

VALIDACIÓN DEL MÉTODO ENSAYO AL FUEGO COMBINADO CON ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (EF-EAA)

YASET RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ ¹⁽¹⁾, IRAIDA VALENTÍN RODRÍGUEZ ², JULIO OMAR PRIETO GARCÍA ³, JORGE BASILIO DE LA TORRE ³, FELIPE ACOSTA MARTÍNEZ ²

1 Centro de Bioactivos Químicos (CBQ), Universidad Central Marta Abreu de las Villas

Carretera a Camajuaní km 51/2, Santa Clara, 54830 Villa Clara, Cuba.

2 Laboratorio Central, Empresa Geominera del Centro

Carretera a Malezas km 21/2, Santa Clara, 54830 Villa Clara, Cuba.

3 Facultad Química-Farmacia, Universidad Central Marta Abreu de las Villas

Carretera a Camajuaní km 51/2, Santa Clara, 54830 Villa Clara, Cuba.

Correo: (1) yasetr@uclv.edu.cu

RESUMEN

En el presente trabajo se valida el método Ensayo por Fuego Combinado con Espectrofotometría de Absorción Atómica (EF-EAA), para la determinación de oro en muestras geológicas. Los parámetros que se evalúan en esta validación son la especificidad, la linealidad, la sensibilidad, la precisión, la veracidad y la robustez. Se obtiene como resultado que el método es lineal en el rango de 2 a 7 mg/L, con valores de Límite de Detección y Límite de Cuantificación de 0,06 mg/L y 0,20 mg/L respectivamente. Los parámetros estadísticos que se determinaron en el análisis de precisión en términos de repetibilidad y de precisión intermedia, avalan que el método es capaz de emitir resultados con alta fidelidad. Se analizaron muestras en el Laboratorio Central de Minerales (LACEMI), las que son examinadas de forma paralela en el Laboratorio Central de la empresa Geominera del Centro (LABC-EGMC). Se analiza igualmente un material de referencia para evaluar la veracidad del método. Los valores que se obtienen en estos tests afirman que el método es veraz. La robustez se evaluó a partir de un diseño de experimento 2³. Como resultado se obtuvo que, en el rango en estudio, pequeñas variaciones de las variables que se estudian no afectan los resultados finales de las muestras. Se demuestra que este método puede ser utilizado por el LABC-EGMC, para determinar los contenidos de oro en muestras geológicas.

ABSTRACT

In this work, the Fire Assay Method Combined with Atomic Absorption Spectrophotometry (FA-AAS) for the determination of gold in geological samples is validated. The parameters evaluated in this validation are: specificity, linearity, sensitivity, precision, accuracy and robustness. As a result, the method is linear in the range of 2- 7mg/L, with values of detection limit and limit of quantification of 0.06 mg/L and 0.20mg/L respectively. The statistical parameters determined in the analysis of precision in terms of repeatability and intermediate precision guarantee that the method is able to deliver high accuracy results. Samples are analyzed that the Minerals Central Laboratory (LACEMI), which are studied in parallel in the Central Laboratory of the Geominera Center Company (LABC-EGMC), and a reference material is analyzed, all to assess the veracity of this method. The values obtained in these tests prove that the method is accurate. Robustness was evaluated from an experimental design 2³ and as a result, the ranges of small variations in the variables under study do not affect the final results of the samples. It is shown that this method can be used for the LABC-EGMC, to determine the gold content of geological samples.

INTRODUCCIÓN

La determinación de oro en muestras geológicas es una de las tareas más desafiantes en la química analítica. Constituye una labor exigente a causa de la variación en la composición química de los minerales asociados a este metal, lo cual dificulta su determinación. Además, debido al alto valor económico del oro, su cuantificación debe ser efectuada con una alta precisión y veracidad, ya que pequeñas cantidades del metal pueden incidir en la factibilidad de su explotación en yacimientos de baja ley (Marsden & House, 2006).

