



RED NACIONAL DE METROLOGIA

**LABORATORIO DESIGNADO EN MAGNITUD QUIMICA – METALES Y
SUS ALEACIONES (Decreto N° 347de 2007)**

PROTOCOLO DE ENSAYO DE APTITUD C1703

Mayo del 2017

INDICE

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

1. INTRODUCCION

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 Red Nacional de Metrología (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", sin 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.

Los Institutos Designados y Candidatos de la RNM demuestran su competencia técnica a través de un sistema de gestión de calidad, que cumple con los requisitos de la norma NCh-ISO 17025:2005 y para la organización de los ensayos de aptitud ofertados por la RNM, se realizan de acuerdo con los requisitos de la norma NCh-ISO 17043:2011 para el desarrollo del proceso.

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 RNM se realizan durante el año calendario.

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 de identificación confidencial con el que son informados los resultados.

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

2. OBJETIVO

El objetivo de este tipo de ejercicios es brindar a los laboratorios participantes herramientas objetivas para evaluar el desempeño y competencias en relación con sus actividades de ensayos químicos. Además, permite a los organismos de acreditación evaluar el desempeño continuo de los laboratorios acreditados.

Contribuir en la identificación de problemas en los laboratorios para luego implementar, tomar y adoptar acciones correctivas por parte de los laboratorios participantes. También permite identificar potenciales no conformidades u oportunidades de mejora, frente a resultados cuestionables.

3. IDENTIFICACIÓN DEL PROVEEDOR DE ENSAYO DE APTITUD

El proveedor del Ensayo de Aptitud (EA) para el presente ejercicio es el Laboratorio Químico de Codelco-Chile, División Chuquicamata Designado en la Magnitud Química - Minerales y sus Aleaciones, perteneciente a la Red Nacional de Metrología, ubicado en la Ciudad de Calama, Km 3 Ruta 21, Camino a Chiu Chiu.

Contacto

Proveedor de Ensayo de Aptitud : Verónica Ramírez Ardiles
Cargo : Supervisor Laboratorio Químico
Teléfono : 55 - 2323153
Email : vrami001@codelco.cl

4. COORDINACIÓN

Este programa es coordinado por la División de Metrología del Instituto Nacional de Normalización, Las instalaciones del INN están Av. Libertador Bernardo O'Higgins 1449 Torre 7, Piso 17, Santiago Downtown. Santiago.

Contacto

Coordinador de Ensayo de Aptitud del INN : Oscar Garrido
Teléfono : 2 24458875
Email : oscar.garrido@inn.cl

5. REQUISITOS DE PARTICIPACIÓN

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 participantes deben contar con la infraestructura necesaria para realizar los análisis químicos establecidos, **y dichos análisis se realizarán acorde a la metodología indicada por el laboratorio organizador.**

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

públicos o privados que tengan actividades relacionadas con los ensayos propuestos.

Los laboratorios interesados en participar en la ronda de EA deben inscribirse formalmente llenando un formulario de inscripción con todos los antecedentes solicitados, 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 del INN.

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

6. EMBALAJE DEL ÍTEM DE ENSAYO DE APTITUD.

Las muestras están contenidas en frascos plásticos con la identificación correspondiente a cada material, protegidos contra la humedad por una bolsa plástica y enviados en una caja de cartón forrado en papel de embalaje.

7. RECEPCIÓN Y TRANSPORTE.

En la recepción de las muestras de ensayo el laboratorio participante debe hacer una inspección para verificar que estas lleguen en condiciones adecuadas para su análisis.

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

8. INSTRUCCIONES SOBRE CONDICIONES DE ALMACENAMIENTO Y MANIPULACIÓN DEL MATERIAL

- a) Mantener alejado de atmosfera corrosiva.
- b) Mezclar por agitación antes de usar.
- c) No mantener el frasco abierto más de lo necesario.

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

Los laboratorios que participan en este ensayo de aptitud **“deben utilizar el método suministrado por el laboratorio organizador”**. **Los laboratorios que no cumplan con la metodología suministrada no serán considerados en la evaluación.**

Las muestras a analizar serán un mineral sulfurado de cobre y un concentrado de cobre, los laboratorios recibirán las muestras según lo solicitado en el formulario de inscripción.

Metodología química suministrada por el laboratorio organizador (Muestra mineral).

