



**RED NACIONAL DE METROLOGIA
LABORATORIO DESIGNADO D.S N°347/2007
Área: Química – Metales y sus Aleaciones**

PROTOCOLO DE ENSAYO DE APTITUD

Elementos Químicos de Interés e Impurezas en Mineral y Concentrado de Cobre

Agosto de 2014

INDICE

ITEMS	CONTENIDO	HOJA
1	INTRODUCCION	3
2	OBJETIVO	4
3	IDENTIFICACIÓN DEL PROVEEDOR DE ENSAYO DE APTITUD	4
4	COORDINACIÓN	4
5	SUBCONTRATACIÓN DE ACTIVIDADES	4
6	REQUISITOS DE PARTICIPACIÓN	4
7	SEGURIDAD, RESPONSABILIDAD Y COMPROMISO DEL LABORATORIO	5
8	RECEPCIÓN, TRANSPORTE Y/O DEVOLUCIÓN, EMBALAJE DEL ÍTEM DE ENSAYO DE APTITUD	5
9	INSTRUCCIONES SOBRE CONDICIONES DE ALMACENAMIENTO Y MANIPULACIÓN DEL MATERIAL	5
10	DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA A UTILIZAR EN LAS MEDICIONES Y/O ANÁLISIS	5
11	CARACTERIZACIÓN DE MINERALÓGICA	8
12	DESARROLLO	8
13	RECEPCIÓN DE RESULTADOS OBTENIDOS POR CADA PARTICIPANTE	9
14	EVALUACIÓN ESTADÍSTICA	9
15	INFORME PRELIMINAR (B)	10
16	INFORME FINAL (A)	10
17	CONFIDENCIALIDAD	11
18	COLUSIÓN ENTRE LOS PARTICIPANTES O LA FALSIFICACIÓN DE RESULTADOS	11
19	BIBLIOGRAFÍA	12
20	ANEXOS	12

1. INTRODUCCION

El Laboratorio Químico Central de la División Chuquicamata de Codelco, en su rol de Instituto Designado en la Red Nacional de Metrología (RNM) por D.S N° 347 del 17 de diciembre de 2007 del Ministerio de Economía, Fomento y Reconstrucción, tiene como objetivo organizar programas de ensayos de aptitud basados en los requerimientos de la norma NCh-ISO 17043, para aquellos laboratorios de ensayo que realizan mediciones químicas en minerales de cobre, concentrado de cobre, concentrados y óxido de molibdeno, cátodos de cobre y otros productos de cobre. Asimismo, proveer de los ítems de ensayo necesarios para su ejecución.

“La División de Metrología del INN, coordina las actividades involucradas en la operación de un Programa de Ensayo de Aptitud Nacional (Proficiency Testing – PT’s), a cargo de la Red Nacional de Metrología con la finalidad de poner esta actividad al servicio de los laboratorios de ensayo y calibración del país.

Desde el año 2010, la RNM ofrece un Programa de Ensayos de Aptitud el cual es parte del "Programa de Fortalecimiento y Reconocimiento de las Mejores Capacidades de Medición en la Red Nacional de Metrología", Programa desarrollado con aportes del Fondo de Innovación para la Competitividad, del Ministerio de Economía, Fomento y Turismo.”

El Programa anual de Ensayos de Aptitud, se planifica considerando las capacidades de medición y calibración de las organizaciones que componen la RNM, las necesidades de los laboratorios de calibración y ensayo nacionales y, en algunos casos, las necesidades establecidas por un determinado organismo del Estado.

Por regla general, los ensayos de aptitud ofrecidos por la Red Nacional de Metrología, se realizan durante un año calendario.

En los ensayos de aptitud del área metrológica química son de tipo cuantitativo, donde se busca cuantificar un ítem mensurando dado

Los ítems de ensayo, se distribuyen en un periodo de tiempo determinado para su análisis, son enviados en las fechas establecidas en el programa, en las condiciones de embalaje, almacenamiento, seguridad e identificación que aseguren la integridad del ítem.

Cada ensayo de aptitud, cuenta con una codificación alfanumérica y a cada laboratorio participante se le hace entrega de un código asignado confidencial.

La oferta de los ensayos de aptitud es publicada a través de una programación anual en el sitio web www.metrologia.cl.

Aquellos ensayos de aptitud organizados por la Red Nacional de Metrología que cuenten con financiamiento del Fondo de Innovación para la Competitividad del Ministerio de Economía, Fomento y Turismo, no tendrán costos de inscripción para los participantes y el número de cupos quedará sujeto al diseño del Ensayo de Aptitud y los fondos disponibles.