Los métodos analíticos establecidos actualmente para la determinación de oro en muestras geológicas en la mayoría de los laboratorios vinculados a la geología y minería del oro, utilizan la técnica combinada de Ensayo al Fuego con Espectrofotometría Absorción Atómica (EF-EAA) (Fletcher & Day, 1988; Barry, 2005) o la técnica de Ensayo al Fuego combinado con Espectroscopia de Plasma Inductivamente Acoplado (EF-ICP) (Services GL, 2001). Por lo general, cada vez que se propone una nueva metodología para la determinación de oro (e.g. Jotanovic *et al.*, 2012), el nuevo método se compara con el método del ensayo por fuego (EF), que se considera el método líder para determinar los contenidos de oro en muestras geológicas, ya que permite separar este metal de los demás elementos acompañantes en el mineral. Los avances de la analítica instrumental han permitido la combinación del EF con técnicas tan potentes como EAA e ICP, lo que permite la disminución de los Límites de Detección (LD) y Límites de Cuantificación (LC) (Petrovic *et al.*, 2001; Services GL, 2001; Standard™ A, 2002). Además, debido a la alta productividad de estos instrumentos (Konrad *et al.*, 2007), al combinar estas técnicas analíticas con el EF se facilita el trabajo en el laboratorio y es posible analizar un mayor número de muestras por jornada de trabajo.

A partir del año 2009, en Cuba se reinician las investigaciones geológicas dirigidas a la evaluación de depósitos con potencial aurífero, para determinar si es o no factible su explotación minera, debido a los altos precios del metal en el mercado internacional. En este sentido, en el Laboratorio Central de la Empresa Geominera Centro (LABC-EGMC), ubicado en la región central del país, se acondicionaron las instalaciones para realizar los análisis de las muestras geológicas y mineras de los proyectos Oro Descanso-Melonera y Oro San Fernando, ya que desde la última década del pasado siglo en el laboratorio no se efectuaba este tipo de investigaciones.

Esto implica que es necesario comprobarla fiabilidad de las determinaciones analíticas para la cuantificación de oro en muestras geológicas y mineras en las condiciones del LABC-EGMC, a través de la validación completa del método EF-EAA.

La validación de las técnicas analíticas proporciona un alto grado de confianza y seguridad en el método analítico y en la calidad de los resultados que se obtienen, lo que hace de este proceso una necesidad en todo laboratorio para garantizar la fiabilidad de los resultados obtenidos

MATERIALES Y MÉTODOS

Muestreo y preprocesamiento

Las muestras geológicas fueron tomadas del yacimiento San Fernando, en Manicaragua, Villa Clara, Cuba. Estas se trituran y pulverizan hasta a un tamaño de partícula menor de 0,088 mm, en molinos de modelos SK-100 y PM-400 de la firma Retsch (Meyer, 2004; Retsch, 2008). En este tipo de muestras, el oro es de fineza media hasta a un tamaño de $\leq 0,6$ mm.

Etapa de fusión de la muestra

Se pesan 25 g de muestra en balanza analítica modelo ACCULAB ATILON de la firma Sartorius (Sartorius, 1998), y se mezclan con 30 g carbonato de sodio anhidro, 15 g de tetraborato de sodio anhidro, 60 g de litargirio, 10 g arena sílice, 1 g de fluoruro de calcio, 3 g de harina de trigo y 1,5 mL de solución AgNO_3 5000 mg/L (como Ag). Toda esta carga se introduce en un crisol de chamota y se cubre la superficie con 5 g de tetraborato de sodio anhidro. Después se pone en un horno previamente precalentado hasta 1000 °C y se mantiene hasta que todas las reacciones se hayan efectuado y se observe quietud durante 10 minutos en la masa fundida.

Una vez realizada la fusión, se extrae el crisol del horno y se vierte el contenido en una lingotera, se espera que se enfríe, se rompe con un martillo el cristal formado por la escoria y se libera el botón de plomo. Para eliminar el resto de la escoria, se da forma de cubo a dicho botón mediante un martillo y un yunque.

Etapa de copelación de la muestra

El regulo de plomo se coloca en una copela de hueso de res o magnesita (secada previamente a 900 °C durante dos horas). Esta se coloca en un Horno Mufla a 900 °C y se cierra la puerta hasta que todo el plomo funda. Inmediatamente se abre un poco la puerta para que el plomo se oxide con el oxígeno del medio. Parte de este se absorbe en la copela y es necesario mantener la temperatura hasta que todo el plomo se haya eliminado.

