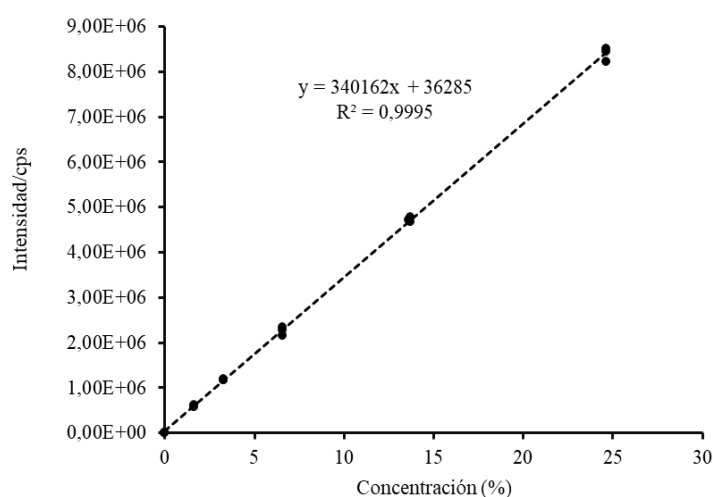


Fig. 1- Curva de calibración del Cr

Evaluación de la veracidad de la determinación de Cr Ajuste por regresión lineal simple

En la [Tabla 5](#) se reportan los pares de concentración de Cr determinados independientemente por el método volumétrico y por ICP-OES en las 56 muestras estudiadas. Por cada método se analizó paralelamente una porción diferente de la misma muestra previamente triturada, molida, tamizada y homogeneizada.

En primer lugar, se aplicó el ensayo de Shapiro-Wilk⁽³¹⁾ a los residuos del modelo de regresión. La probabilidad calculada fue muy superior a 0,05 ($p = 0,82$), lo que confirma que dichos residuos cumplen con una distribución normal con un nivel de confianza del 95 %. Esto justifica la aplicación del modelo de regresión lineal simple.

Análisis de regresión lineal

En esta aproximación a la evaluación de la veracidad del método ICP-OES, el modelo de regresión lineal fue ajustado a los 56 pares de concentraciones ([Figura 2](#)). Las concentraciones determinadas por el método volumétrico normalizado se consideraron como independientes en el eje X y las determinadas por ICP-OES como dependientes en el eje Y.

Tabla 5- Concentración de Cr (%) determinada por el método volumétrico normalizado (Met 1) y por ICP-OES (Met 2)

No	Met 1	Met 2	No	Met 1	Met 2	No	Met 1	Met 2	No	Met 1	Met 2
1	20,40	20,18	17	16,32	16,11	33	17,28	17,02	49	15,97	15,63
2	19,38	19,14	18	14,79	14,98	34	16,41	16,29	50	15,79	15,43
3	21,11	21,07	19	16,11	15,92	35	13,95	13,99	51	15,35	15,53
4	21,21	20,95	20	16,01	16,00	36	14,65	14,45	52	24,16	23,67
5	22,03	21,78	21	16,41	15,53	36	14,30	13,47	53	23,98	24,23
6	22,13	22,10	22	16,67	16,23	38	21,14	20,74	54	8,67	8,85
7	21,42	21,40	23	17,54	17,02	39	22,63	23,09	55	8,77	8,74
8	20,50	20,28	24	16,67	16,29	40	17,11	17,47	56	8,82	8,87
9	21,42	21,29	25	14,04	13,99	41	23,34	23,38			
10	19,07	18,86	26	14,48	13,47	42	21,84	21,37			
11	21,83	21,40	27	14,92	14,45	43	22,63	22,96			
12	22,33	21,88	28	14,94	14,40	44	21,01	20,97			
13	22,33	22,21	29	15,88	15,35	45	22,24	22,08			
14	21,21	20,98	30	17,02	16,74	46	14,03	13,95			
15	21,62	21,40	31	16,23	15,53	47	15,88	15,35			
16	14,89	14,81	32	16,22	16,23	48	18,07	17,47			