Método	Elemento	Técnica	Masa (gr)	Vol. Final (ml)	Matriz Final	Ácidos (ml) para digestión en placas calefactoras	Línea espectral para la medición en EAA (nm)
1	Cu	EAA	1	500	10 % HCl	HNO ₃ - H ₂ SO ₄ - HF	327.4
	Fe	EAA	1	500	10 % HCl	HNO ₃ - H ₂ SO ₄ - HF	248.3
	Zn	EAA	1	500	10 % HCl	HNO ₃ - H ₂ SO ₄ - HF	213.9

Metodología química suministrada por el laboratorio organizador (Muestra concentrado de cobre).

Método	Elemento	Técnica	Masa (gr)	Vol. Final (ml)	Matriz Final	Ácidos (ml) para digestión en placas calefactoras	Línea espectral para la medición en EAA (nm)
2	Cu	VOL	0.5	Volumetría indirecta (Yodometría)			
3	Ag	EAA	1	100	25 % HCl	HNO ₃ - HClO ₄ - HCl - HF	328,1
	Pb	EAA	1	100	25 % HCl	HNO ₃ - HClO ₄ - HCl - HF	283,3
4	Fe	EAA	1	100 (10/200)	10 % HCl	HNO ₃ - HClO ₄ - HF	372,0
	Zn	EAA	1	100 (10/200)	10 % HCl	HNO ₃ - HClO ₄ - HF	213,9
5	S	LECO	0.05	Leco (Combustión directo / Detección infrarrojo)			

Obs.: EAA (Espectroscopia de absorción atómica).

Detalle de metodologías

Método N°1: Análisis de Cobre, Hierro y Zinc en minerales de cobre

Pesar 1 gr de muestras en vaso de teflón, agregar 10 ml de ácido nítrico y 1 ml de ácido sulfúrico-dejar reaccionar y calentar en placa calefactora a 250 °C hasta el total desprendimiento de gases nitrosos-enfriar-agregar 5 ml de ácido fluorhídrico dejar reposar 30 min aprox.- subir a placa hasta sequedad-enfriar-agregar 20 ml de agua desionizada y 10 ml de ácido clorhídrico-llevar a ebullición-aforar a 500 ml ajustando una matriz final de 10 % de ácido clorhídrico. Medir las muestras en equipo E.A.A según las siguientes parámetros de lecturas:

PARAMETROS	Cu	Fe	Zn
λ (nm)	327.4	248.3	213.9
Slit	0.7	0.2	0.7
Oxidante	Aire	Óxido Nitroso	Aire
Combustible	Acetileno	Acetileno	Acetileno
Curva Calibración	0 -10-20-30-50 $\mu\text{g/mL}$	0 -10-20-30-50 $\mu\text{g/mL}$	0 -0.5-1-2-5 $\mu\text{g/mL}$
Absorbancia típica	10 $\mu\text{g/mL}$ \approx 0.150 ua	10 $\mu\text{g/mL}$ \approx 0.080	0.5 $\mu\text{g/mL}$ \approx 0.080

Método N°2: Análisis de Cobre en concentrado de cobre, método volumétrico

Pesar 0.5 gr de muestras en vaso de teflón, agregar 15 ml de ácido nítrico, 5 ml de ácido perclórico y 5 ml de ácido fluorhídrico-dejar reaccionar y calentar en placa calefactora a 280 °C hasta consistencia siruposa-enfriar-agregar 50 ml de agua y llevar a ebullición-preparar la muestra y titular por Iodometría utilizando tiosulfato de sodio de concentración \approx 0.005 g Cu / ml Na_2SO_3 .

Método N°3: Análisis de Plata y Plomo en concentrado de cobre

Pesar 1 gr de muestras en vaso de teflón, agregar 15 ml de ácido nítrico, 5 ml de ácido perclórico, 5 ml ácido clorhídrico y 5 ml de ácido fluorhídrico-dejar reaccionar y calentar en placa calefactora a 280 °C hasta consistencia siruposa-enfriar-agregar 25 ml de ácido clorhídrico y agua, llevar a ebullición-enfriar ya aforar a un volumen de 100 ml. Leer el contenido de plata y plomo

PARÁMETROS	PLATA	PLOMO
λ (nm)	328.1 nm	283.3 nm
Slit	0.5	0.7
Oxidante	Aire	Aire
Combustible	Acetileno	Acetileno
Curva Calibración	0-0.5-1-2-5 ug/ml	0-0.5-1-2-5 ug/ml
Absorbancia típica	0.5 ug/ml = 0.060	0.5 ug/ml = 0.080