Disolución del doré

El doré obtenido se coloca en un crisol de porcelana de 10 mL, y se adicionan 4 mL de HNO_3 (1:4) diluido, caliente con calor moderado (sobre plancha eléctrica) hasta que se disuelva toda la plata. La solución de plata formada se desecha por decantación. Luego se lava cuidadosamente con agua destilada (3-4) veces, hasta que toda la plata se haya eliminado. Se repite la adición de ácido nítrico diluido si es necesario. El botón de oro que se obtiene se lava tres veces con agua caliente y luego con agua destilada de tres a cuatro veces.

Determinación de los contenidos de oro por espectrofotometría de absorción atómica

Al botón de oro formado (libre de plata) se le adiciona 1 mL de agua regia (HNO_3 y HCl , 1:3) y se coloca nuevamente en la plancha hasta su disolución. Luego se trasvasa cuantitativamente a un matraz de 5 mL y se adicionan 0,5 mL de solución de cloruro de potasio (KCl al 1 %). Posteriormente, se enrasa con agua desionizada.

Preparación de la curva de calibración

Para cuantificar los contenidos de oro, se construye una curva de calibración y se grafican los valores de la concentración de oro contra los valores de absorbancia de cada estándar que se obtienen en el Espectrofotómetro de Absorción Atómica (modelo PG-990 de la firma PG – Instruments). Como guía se utilizan las condiciones de operación que se establecen en la Tabla I.

Para esto, se pesa 0,1 g de patrón de oro metálico de pureza 99,999%. Se adicionan 2 mL de agua regia (1:3HNO₃ y HCl), recién preparada, en un vaso de precipitado de 100 mL y se calienta moderadamente hasta su total disolución. Luego se trasvasa a un matraz aforado de 500 ml y se enrasa con agua desionizada. Esta solución se debe proteger de la luz en frasco ámbar.

Tabla I. Condiciones de operación del Espectrofotómetro de Absorción atómica PG-990 de la firma PG – Instruments, para la determinación de oro.

Parámetros	Medida
Corriente de la lámpara (mA)	5
Longitud de Onda (nm)	242,8
Ancho de ranura (nm)	0,4
Flujo de aire (L/min)	2
Flujo de acetileno (mL/min)	1100
Altura de quemador	6
Tiempo integración(s)	3

De la solución de 200 mg/L, se toman 50 mL. Estos se trasvasan a un matraz aforado de 100 mL y se enrasa con agua desionizada. En matraces aforados de 100 mL, se adicionan alícuotas de 2 a 7 mL de la solución de reserva de 100 mg/L, se añaden 20 mL de agua regia y 10 mL de KCl 1 %, y se llevan hasta la marca con una solución de HCl de 1 mol/L. Estas soluciones corresponden a concentraciones de 2 a 7 mg/L. Con dichas soluciones de estándar se determina la dependencia lineal de la curva de calibración.

Posteriormente, se mide la absorbancia de las soluciones de estándar y de las muestras, para lo cual se utilizan como guía las condiciones de operación establecidas en la Tabla I. Esto se obtiene con un Espectrofotómetro de Absorción Atómica modelo PG-990 de la firma PG - Instruments. Los datos se procesan con el software AA-Win 2.1.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para este trabajo, se midió un patrón mixto que contiene hierro, cobre, zinc, cadmio, plomo y plata, todos estos elementos presentes con una concentración de 0,03 mg/L, excepto para el hierro, cuyo contenido fue de 0,1 mg/L y no se detectó señal en el espectrofotómetro al utilizar la lámpara de cátodo hueco de oro.

En la Tabla II se muestran los valores de absorbancia obtenidos en los puntos de la curva de calibración del método EF-EAA para la determinación de los contenidos de oro en muestras geológicas.

Tabla II. Datos experimentales de absorbancia vs. concentración de oro, obtenidos por el método EF-EAA.

Item.	C(Au) (mg/L)	Abs.
1	2,00	0,098
2	3,00	0,145
3	4,00	0,187
4	5,00	0,231
5	6,00	0,272
6	7,00	0,313

Tabla III. Indicadores de linealidad para el método EF-EAA en el rango de 2 a 7 mg/L.

(a - intercepto con el eje de las x (a = 0,0148); t - valor umbral del estadístico t de Student (t = 6,34); $relS_b$ - desviación estándar relativa a la pendiente [$relS_b = (S_b/b) * 100$]. CV_f es el coeficiente de variación de los factores respuesta ($CV_f = S_f/X_f * 100$), para el cual S_f es el valor de la desviación estándar de los factores respuesta f; X_f es el valor de la media de los factores respuesta f; y f es el factor respuesta [$f = (y-a)/x$]. Para el factor respuesta, en este caso se utiliza la expresión $f = y/x$, ya que el intercepto a no es significativamente diferente de cero; en esta ecuación, y es el valor de absorbancia en el punto y x es el valor de la concentración en el punto.)