Otros ensayos de aptitud o intercomparaciones organizadas por la RNM que no cuenten con este financiamiento, tendrán costo de inscripción para los participantes.

2. OBJETIVO

El objetivo de este tipo de ejercicios es brindar a los laboratorios participantes herramientas objetivas para evaluar el desempeño y competencias, además de realizar calibraciones y evaluar el desempeño continuo de los organismos acreditados

3. IDENTIFICACIÓN DEL PROVEEDOR DE ENSAYO DE APTITUD

El proveedor del EA para el presente ejercicio es el Laboratorio Químico de Codelco-Chile, División Chuquicamata Designado en la Magnitud Química - Minera, perteneciente a la Red Nacional de Metrología, ubicado en: Puerto seco s/n (Camino a Chiu Chiu)

Contacto:

Proveedor de Ensayo de Aptitud : Walter Federsfield Ramos
Cargo : Director Comercialización y Calidad
Teléfono : 055 - 2322 143
Email : wfedersf@codelco.cl

4. COORDINACIÓN

Este programa es coordinado por la División Metrología del Instituto Nacional de Normalización, Las instalaciones del INN están ubicadas en Matías Cousiño N°64, piso 6. Santiago.

Contacto:

Coordinador de Ensayo de Aptitud del INN : Oscar Garrido
Teléfono : 02 24458875
Email : oscar.garrido@inn.cl

5. SUBCONTRATACIÓN DE ACTIVIDADES

No se subcontratará ninguna de las actividades relacionadas con este Ensayo de Aptitud.

6. REQUISITOS DE PARTICIPACIÓN

Los laboratorios participantes deben disponer de personal competente y autorizado para la ejecución, verificación y corrección de actividades relacionadas con los análisis químicos, además de contar con la infraestructura necesaria para realizar los análisis químicos establecidos, y dichos análisis se realizarán acorde a las metodologías propias de cada laboratorio químico.

En el ensayo de aptitud participaran 45 laboratorios, los cuales llenaron el formulario de inscripción y lo hicieron llegar al coordinador y al organizador del EA.

Pueden participar todos los organismos que lo deseen (acreditados y no acreditados). La Red Nacional de Metrología no hará distinción entre laboratorios acreditados o no acreditados o, laboratorios públicos o privados.

El trabajo tiene carácter de cooperativo, es decir, no se cobra ni se paga, los laboratorios se comprometen a realizar los ensayos en la forma planificada y entregar los resultados en los plazos establecidos y el laboratorio organizador se compromete a elaborar un informe que se entregará a todos los laboratorios participantes.

Los laboratorios interesados en participar en la ronda de ensayo de aptitud, deben inscribirse formalmente llenando un formulario de inscripción con todos los antecedentes solicitados (Anexo N° 1), y comprometiéndose a entregar los resultados en la fecha indicada en la carta conductora.

El Formulario de Inscripción debe ser enviado por correo electrónico al Coordinador del ensayo de aptitud.

No se aceptará la incorporación, en el ensayo de aptitud, de laboratorios que no se hayan inscrito formalmente.

7. SEGURIDAD, RESPONSABILIDAD Y COMPROMISO DEL LABORATORIO.

Las muestras tendrán un embalaje y protección adecuada para evitar daños durante el transporte, como la protección contra la humedad.

8. RECEPCIÓN, TRANSPORTE Y/O DEVOLUCIÓN, EMBALAJE DEL ÍTEM DE ENSAYO DE APTITUD

No se requiere la devolución de las muestras una vez analizadas.

Una vez recepcionada las muestras, el laboratorio participante debe informar la recepción de las muestras al Laboratorio Químico proveedor, mediante el envío del formulario del **Anexo 2**.

9. INSTRUCCIONES SOBRE CONDICIONES DE ALMACENAMIENTO Y MANIPULACIÓN DEL MATERIAL

- Mantener alejado de atmosfera corrosiva.
- Mezclar por agitación antes de usar.
- No mantener el frasco abierto mas de lo necesario.

10. DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA A UTILIZAR EN LAS MEDICIONES Y/O ANÁLISIS

Los participantes pueden utilizar las metodologías propias de cada laboratorio químico.

Se definen para este ensayo de aptitud dos ítems (1 mineral +1 concentrado de cobre) los que se enviaran al mismo tiempo a los laboratorios participantes según el programa establecido.

La identificación asignada a los ítems de ensayo es: AC-01-07 para mineral, y MH-CC-01-14 para concentrado cobre.