Método N°4: Análisis de Hierro y Zinc en concentrado de cobre

Pesar 1 gr de muestras en vaso de teflón, agregar 15 ml de ácido nítrico, 5 ml de ácido perclórico, 5 ml ácido clorhídrico y 5 ml de ácido fluorhídrico-dejar reaccionar y calentar en placa calefactora a 280 °C hasta sequedad-enfriar-agregar 10 ml de ácido clorhídrico y agua, llevar a ebullición-enfriar ya aforar a un volumen de 100 ml- realizar dilución 10/200 ml y agregar sulfato de sodio y leer el contenido de hierro y zinc

PARÁMETROS	HIERRO	ZINC
λ (nm)	372.0 nm	213.9 nm
Slit	0.2	0.7
Oxidante	Ox. nitroso	Aire
Combustible	Acetileno	Acetileno
Curva Calibración	0-50-100-150-200 ug/ml	0-0.5-1-2-5 ug/ml
Absorbancia típica	50 ug/ml = 0.060	0.5 ug/ml = 0.080

Método N°5: Análisis Azufre en concentrado de cobre

Pesar 0.1 gr de muestras y medir por equipo Leco (combustión y detección infrarroja) previamente calibrado y ajustado.

9.1 MUESTRAS

- a) Se requiere para la muestra identificada como mineral, analizar los siguientes elementos:
Cu, Fe y Zn
- b) Se requiere para la muestra identificada como Concentrado, analizar los siguientes elementos: Cu, Fe, Zn, Pb, S y Ag.

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

9.2 INSTRUCCIONES

- a) Las muestras se deben guardar cerradas, no se requiere ningún tratamiento previo antes del análisis (secado).
- b) Para cada medición se harán 6 réplicas en muestras preparadas independientemente.
- c) Unidades de expresión de resultados:

Mineral:

Los resultados de Cu y Fe se informarán en unidades de porcentaje (%) con tres decimales, los resultados de Zn se informarán en gramos por tonelada (g/t) con un decimal.

Concentrado de Cobre:

Los resultados de Cu, Fe, S y Zn, 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.

9.3 METODOS UTILIZADOS E INFORMACIÓN

Agradeceremos entregar la siguiente información para el método utilizado:

- a) Proporción de ácidos usados para la digestión y temperatura de placas calefactoras
- b) Estado final de la digestión de la muestra (por ejemplo: sequedad.)
- c) Condición final para cuantificación (por ejemplo 10% HCl)
- d) Trazabilidad de los patrones de calibración (ejemplo: Tritisol, Certipur, Nist, etc)
- e) Matriz de solución patrón de calibración
- f) Rango de calibración (por ejemplo: 0 – 30 µg/ml)
- g) Gases usados
- h) Quemador (Largo o Corto)
- i) Tipo de llama (oxidante, reductora)
- j) Marca y modelo de instrumentos de medición usados
- k) 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 se debe incluir logos o identificación de la organización, esto para asegurar la confidencialidad del ensayo.

9.4 FORMATO DE INFORME DE RESULTADOS

Código del Laboratorio: _____

Muestra	Elemento 1 (%)	Elemento 2 (%)	Elemento 3 (g/t)	Elemento 4 (g/t)	Elemento n (g/t)
Id. 1	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
Id. 2	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

Formato de metodología de análisis químico utilizado:

Se solicita enviar la información en planilla Excel en los formatos indicados.

Observación:

No serán evaluados los resultados de los laboratorios que no entreguen la información completa de los formatos de metodología de análisis.

Laboratorio C- XX – XX										
Mineral										
Proporción de ácidos (ml)	T° de placas calefactores (°C)	Estado final de la digestión	Condición final (matriz)	Trazabilidad de los patrones de calibración	Matriz de solución patrón de calibración	Rango de calibración	Gases usados	Quemador	Tipo de llama	Marca y modelo de instrumentos de medición

10. DESARROLLO

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

Fecha de inicio de la convocatoria	15/05/2017
Plazo Final para Inscripción	10/07/2017
Notificación a laboratorios aceptados para su participación.	17/7/2017
Envío de Muestras a los laboratorios Aceptados para su participación.	10/8/2017
Desarrollo del EA (período de mediciones)	17/08/2017 al 20/09/2017
Recepción de resultados del EA	20/09/2017 (Plazo de envío de resultados para los participantes). <i>Se recibirán sólo aquellos resultados que sean enviados con el código asignado y en las planillas proporcionadas.</i>
Entrega impresa de Informe B (preliminar) en Taller de Cierre de EA.	Durante el mes de diciembre de 2017, se realizará el Taller de cierre del Ensayo de Aptitud.
Entrega del Informe final A, sólo a los asistentes del Taller de Cierre	Diciembre 2017 (posterior al taller de cierre)

11. 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, quién los hará llegar al laboratorio proveedor del EA.