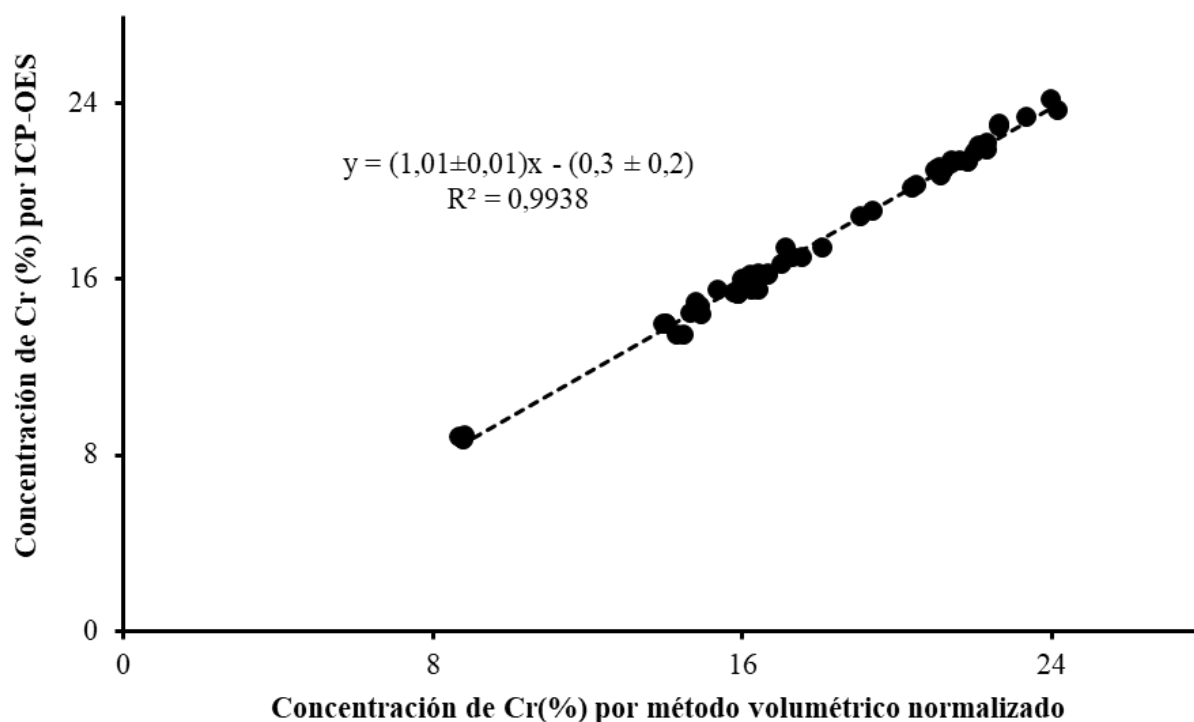


Fig. 2- Concentración de Cr por ICP-OES versus método volumétrico normalizado

El ensayo ANOVA aplicado para evaluar la linealidad de la relación entre las concentraciones medidas por ambos métodos, en primer lugar, demostró con un nivel de confianza del 95 % que existe una relación lineal entre ambas variables, ya que la probabilidad calculada de que la pendiente sea igual a cero ($p = 0,00$) es menor a 0,05. Además, la aplicación del ANOVA con carencia de ajuste demostró que el modelo lineal se ajusta adecuadamente a los datos, a un nivel de confianza del 95 % y una probabilidad $p = 0,19$ mayor que 0,05, indicando que no es necesario el ajuste de un polinomio de orden mayor.

Este modelo presentó un coeficiente de determinación $R^2 = 0,9938$, lo que indica que el método normalizado explica el 99,38 % de la variabilidad de los resultados por ICP-OES.

El comportamiento de los residuos ([Figura 3](#)) mostró una dispersión aleatoria alrededor de cero, sin tendencia estructurada. Esto valida la suposición de linealidad y homocedasticidad. Se identificaron solo tres observaciones con residuos estandarizados superiores a $\pm 2S$ (etiquetados en la [Figura 3](#)), que pueden considerarse marginalmente atípicas. Sin embargo, estos no afectan la calidad del ajuste ni la significación estadística, por lo que se conservaron en el análisis.

Adicionalmente, y como parte del diagnóstico estadístico del modelo ajustado, se aplicó un análisis de la varianza para evaluar la dispersión de las diferencias entre las concentraciones de Cr medidas por el método de ICP-OES y por el método volumétrico normalizado en las mismas muestras. La suma de cuadrados fue de 5,02 con 54 grados de libertad, lo que resulta en un cuadrado medio residual (varianza residual) de 0,093 % (diferencias al cuadrado entre los valores observados y los predichos por el modelo) de Cr.

Esta variabilidad promedio de las discrepancias es significativamente menor que: a) la suma total de cuadrados (811,638), que representa la variabilidad total de los datos y b) la suma de cuadrados explicada por el modelo (806,638), la cual constituye el 99 % de dicha variabilidad. Esta significa que la variabilidad residual (diferencia entre ambos métodos) es mínima en relación con el efecto modelado, lo que respalda la consistencia interna del análisis y se traduce en una concordancia estadísticamente relevante entre las concentraciones determinadas por ambos métodos. Además, ese valor del cuadrado medio residual está asociado a 54 grados de libertad, por lo tanto, es estadísticamente confiable y permite evaluar la variabilidad no explicada por el modelo, con un grado adecuado de precisión.