10.1 Ítems.

- Se requiere para el ítem identificado como mineral, analizar los siguientes elementos: Cu, Fe, Mo, As y Zn
- Se requiere para el ítem identificado como Concentrado, analizar los siguientes elementos: Cu, Sb, Zn, S, As, Ag, Fe y Mo.

Los laboratorios que no tengan implementado todos los elementos, pueden informar solamente aquellos que puedan realizar.

10.2 Instrucciones:

- Los ítems se deben guardar cerrados, no se requiere ningún tratamiento previo antes del análisis (secado).
- Para cada medición se harán 6 replicados en muestras preparadas independientemente.
- Los métodos de análisis serán los propios de cada laboratorio.
- Unidades:

Minerales:

Los resultados de cobre y hierro se informarán en unidades de porcentaje (%) con tres decimales, el resto de los elementos se informarán en gramos por tonelada (g/t) con un decimal.

Concentrado de Cobre:

Los resultados de Cobre, Zinc, Azufre, Arsénico y Hierro se informarán en unidades de porcentaje (%) con tres decimales, el resto de los elementos se informarán en gramos por tonelada (g/t) con un decimal.

Si un laboratorio dispone de más de una metodología y desea participar en la ronda con más de un método, puede hacerlo, agregando a su código de informe una letra A, B, etc. para cada método utilizado.

10.3 Métodos utilizados

Agradeceremos entregar la siguiente información para el método utilizado:

- a. Fundamento del método: (por ejemplo: EAA, ICP, volum. etc.).
- b. Masa de muestra en gramos:
- c. Ácidos usados para la disolución: (tipo de ácido y cantidad).
- d. Estado final del ataque (por ejemplo: sequedad.)
- e. Volumen de aforo en ml.
- f. Indicar diluciones, en caso de ser efectuadas.
- g. Medio ácido final, para lectura por EAA: (por ejemplo 10% HCl)
- h. Adición de acondicionadores: (Por ejemplo Na₂SO₄, Al u otros)
- i. Línea analítica usada para cada elemento.
- j. Origen de los patrones de calibración (por ejemplo: titrisol)
- k. Matriz de solución patrón de calibración
- l. Rango de calibración (por ejemplo: 0 – 30 ug/ml)
- m. Gases usados:
- n. Tipo de llama (oxidante , reductora)
- o. Largo de mechero
- p. Posición de mechero
- q. Marca y modelo de instrumentos de medición usados
- r. Cualquier otra información relevante no contemplada

El archivo que contiene los resultados debe incluir, La identificación de la muestra, el código del laboratorio y los resultados, no incluir logos o identificación de la organización

10.4 El formato de informe debe ser el siguiente:

Código del Laboratorio: _____

Muestra	Elemento 1	Elemento 2	Elemento 3	Elemento 4	Elemento n
Mineral	0,000	0,000	0,0	0,0	0,0
	0,000	0,000	0,0	0,0	0,0
	0,000	0,000	0,0	0,0	0,0
	0,000	0,000	0,0	0,0	0,0
	0,000	0,000	0,0	0,0	0,0
	0,000	0,000	0,0	0,0	0,0

Muestra	Elemento 1	Elemento 2	Elemento 3	Elemento 4	Elemento 5	Elemento 6	Elemento n
Concentrado Cobre	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,0	0,0
	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,0	0,0
	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,0	0,0
	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,0	0,0
	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,0	0,0
	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,0	0,0

Formato de la metodología de análisis químico instrumental utilizado.

LABORATORIO C-XX-XX									
Elemento	Método	Masa Muestra g	Volumen Aforo mL	Digestión	Condición Final	Línea nm	Rango calibración µg/mL	Gases	Equipo
1									
2									
n									

En el caso de los análisis químico por vía clásica (volumetría, gravimetría) se informan los resultados directamente en el formato superior.

Nota: Se solicita enviar la información en planilla Excel en los formatos indicados

11. CARACTERIZACIÓN DE MINERALÓGICA

El propósito es determinar la composición mineralógica Global, realizando microscopía óptica de los minerales opacos y difracción de rayos X para la determinación de los minerales transparentes.

11.1 Ítems AC-01-07 Mineral:

Se observa Sulfuros de Cobre; (1,38 %) mayoritario Calcopirita, Calcosina, Digenita.
Menor Bornita, Enargita, Tetraedrita.
Pirita (5,40%).
Óxidos de cobre ; Cuprita (0,04%).
Otros Sulfuros; Molibdenita (0,05 %), Galena (0,01%), Esfalerita (0,07%).
Óxidos de Hierro; Limonita (0,16%).
Yeso (0,3%).
Cuarzo y otros gangas (92,59%).