12. EVALUACIÓN ESTADÍSTICA

Para la evaluación del desempeño de los participantes del EA, solo se contemplaran los laboratorios que sigan las instrucciones de metodología indicadas por el proveedor del EA, y se procesan los resultados según los criterios establecidos en la norma NCh-ISO 17043:2011.

El desempeño de cada laboratorio será evaluado de acuerdo a z-score.

El z-score es un puntaje de desempeño el cual compara las diferencias entre los resultados de los participantes y el valor asignado en términos de la dispersión aceptable de los resultados o la desviación estándar establecida.

$$Z = (x_a - X) / \sigma$$

Dónde:

x_a = resultado de los participantes

X = valor de referencia

σ = Desviación estándar establecida para el ensayo de aptitud.

Se asumirá por tanto una distribución normal.

Los criterios de aceptabilidad, se definen por el valor obtenido por cada laboratorio, que son clasificados de la siguiente manera:

Entre -2,00 y +2,00 el resultado del laboratorio es satisfactorio.

Entre -2,01 y -2,99 ó; entre +2,01 y +2,99 el resultado del laboratorio es cuestionable.

Si es menor que -3 ó mayor que 3, el resultado del laboratorio es insatisfactorio.

Para fines estadísticos no se considerarán en la evaluación datos informados como “menor que” o bajo el límite de detección reportado por el laboratorio, es decir, resultados informados como $<0,01$ mg/L o < 5 mg/Kg.

13. INFORME PRELIMINAR (B)

El proveedor del EA preparará el Informe Preliminar B, el cual se entregara en el taller de cierre 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 entrega 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.
- Enviaron resultados fuera de plazo

En el informe preliminar B, se indicarán los valores erróneos y valores bajo el límite de detección, pero no se considerarán en el análisis estadístico.

14. INFORME FINAL (A)

Una vez realizado el Taller de Cierre, se preparará el informe final A, considerando todos los comentarios y observaciones realizados por los laboratorios participantes en el Taller de Cierre. El informe describe el listado de participantes, objetivo del ensayo de aptitud, el ítem de ensayo, evaluación estadística realizada y la evaluación del desempeño de los participantes, representada en tablas y gráficas.

El informe Final A, será enviado por el Sr. Oscar Garrido G. (Coordinador del EA del INN), mediante correo electrónico.

15. CONFIDENCIALIDAD

La identidad de los participantes en el ensayo de aptitud, organizado por la Red Nacional de Metrología, será de carácter confidencial y conocida sólo por el coordinador del ensayo del INN.

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

16. 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 que 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 que el EA 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 EA para evitar la colusión y falsificación de resultados son las siguientes:

- a) Se da a conocer el valor asignado después 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).
- b) No se aceptan resultados de los participantes luego que se da a conocer el valor asignado a través del Informe Preliminar (B).
- c) Se ha establecido un plazo máximo para que cada participante envíe los resultados de las mediciones con la finalidad de evitar colusión.

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 EA para aplicar las sanciones que estime pertinente, las que podrán ser:

- a) 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)
- b) notificación al Organismo Nacional de Acreditación, si es pertinente, y la suspensión de la participación en el presente EA y/o los posteriores, organizados por la Red Nacional de Metrología.

17. DETERMINACION DEL VALOR ASIGNADO

El valor asignado para las muestras participantes en el ensayo de aptitud, se determinó según norma internacional ISO 13528:2005 "Métodos estadísticos para empleo en pruebas de habilidad por comparaciones interlaboratorios".

El valor asignado para los materiales usados en el EA, se trazaron a materiales de referencia certificados, utilizando un método de medición adecuada, bajo condiciones de repetibilidad.

El análisis de homogeneidad fue realizado de acuerdo a la ISO Guide 35:2006, anexo B.

18. BIBLIOGRAFÍA

- a) NCh-ISO 17043:2011 “Evaluación de la conformidad – Requisitos generales para los ensayos de aptitud”.
- b) ISO 13528:2005 “Métodos estadísticos para el empleo en pruebas de habilidad por comparación interlaboratorio”
- c) ISO Guide 35:2006 “Material de referencia – principios generales y estadísticas para la certificación”
- d) Guía RNM-01 “Elaboración de protocolo para ensayo de aptitud”.