Parámetro	Valor calculado	Criterio
Coefficiente de correlación lineal (r)	0,9997	r > 0,999
Coefficiente angular (n)	0,92	0,9 < n < 1,1
a+t * Sa	0,0296	Inclusión de cero
a-t * Sa	0	
Prueba F-Fisher	7803,46	$F_{cal} > F_{crítica}$
Desviación estándar relativa a la pendiente ($relS_b$)	1,13	$relS_b < 2\%$
Coefficiente de Calidad	0	CC < 2,5%
Coefficiente de variación de los factores respuestas CV_f	3,58	$CV_f < 5\%$

El test de linealidad del método EF-EAA fue realizado a partir de los datos que presenta la Tabla III y se obtuvo que en el rango de 2 a 7 mg/L el método es lineal. En el test de linealidad fue posible observar que los valores de todos los parámetros estudiados entran en el rango de aceptación de las normas (Órgano Oficial Regulatorio, Centro para el Control Estatal de la Calidad de los Medicamentos, 2007; Oficina Nacional de Normalización, 2010), por lo que se confirma la fuerte relación que existe entre los valores de absorbancia y concentración de oro en el rango bajo estudio. En la Figura 1 se presenta la curva de calibración obtenida en el espectrofotómetro EAA para la

determinación de oro en las muestras geológicas y la ecuación de la recta correspondiente, donde se observa la fuerte relación lineal que existen entre los valores absorbancia obtenidos y la concentración de oro. A partir de la relación entre los logaritmos de ambas variables, se calcula además el coeficiente angular y la sensibilidad del método, para la cual se obtuvo un valor de 0,052 mg/L.

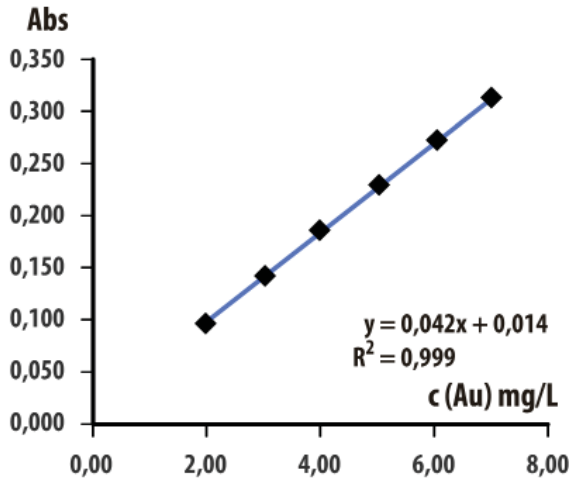


Figura 1. Curva de calibración del método EF-EAA, para la determinación de la concentración de oro.

El Límite de Detección (LD) y el Límite de Cuantificación (LC) del método EF-EAA se determinaron sobre la base de 34 muestras blanco, expresado como 3 y 10 veces la desviación estándar. Como resultado se obtuvieron valores de LD iguales a 0,060 mg/L Au y de LC iguales a 0,19 mg/L Au.

La Tabla IV muestra los resultados de la concentración de oro a partir del estudio de repetibilidad sobre la base de seis determinaciones con la aplicación de la técnica experimental EF-EAA. Los estadísticos descriptivos que se presentan fueron calculados usando las seis réplicas originales obtenidas para la muestra. C_{media} representa la concentración media, DS es la desviación estándar y CV es el coeficiente de variación expresado en por ciento, dado a partir de la fórmula $CV = DS/C_{media}$.

Tabla IV. Valores de una muestra geológica analizada para n=6 por el método EF-EAA, en condiciones de repetibilidad (mismo analista, día y equipos de trabajo)(n - número de réplicas).

No. Muestra	C_{media} (Au) (mg/L)	DS	CV%
SF-YI	2,66	0,042	1,59

A partir de estos resultados, es posible apreciar que el valor para el coeficiente de variación CV% de la repetibilidad es igual a 1,59% menor que el 3% para el nivel de concentración estudiado, lo que se corresponde con el criterio de aceptación utilizado para este parámetro.