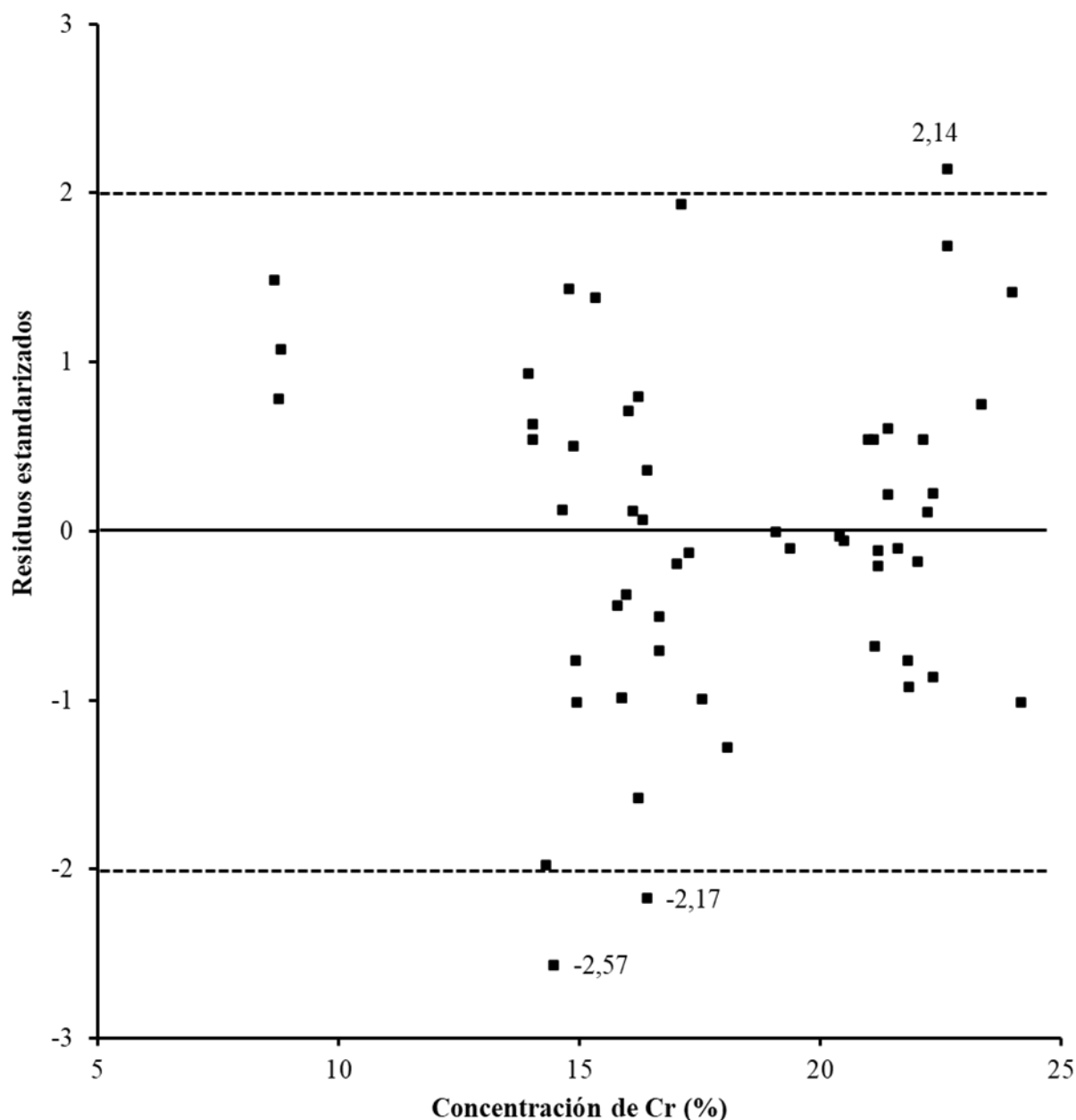


Fig. 3- Distribución de residuos estandarizados por muestra en el ajuste de regresión lineal para % Cr

Una vez establecida sólidamente la existencia de una relación lineal entre las concentraciones medidas por ambos métodos, se analizan los coeficientes de esta regresión lineal. En primer lugar, el intercepto de la recta de regresión igual a $-0,3 \pm 0,2$, no es significativamente diferente de 0, por tanto, no hay un sesgo constante entre la concentración medida por los dos métodos. Es decir, no hay una cantidad fija que se añada o reste consistentemente. En segundo lugar, la pendiente igual a $1,01 \pm 0,01$, no es significativamente diferente de 1, por tanto, no hay un sesgo proporcional entre los dos conjuntos de datos. Es decir, la concentración medida por ICP-OES no aumenta o reduce sistemáticamente la concentración medida por

el método normalizado volumétrico. La relación entre los dos métodos es esencialmente 1:1.

Desde este punto de vista, el par ordenado (pendiente, intercepto) puede interpretarse como una estimación conjunta que, para un nivel de confianza elevado, debe situarse dentro de una región elíptica de confianza.⁽³²⁾ En el presente estudio, la cercanía simultánea de la pendiente a la unidad y del intercepto a cero indica un comportamiento global satisfactorio del modelo, sin evidenciar desviaciones sistemáticas relevantes.