11.2 Ítems MH-CC-01-14 Concentrado Cobre

Se observa Sulfuros de Cobre; (39,76 %) mayoritario Calcosina, Enargita.
Menor Calcopirita, Covelina, Bornita, Tetraedrita.
Pirita (30,02%).
Óxidos de cobre ; Cuprita (0,98%).
Otros Sulfuros; Molibdenita (0,05 %), Galena (0,08%), Esfalerita (0,55%).
Óxidos de Hierro; Limonita (0,05%).
Yeso (0,90%).
Cuarzo y otros gangas (27,61%).

12. DESARROLLO

El presente ensayo de aptitud se desarrollará conforme a las etapas y plazos establecidos en la tabla siguiente:

a.-Fecha de inicio de la convocatoria	06/06/2014
b.-Plazo de inscripción	09/07/2014
c.-Desarrollo del EA (fecha de inicio de las mediciones)	12/8/2014 al 26/8/2014
d.-Recepción de resultados del EA	Se recibirá sólo aquellos resultados que sean enviados con el código asignado y en las planillas proporcionadas.
e.- Chequeo de la información recibida	2 días para revisión de la información recepcionada.
f.- Revisión de valores erróneos.	2 días para que los laboratorios informados de valores erróneos revisen sus datos e informen a coordinador de EA del INN.
g.- Entrega prevista del Informe B	12/9/2014
h.- Entrega prevista del Informe A (Final)	29/9/2014

13. RECEPCIÓN DE RESULTADOS OBTENIDOS POR CADA PARTICIPANTE

Los laboratorios deberán informar los resultados según el formato indicado en carta conductora, dichos resultados deben ser enviados vía correo electrónico al señor Oscar Garrido G. del INN, el cual los hará llegar al laboratorio proveedor del ensayo de aptitud.

14. EVALUACIÓN ESTADÍSTICA

Los resultados de ensayos de aptitud a menudo requieren ser transformados en una estadística de rendimiento con el fin de ayudar en la interpretación para poder comparar con los objetivos definidos. El propósito es medir la desviación de cada laboratorio con el valor asignado de una manera que permita la comparación con los criterios de rendimiento NCh-ISO17043.

El análisis estadístico de los resultados obtenidos se realiza según:

14.1 VALORES DISCREPANTES.

No se considerarán en la evaluación estadística los valores reportados como negativos o menor que ($E_j < 0.003$ % o < 30 mg/L). Tampoco los valores extremos (atípicos) de $\pm 50\%$ del valor de la mediana (Protocolo IUPAC 2006).

14.2 DETERMINACION VALOR ASIGNADO.

La determinación del valor asignado para el material enviado en un ensayo de aptitud se realiza de acuerdo a la **Norma ISO 13528, 5.6** "Valor de Consenso de los Participantes", que considera el cálculo de la media robusta de los resultados reportados por todos los participantes usando el Algoritmo A

14.3 CALCULO DE LA INCERTIDUMBRE ESTANDAR.

El cálculo de la incertidumbre estándar para un valor asignado a partir de la media robusta, se determina a través de la expresión matemática:

$$u(X) = \frac{1,25 * s}{\sqrt{p}}$$

Donde "s" es la desviación estándar robusta de los resultados calculados usando el algoritmo A, y p es el número de participantes.

14.4 CALCULO DE LA DESVIACION ESTANDAR PARA ENSAYO DE APTITUD

El cálculo de la desviación estándar se basa en el modelo general para la reproducibilidad de métodos analíticos de Horwitz, de acuerdo a la expresión:

$$\sigma(R) = 0.02c^{0.8495}$$

Donde "c" es la concentración del elemento químico (valor designado) en fracción de masa.

14.5 CALCULO Z-Score

$$z = (x - X) / \hat{\sigma}$$

Donde:

x = Corresponde al valor asignado

X = Resultado de cada laboratorio participante

$\hat{\sigma}$ = Es la desviación estándar establecida. En este caso corresponde a σ (R) calculado en 14.4

Interpretación del Z-Score (ISO 13528, 7.4.2)

Cuando un laboratorio participante informa un resultado que genera un z-score mayor o menor de 3,0, se debe considerar que el laboratorio debería implementar una acción correctiva. Para z-score igual o menor de 2,0, se debe considerar una acción de vigilancia. Una señal de acción o señales de vigilancia sucesivas en dos ensayos de aptitud, deben ser consideradas como que una situación anormal está ocurriendo y debe ser investigada.