En la Tabla V se presentan los resultados de la concentración de oro obtenidos para el estudio de reproducibilidad sobre la base de 18 determinaciones en tres días distintos y diferentes analistas, con el empleo de la técnica experimental EF-EAA. Los estadísticos descriptivos que se utilizaron fueron calculados a partir de las seis réplicas originales.

Tabla V. Valores de una muestra geológica analizada para n=6 por día de trabajo por el método EF-EAA, en condiciones de reproducibilidad (distintos analistas y diferentes días de trabajo)(n - número de réplicas).

No. Muestra	Día 1	Día 2	Día 3
	C_{media} (Au) (mg/L)	C_{media} (Au) (mg/L)	C_{media} (Au) (mg/L)
SF-YI	2,63	2,66	2,65
DS	0,077	0,042	0,054
CV%	2,94	1,59	2,05

Es posible notar que el CV % para cada día fue menor que el 3%, lo cual indica que hubo buena repetibilidad en los análisis (Órgano Oficial Regulatorio, Centro para el Control Estatal de la Calidad de los Medicamentos, 2007).

A través del análisis de la precisión intermedia, expuesto en la Tabla VI, los cálculos realizados para los coeficientes de variación entre los días y los coeficientes de Horwitz (Garfiel, 1993), confirmaron que el valor de $CV\%_{(Entre\ días)}$ de 3,87, fue menor que el 13,82 para $CV\%_{(Horwitz)}$. Por tanto, este criterio es considerado como de precisión aceptable del método.

La comparación de los valores de F-Fisher obtenidos de ANOVA evidencian que $F_{calculado}$, cuyo valor fue de 0,34, resultó menor que $F_{tabulado}$, para el que se obtuvo 3,68. Este criterio demuestra que los resultados obtenidos en los diferentes días no difieren entre sí y que el método es preciso.

La comparación del valor del estadístico C de Cochran calculado con el tabulado muestra que $C_{calculado}$ (0,557) fue menor que $C_{tabulado}$ (0,707), lo que significa que la variación del método es la misma para los tres días bajo estudio. Estos resultados avalan la precisión intermedia del método.

Otro criterio analizado fueron las determinaciones duplicadas, de acuerdo con las condiciones de la naturaleza de la muestra, con diferentes analistas y días (NRIB 269 MINBAS, 1985). En la Tabla VII es posible observar los resultados obtenidos a partir de 15 muestras analizadas en condiciones de reproducibilidad para un yacimiento de oro tipo b. En este caso, los valores de las diferencias permisibles P (1) son menores que los valores de las diferencias permisibles D tabulados, para un 95 % de confianza, lo cual demuestra que los resultados son reproducibles.

$$P = 2 * \left[\frac{(C_1 - C_2)}{(C_1 + C_2)} \right] * 100$$

A los grupos de muestras de los análisis básico y de control se les calcularon una serie de parámetros estadísticos (Tabla VIII). Al comparar la precisión entre los grupos (básico vs. control), se demostró que existe consistencia en el método debido a que

Tabla VI. Parámetros estadísticos del estudio precisión intermedia, de acuerdo con los resultados experimentales de los tres días.

PARÁMETROS ESTADÍSTICOS	VALORES
Media (mg/L)	2,65
Desviación estándar	0,057
Coefficiente de variación (CV%)	2,17
Desviación estándar entre los días ($S_{\text{entre días}}$)	0,10242
Coefficiente de variación entre los días ($CV\%_{\text{entre días}}$)	3,87
Coefficiente de variación teórico ($CV\%_{\text{Horwitz}}$)	13,82
F calculado	0,34
F tabulado ($F_{0,05;2;15}$)	3,68
$C_{\text{calculado}}$	0,557
C_{tabulado}	0,707

Tabla VII. Resultados para los análisis básicos y control de las muestras, con las diferencias permisibles (P) para un 95 % de confianza.

(Para la comparación se toman los valores modulares de las diferencias permisibles P. Los resultados tabulados de las diferencias permisibles D provienen de la NRIB 269 MINBAS (1985) para yacimientos de oro tipo b, en los que el oro presente tiene un tamaño de partícula < 0,6 mm.)