En resumen, el análisis de regresión lineal demuestra que la relación punto a punto entre los dos métodos es estadísticamente indistinguible de la línea de identidad perfecta ($y = x$), lo cual sugiere

que el método ICP-OES brinda concentraciones similares a las del método normalizado.

Los métodos son esencialmente equivalentes en su funcionamiento según el análisis de regresión lineal (pendiente ~ 1 , intercepto ~ 0).

El análisis de los resultados, desde el punto de vista práctico mediante el conocido gráfico de Bland-Altman,^(33,34) se muestra en la [Figura 4](#), donde se grafica en el eje Y la diferencia de la concentración de Cr medida por ambos métodos en cada muestra *versus* la media de ambas concentraciones.

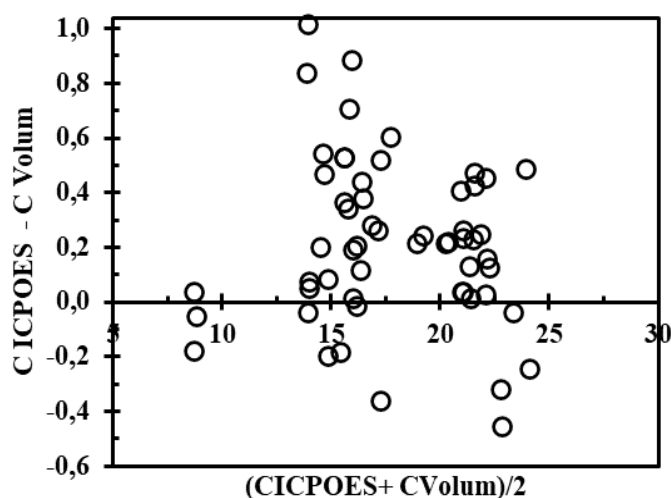


Fig. 4- Gráfico de Bland-Altman

Es posible entonces, apreciar el comportamiento de las diferencias respecto a la concentración. En este sentido no se observa una tendencia evidente de variación de la diferencia con la concentración. Además, se señala la diferencia media $D_{media} = 0,22 \%$ y los límites $D_{media} - 1,96 * DE = -0,38 \%$ y $D_{media} + 1,96 * DE = 0,81 \%$, donde $DE = 0,30 \%$ es la desviación estándar de la diferencia media. Además, la mayoría de las diferencias se encuentran dentro de los límites. Solo cuatro ($0,83 \%$, $0,88 \%$, $1,01 \%$ y $-0,46 \%$) se encuentran fuera de los límites, lo que representa el 93% del total de las diferencias, muy cercano al supuesto 95% dado al seleccionar el factor de $1,96$ para el cálculo de los límites.

Por otra parte, si se analiza el error sistemático en cada una de las 56 muestras como el error porcentual entre la concentración medida por ICP-OES y por volumetría, considerando esta última como real, se observa un intervalo de variación modular entre $2,08 \%$ y $7,52 \%$, donde solo tres muestras, las mismas

muestras que se encuentran fuera de los límites en el Gráfico de Bland-Altman, presentan un error de $5,69$, $5,52 \%$ y $6,20 \%$, mientras que el resto es igual o menor al $4,5 \%$.

En resumen, el estudio comparativo de la veracidad evaluada por el análisis de regresión lineal confirma una alta concordancia en la determinación de Cr determinada por ICP-OES respecto al método normalizado, donde se aprecia un ligero incremento en la determinación por ICP-OES que como promedio es de $0,22 \%$ en el intervalo de concentraciones evaluadas entre $8,74 \%$ y $24,23 \%$, pero que en la práctica provee errores sistemáticos que en la inmensa mayoría de las muestras estudiadas son menores al $4,5 \%$, lo que puede considerarse muy adecuado desde el punto de vista práctico.

El método desarrollado por ICP-OES para determinar Cr es intercambiable por el método normalizado, lo cual se confirma con el ensayo por regresión lineal simple. Porque existe una relación lineal muy fuerte entre ellos. De hecho, si se puede usar ambos métodos de forma intercambiable y se podría aplicar la ecuación de regresión para ajustar los valores de un método al otro.

Comparación con la concentración de Materiales de Referencia Internos (MRI)

Por último, y como una segunda alternativa, se evaluó la veracidad de la determinación de Cr por comparación con la concentración en nueve porciones de los tres MRI, es decir, tres réplicas de cada uno de los tres MRI fueron preparadas y analizadas independientemente. En la [Tabla 6](#) se muestran las concentraciones promedio de las concentraciones en los MRI y las determinadas por ICP-OES junto a la desviación estándar (DE) correspondiente. Además, se muestra la veracidad dada por: a) la recuperación calculada como el porcentaje de la concentración determinada por ICP-OES respecto a la certificada y b) el sesgo como estimación del error sistemático dado por la diferencia porcentual de la concentración determinada respecto a la de referencia. Adicionalmente, se muestra la t experimental (t_e) y la t teórica (t_{teo}) del ensayo t de Student empleado para evaluar la diferencia entre ambas determinaciones (ICP-OES y la del MRI) para un nivel de confianza del 95% ($\alpha = 0,05$) y grados de libertad igual a 2 ($gl = 3 - 1 = 2$).