15. INFORME PRELIMINAR (B)

El proveedor del ensayo de aptitud preparará el Informe Preliminar B, el cual se hará llegar a cada laboratorio para su revisión y comentarios, si procede. Los comentarios y observaciones de los participantes en relación con los contenidos del informe, deberán ser notificados en un plazo máximo de 5 días hábiles, a partir de la fecha de envío del Informe Preliminar.

El informe preliminar incluirá el resultado de todos los laboratorios participantes, excepto aquellos que:

- Enviaron resultados erróneos.
- Valores informados bajo el límite de detección.
- Envío de resultados fuera de plazo

En el informe preliminar B, se indicaran los valores errores y valores bajo el límite de detección, pero no se consideraran en el análisis estadístico.

Se informara a los participantes que tengan valores erróneos para que revisen sus resultados, a través del coordinador de ensayo de aptitud INN y tendrán 2 días plazo para informar o se considerara el resultado erróneo como oficial.

16. INFORME FINAL (A)

El informe final A se entregara una vez revisado todos los comentarios y observaciones realizadas por los laboratorios participantes. El informe describe el listado de participantes, objetivo del ensayo de aptitud, el ítem de ensayo y la evaluación estadística realizada. La evaluación de desempeño de los participantes es representada en tablas y gráficas, según sea necesario.

El informe Final se hará llegar a través del señor Oscar Garrido (Coordinador de Ensayo de Aptitud del INN).

17. CONFIDENCIALIDAD

La identidad de los participantes en la ronda de “Ensayo de Aptitud” organizado por la Red Nacional de Metrología, será de carácter confidencial y conocida sólo por el coordinador de ensayo de Aptitud INN.

La información proporcionada por los participantes del ensayo de aptitud, será tratada como información confidencial.

18. COLUSIÓN ENTRE LOS PARTICIPANTES O LA FALSIFICACIÓN DE RESULTADOS

La necesidad de confianza constante en el desempeño de los laboratorios no sólo es esencial para los laboratorios y sus clientes sino también para otras partes interesadas, tales como las autoridades reglamentarias, el organismo de acreditación, y otras organizaciones que especifican requisitos para los laboratorios.

A pesar de que el ensayo de aptitud tiene por objetivo ayudar a los participantes a mejorar su desempeño técnico, algunos participantes podrían dar una impresión falsamente positiva de sus capacidades. Por ejemplo puede haber colusión entre los laboratorios y esto impide que se reciban resultados verdaderamente independientes. O puede haber una falsificación de resultados.

Las medidas tomadas por el Proveedor del ensayo de aptitud para evitar la colusión y falsificación de resultados son las siguientes:

- Se da a conocer el valor asignado después de que los laboratorios participantes hayan enviado los resultados de sus ensayos. Por lo tanto, el laboratorio participante recién conoce el valor asignado cuando recibe el Informe Preliminar (B).
- No se aceptan resultados de los participantes luego que se da a conocer el valor asignado a través del Informe Preliminar (B).
- Se ha establecido un plazo máximo para que cada participante envíe los resultados de las mediciones con la finalidad de evitar colusión entre los participantes.

Los participantes que sean sorprendidos realizando un acto de colusión o falsificación de resultados, perderán el derecho a la confidencialidad y facultará al coordinador del ensayo de aptitud para aplicar las sanciones que estime pertinente, las que podrán ser: la incorporación de los antecedentes de colusión o falsificación de resultados en el informe del ensayo de aptitud identificando al(los) participante(s) sancionado(s), notificación al Organismo Nacional de Acreditación, si es pertinente, y la suspensión de la participación en el presente ensayo de aptitud y/o los posteriores, organizados por la Red Nacional de Metrología.

19. BIBLIOGRAFÍA

- NCh-ISO17043 “Evaluación de la conformidad – Requisitos generales para los ensayos de aptitud”.
- ISO 13528:2005(E) “Métodos estadísticos para el empleo en pruebas de habilidad por comparación interlaboratorio”
- ISO Guía 35:2006 “Material de referencia – principios generales y estadísticas para la certificación”
- Guía RNM-01 “Elaboración de protocolo para ensayo de aptitud”.
- IUPAC 2006 “Protocolo internacional armonizado para ensayo de aptitud de análisis de laboratorios químicos”.

20. ANEXOS

- Anexo N°1: Formulario de inscripción.
- Anexo N°2: Formulario Recepción de Muestras.