Tabla 6- Veracidad y precisión del Cr por ICP-OES en los materiales de referencia internos

MRI	Concentración $\pm$ DE (%)			Precisión (%)		Veracidad (%)		
	Certificada	ICP-OES		Rec ¹	Sesgo	n	t _e	t _{teo}
Cr I	16,0 $\pm$ 0,1	15,4 $\pm$ 0,7	4,5	96,2	-3,75	3	0,49	
Cr II	24,4 $\pm$ 0,3	24,0 $\pm$ 1,0	4,2	98,3	-1,64	3	0,23	4,30
Cr III	8,8 $\pm$ 0,1	8,9 $\pm$ 0,3	3,4	101,1	+1,14	3	0,19	

⁽¹⁾Recuperación

Debe señalarse, que el reducido número de réplicas limita la potencia estadística de la prueba y no permite una estimación formal del error β . En consecuencia, los resultados derivados de este análisis deben interpretarse como evidencia preliminar del desempeño del método, adecuada para fines de validación interna, y no como una validación estadística exhaustiva ni como una certificación de valores de referencia.

En primer lugar, se confirma que la diferencia entre la concentración de Cr determinada por ICP-OES y la de los MRI no es estadísticamente significativa para un nivel de confianza del 95 %, ya que $t_e < t_{teo} = 4,30$. En otras palabras, la concentración determinada por ICP-OES es similar dentro del error experimental a la concentración en los MRI. La recuperación varió entre 96,2 % y 101,1 %, en el intervalo de concentraciones de Cr evaluado entre 8,8 % y 24,4 %. El sesgo fue menor al 4 %.

En resumen, la evaluación de la veracidad de la determinación del Cr por ICP-OES de acuerdo a los dos criterios empleados conduce a que el método ICP-OES se comporta de manera similar al normalizado en todo el intervalo de concentración estudiado. Y que en la mayoría de las muestras estudiadas no supera el 4,5 % de error sistemático, lo cual no representa hasta donde se conoce de una limitante desde el punto de vista práctico.

Evaluación de la precisión en la determinación del Cr

La precisión en la determinación de Cr se calculó a partir de la desviación estándar y la concentración media determinada en tres réplicas de cada uno de los tres MRI. Esta precisión se considera como precisión de reproducibilidad intermedia porque considera los errores asociados a la preparación de la muestra y la medición instrumental. Como se aprecia en la [Tabla 7](#), la precisión fue igual a 3,4 %, 4,2 % y 4,5 % para las tres concentraciones 8,8 %, 16,0 % y 24,4 %, respectivamente; es decir, se mantuvo en todos los casos por debajo del 5 %, lo cual puede considerarse

como una precisión buena teniendo en cuenta la complejidad y variabilidad tanto de la composición de las muestras en estudio como la preparación de la muestra.

El Cr es el componente crítico en la evaluación y comercialización de cromitas. Sin embargo, otros elementos como el Al, Mg, Si y Fe, condicionan los usos industriales del mineral. ^(35,36) Es por ello, que a continuación se evalúan el resto de los parámetros de desempeño del método desarrollado para estos elementos.

Veracidad y precisión en la determinación de Al, Fe, Mg y Si

En la [Tabla 7](#) se presenta la concentración de Al, Fe, Mg y Si, con su desviación estándar (DE), así como la concentración media, desviación estándar y precisión de reproducibilidad (desviación estándar relativa) por ICP-OES estimadas en tres réplicas de cada MRI. Además, se incluye la veracidad evaluada como recuperación (porcentaje que representa la concentración medida respecto a la certificada) y sesgo como estimación del error sistemático (diferencia porcentual entre la concentración medida y la certificada). Finalmente se presentan la t experimental (t_e) y la t teórica ($t_{teo} = 4,30$) para el 95 % del nivel de confianza ($\alpha = 0,05$) y dos grados de libertad (gl) empleada para evaluar las diferencias entre ambas concentraciones mediante el ensayo t de Student.

La diferencia entre la concentración determinada por ICP-OES y la concentración de referencia de Al, Fe, Mg y Si, no fue estadísticamente significativa, ya que para un nivel de confianza del 95 % se cumple que $t_e < t_{teo} = 4,30$ (última dos columnas en [Tabla 7](#)). Es decir, la concentración determinada por el método de análisis en estudio que incluye fusión de la muestra con carbonato-tetraborato de sodio (2:1), seguida de disolución con HCl al 50 % y posterior determinación por ICP-OES, es igual dentro del error experimental a la concentración de referencia.

Tabla 7- Precisión y veracidad de Al, Fe, Mg y Si por ICP-OES evaluada en los materiales de referencia interno (MRI)

MRI	Elemento	Concentración $\pm$ DE (%)		Precisión (%)	Veracidad (%)			
		Referencia	ICP-OES		Recuperación	Sesgo	t_e	t_{teo}
Cr I	Al	10,6 $\pm$ 0,2	10,3 $\pm$ 0,3	2,9	97,2	-2,83	0,58	
	Fe	9,3 $\pm$ 0,3	8,9 $\pm$ 0,3	3,4	95,7	-4,30	0,69	
	Mg	13,6 $\pm$ 0,2	13,4 $\pm$ 0,4	2,9	98,5	-1,47	0,87	
	Si	6,38 $\pm$ 0,1	6,4 $\pm$ 0,3	4,7	100,3	+0,31	0,12	
Cr II	Al	14,4 $\pm$ 0,2	14,4 $\pm$ 0,3	2,1	100,0	0,00	0,00	
	Fe	11,6 $\pm$ 0,3	11,2 $\pm$ 0,2	1,8	96,6	-3,45	1,16	4,30
	Mg	10,0 $\pm$ 0,3	10,3 $\pm$ 0,6	5,8	103,0	+3,00	0,87	
	Si	1,15 $\pm$ 0,03	1,17 $\pm$ 0,02	1,7	101,7	+1,74	0,57	
Cr III	Al	7,1 $\pm$ 0,3	7,2 $\pm$ 0,4	5,6	101,4	+1,41	0,43	
	Fe	7,3 $\pm$ 0,3	7,5 $\pm$ 0,2	2,7	105,5	+2,74	0,33	
	Mg	16,7 $\pm$ 0,2	16,9 $\pm$ 0,6	3,6	101,2	+1,20	0,19	
	Si	10,9 $\pm$ 0,2	10,7 $\pm$ 0,4	3,7	98,2	-1,83	0,28	

La veracidad o sesgo dada por la diferencia porcentual entre la concentración medida por el método ICP-OES y la concentración de referencia varió modularmente, según el elemento y el material de referencia en los siguientes intervalos: Al: 0 -2,83 %; Fe: 2,74 -4,30 %; Mg: 1,20 - 3,00 %; Si: 0,31 - 1,83 %. Como se aprecia, en todos los casos fue menor al 5 %. En concordancia con lo anterior la recuperación fue alta, y osciló entre 94,3 % y 103,0 %.

Esto confirma, que la fusión con carbonato-tetraborato de sodio (2:1), seguida de disolución con HCl al 50 %, y determinación final por ICP-OES, ofrece una veracidad adecuada para la determinación de estos óxidos en cromita, incluso en presencia de concentraciones altas y variables entre las muestras.

Por otra parte, el error de precisión evaluado como la desviación estándar relativa de tres réplicas en los MRI fue menor al 6 % para los elementos evaluados. En particular, varió en los siguientes intervalos: Al: 2,1 - 5,6 %, Fe: 1,8 - 3,4 %, Mg: 2,9 - 5,8 % y Si: 1,7 - 4,7 %. Esta precisión se considera como precisión de reproducibilidad intermedia pues considera los errores asociados tanto a la preparación de la muestra como la medición instrumental. Y debido a la complejidad y la variabilidad de las muestras, así como a las dificultades inherentes a su disolución, se puede considerar como una buena precisión.

CONCLUSIONES

La aplicación del método por ICP-OES previa fusión alcalina y disolución ácida de la muestra, permite la determinación confiable de Cr y los elementos Al, Fe, Mg y Si relevantes, en cromitas de diversa composición con relación a los diferentes usos industriales de este mineral. Los intervalos de calibración lineal para los elementos estudiados abarcaron todo el intervalo de concentraciones de interés en las muestras. La aplicación del ANOVA confirmó la adecuación del modelo lineal, sin necesidad de aplicar modelos de regresión de mayor orden en la variable independiente, con coeficientes de determinación mayores a 0,999 para todos los elementos. La veracidad evaluada por la recuperación fue igual o mayor a 96,6 % para Al, Fe, Mg y Si lo que equivale a un sesgo modularmente menor a -3,45 %. Se destaca en particular la aplicación del análisis de regresión lineal para la evaluación de la veracidad del Cr, principal elemento cuya concentración decide el uso del mineral y el valor de los productos exportables del mismo. Existe una alta correlación entre el método ICP-OES y el normalizado con un sesgo constante y proporcional no significativo estadísticamente. De esta manera, se demuestra la alta potencialidad del método desarrollado por ICP-OES para la sustitución de los métodos clásicos empleados en la determinación de Al,

Cr, Fe, Mg y Si. Los resultados obtenidos indican que la metodología propuesta presenta un desempeño adecuado en términos de veracidad bajo un esquema de validación interna, considerando las limitaciones inherentes al número de réplicas y a la disponibilidad de materiales de referencia no certificados.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SEAR, L. G. "The fusion of difficult materials including chromite, cassiterite and reduced sulphur". *X-Ray Spectrometry*. 1997, **26**, 105-110. doi: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4539\(199705\)26:3<105::AID-XRS218>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4539(199705)26:3<105::AID-XRS218>3.0.CO;2-1)
2. POWNCEBY, M. I.; MCCALLUM, D. A.; BRUCKARD, W. J. "Automated and Quantitative Mineralogy Applied to Chromite Ore characterization and beneficiation". *Minerals*. 2023, **13**, 440-456. doi: <https://doi.org/10.3390/min13030440>
3. OÑOZ, P.; RODRÍGUEZ, M.; PERDOMO, M.; QUINTA, F.; ACOSTA, U. "Evaluación de las cromitas refractarias de Camagüey como potencial de cromo para electrodos revestidos de recargue por soldadura". *Minería y Geología*. 2021, **37**, 44-57. ISSN 1993-8012.
4. SIMBA-WANGA, S. C. "Proyecto de explotación minera del yacimiento de cromo Rosita de la provincia de Camagüey". *Ciencia & Futuro*. 2021, **11**, 1-27. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=10329957> ISSN: 2411-671X
5. OFICINA NACIONAL DE NORMALIZACIÓN. *Minerales de cromo. Determinación del contenido de calcio y magnesio. Método volumétrico con EDTA*, NC ISO 5975, 2014
6. OFICINA NACIONAL DE NORMALIZACIÓN. *Minerales y concentrados de cromo. Determinación del contenido de silicio. Método de espectrometría de absorción molecular y método gravimétrico*. NC ISO 5997, 2014.
7. OFICINA NACIONAL DE NORMALIZACIÓN. *Minerales de cromo. Determinación del contenido de hierro total. Método titrimétrico después de su reducción*, NC ISO 6130, 2014.
8. OFICINA NACIONAL DE NORMALIZACIÓN. *Minerales y concentrados de cromo. Determinación del contenido de cromo. Método volumétrico*, NC ISO 6331, 2014.
9. OFICINA NACIONAL DE NORMALIZACIÓN. *Minerales y concentrados de cromo. Determinación del contenido de aluminio. Método complejométrico*, NC ISO 8889, 2014.
10. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Standard Test Method for determination of Chromium Oxide in Chrome ores by Permanganate Titrimetry, ASTM E342, 2024.
11. SALIH, M. Evaluation of chromite ore and the optimum methods for industrial extraction of chromium. Tesis de Máster en Ciencias. Universidad de Khartoum, October 1999.
12. GIRIDHARAN, L., VENUGOPAL, T., Javaprakash, M. "Determination of Chromium and Other Metal Oxides in Chromite Ores". *Asian Journal of Chemistry*. 2008, **20**(1), 254-260. URL: <http://www.asianjournalofchemistry.co.in>. ISSN 0970-7077.
13. GARCÍA, A. M. *et al.* "Validation and uncertainty estimation for multielemental determination using ICP-OES according to the ASTM E2941-14 standard". *Journal of Chemical Metrology*. 2025 DOI: <https://doi.org/10.25135/jgm.112.2502.3435>
14. YANG, Z.; SHILI, Z.; XIAO-HUI, W.; HONG-BIN, X.; YI, Z. "Qualitative and quantitative analysis of various elements in chromite ore by ICP-AES". *Spectroscopy and Spectral Analysis*. 2010, **30**, 251. [https://doi.org/10.3964/j.issn.1000-0593\(2010\)01-0251-04](https://doi.org/10.3964/j.issn.1000-0593(2010)01-0251-04)
15. JIAN-GUO, C. "Determination of chromium, aluminum, iron, magnesium and silicon in chromium ore by alkali fusion-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry". *Metallurgical Analysis*, 2010. ISSN 1000-7571.
16. CHEN, D.; DAI, Z.; CHEN, L.; HOU, Z.; LI, D.; LAN, T. "Natural chromite as a reference material for LA-ICP-MS analyses: development and calibration". *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2025, Advance Article, DOI: <https://doi.org/10.1039/D5JA00299K>
17. RAMOS, S.; CUBILLOS, M.; ADELANTADO, J.; MARCO, D. "Quantitative analysis of chromite ores using glass discs in moderate dilutions of lithium tetraborate by x-ray fluorescence spectrometry". *X-Ray Spectrometry*. 2006, **35**, 243-248. <https://doi.org/10.1002/xrs.902>
18. KUMAR, A.; KUMAR, A.; DEB, P. "Chromite ore: X-ray fluorescence spectral analysis of K α and L-lines by WD-XRF". *Journal of Chemical Sciences*. 2024 **136**, 41, DOI: <https://doi.org/10.1007/s12039-024-02280-8>
19. TOTLAND, M.; JARVIS, K. E. "An assessment of dissolution techniques for the analysis of geological samples by plasma spectrometry". *Chemical Geology*. 1992, **95**, 35-62. ISSN 0009-2541.

20. MEISEL, T.; WEBB, P. C.; RACHETTI, A. "Highlights from 25 Years of the GeoPT Programme: What Can be Learnt for the Advancement of Geoanalysis". *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2022, 46(2), 223-243. doi: <https://doi.org/10.1111/ggr.12424>
21. BÉDARD, M.; PITRE, J. "Quick and Easy Dissolution of Chromite Ores, Ferrochromes, and Chromium Slags for ICP-OES without Using HF or HClO₄". *Spectroscopy Online*, 2012, URL: <https://www.spectroscopyonline.com>. ISSN 0887-6703.
22. BALARAM, V. "Advances in Analytical Techniques and Applications in Exploration, Mining, Extraction, and Metallurgical Studies of Rare Earth Elements". *Minerals*, 2023, 13, 1031-1077. <https://doi.org/10.3390/min1308103>
23. CUI, D. "Determination of 11 elements in Chromite ores by Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry with Sodium carbonate-tetraborate alkali melting". *Rock and mineral analysis*, 2012, 31(1), 138-141. ISSN: 0254-5357.
24. SHI, T.-H.; YIMANHAZI, J. "Determination of major and minor elements in chromite ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after alkali fusion", *Metallurgical Analysis*. 2018, 38(11): 59-65, DOI: <https://doi.org/10.13228/j.boyuan.issn1000-7571.010411>
25. INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION. "Guidance for the in-house preparation of quality control material". *ISO Guide 80*, 2014. <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/iso?c=044313>
26. INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION. Buenas prácticas en la preparación de material de referencia. ISO/TR 33402, 2025. <https://www-iso-org.translate.goog/standard/84227.html? x tr sl=en & x tr tl=es& x tr hl=es& x tr pto=tc>
27. DE LA HORRA NAVARRO, J. *Estadística aplicada*, 3ª ed. Madrid, Ediciones Díaz de Santos, 2018. ISBN 978-84-9052-889-5.
28. MEIER, P. C.; ZÜND, R. E. *Estatistical Methods in Analytical Chemistry*, 2nd ed. New York: Wiley-Interscience, 2000. 456 p. (Chemical Analysis; vol. 153). ISBN 978-0-29363-7.
29. MILLER, J. C.; MILLER, J. N. *Estadística para Química Analítica*. 2ª ed. Addison-Wesley Iberoamericana, 1993. ISBN 978-0201608544.
30. INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION. "Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 1: General principles and definitions". 5725-1, 2023. <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/iso?c=069418>
31. SHAPIRO, S. S.; WILK, M. B. "An analysis of variance test for normality (complete samples)". *Biometrika*, 1965, 52(3-4), p. 591-611. Oxford: Oxford University Press. ISSN 0006-3444.
32. VALDÉS, E.; GUTIÉRREZ, O. JIMÉNEZ, J.; ÁLVAREZ, M. "Determination of Copper and Zinc by energy dispersive X-Ray fluorescence in modified natural Zeolites", *Revista Cubana de Química*, 2022, 34(3), pp. 422-444. ISSN 2224-5421.
33. LAND, J. M.; ALTMAN, D. G. "Statistical methods for assessing agreement between two methods of clinical measurement. International". *Journal of Nursing Studies*. 2010, 47(8), pp. 931-936. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijnurstu.2009.11.004>
34. GIAVARINA, D. "Understanding Bland Altman analysis". *Biochemia Medica*. 2015, 25(2), pp. 141-151. DOI: <https://doi.org/10.11613/BM.2015.015>
35. HORCKMANS, L. *et al.* "Towards zero-waste valorisation of chromite tailings in the ferrochrome industry". *Journal of Cleaner Production*. 2019, vol. 134, pp. 2228-2237. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.123>
36. BAGAI-OOL, V.; DORZHIEVA, O. Y.; BALDANOVA, D. "Geochemical characterization of chromite ores from the Sayan region". *Minerals*. 2020, 8(6), pp. 1-12. DOI: <https://doi.org/10.3390/min8060456>

DECLARACIÓN CONFLICTO DE INTERESES

Los autores declaran que no hay conflicto de intereses

CONTRIBUCIÓN DE LOS AUTORES

Katherin Amanda Cabrerizo-Cabado: realización de la parte experimental, recolección de datos históricos, discusión de los resultados, determinación de concentración en materiales de referencia internos.

Elizabet Abad-Peña: concepción de la investigación y diseño metodológico de la misma, discusión de los resultados, escritura del artículo. Revisión y aprobación de la versión final. Autor para la correspondencia.

María Elena Andrews-Mulén: realización de la parte experimental, discusión de los resultados.

Mario Simeón Pomares-Alfonso: concepción de la investigación y diseño metodológico de la misma, discusión de los resultados, escritura del artículo. Revisión y aprobación de la versión final. Autor para la correspondencia.