Item	Análisis Básico	Análisis Control	P	D
	c(Au) (mg/L)	c (Au) (mg/L)		
1	13,08	12,82	2,01	35
2	5,37	5,60	-4,19	50
3	1,67	2,03	-19,46	50
4	7,62	7,19	5,81	50
5	1,26	1,07	16,31	50
6	0,43	0,43	0,00	50
7	5,68	4,16	30,89	50
8	2,19	2,32	-5,76	50
9	0,47	0,49	-4,17	50
10	0,53	0,41	25,53	50
11	1,26	1,27	-0,79	50
12	0,75	0,79	-5,19	50
13	0,96	0,82	15,73	50
14	0,94	0,78	18,60	50
15	1,41	1,42	-0,71	50

Tabla VIII. Parámetros estadísticos calculados a los análisis básicos y control analizados en diferentes días y por distintos analistas.

PARÁMETROS ESTADÍSTICOS	VALORES
Media (mg/L)	2,84
Desviación estándar combinada	3,51184
t-experimental	0,038
t- tabulada ($t_{(n-2, \alpha)}$)	1,70
f- experimental	1,08
f- tabulada ($f_{\alpha(14,14)}$)	2,53
Coefficiente de variación teórico ($CV\%_{\text{Horwitz}}$)	13,67

no hay variación significativa dado por la comparación entre los valores de F-Fisher y F-tab (1,078 < 2,53). Lo mismo sucedió con la exactitud, ya que el valor de t_{exp} (0,038) resultó menor que el de t_{tab} (1,70). También se calculó el coeficiente de variación de Horwitz para estos dos grupos, el cual dio como resultado 13,67 %. El valor de la prueba t de Student se obtuvo de la siguiente expresión:

$$t_{\text{student}} = \frac{(X_1 - X_2)}{S \cdot \sqrt{(1/n_1 + 1/n_2)}}$$

Se utilizó además el valor de la desviación estándar combinada (Miller & Miller, 2010), que se calcula a partir de la ecuación:

$$S^2 = \frac{(n_1 - 1) S_1^2 + (n_2 - 1) S_2^2}{(n_1 + n_2 - 2)}$$

Al comparar los valores de los CV (los resultados de la repetibilidad, entre días y de Horwitz) se observa que $CVr\%(1,59) < CV\%_{\text{entre días}}(3,87) < CV\%_{\text{Horwitz}}(13,67)$. Esto indica que el $CV\%_{\text{entredías}}$ se acerca más a $CVr\%$, por lo que se demuestra que tanto los diferentes días como los distintos analistas no influyen significativamente en la reproducibilidad de los resultados. Al parecer, esta se afecta por otros factores, como la naturaleza de la muestra (es decir, el efecto pepita, debido a una pepita de diferentes tamaños en la ley de oro).

En la Tabla IX se presentan los valores obtenidos al analizar diez réplicas del material de referencia MRLJ. Los valores obtenidos están en el rango de concentraciones permisibles y el CV% es de 1,90 % (menos del 3%). También se observa que el valor de la t_{exp} (0,71) es menor que el de t_{tab} (1,83), lo cual indica que el valor medio obtenido para la concentración de oro (9,82 mg/L) no difiere significativamente del valor esperado (9,78 mg/L).

Tabla IX. Análisis realizado al material de referencia MRLJ preparado en el CIPIMM. Los resultados se obtuvieron en base a 10 réplicas analizadas al material de referencia (n=10).

Material de referencia	C (Au) esperada (mg/L)	C_{media} (Au) determinada (mg/L)	Desviación estándar (DS)	CV %	Resultado de t de Student
MRLJ	9,78	9,82	0,18630	1,90	$t_{\text{exp}}=0,71 < t_{\text{tab}}=1,83$

En la Tabla X se muestran los resultados de 22 muestras analizadas paralelamente por la misma técnica (EF-EAA) en el laboratorio de la EGMC y en LACEMI. Estos resultados fueron sometidos a tratamientos estadísticos para determinar la precisión entre los dos laboratorios (Tabla XI). El análisis de estos datos demuestra que existe consistencia en el método utilizado, debido a que no hay una variación significativa ($F_{\text{exp}}(1,01) < (2,12) F_{\text{tab}}$). De igual forma ocurre con la exactitud, ya que el valor de la t_{exp} (0,005) resulta menor que el de t_{tab} (1,684).

Tabla X. Resultados de los análisis obtenidos en el laboratorio EGMC y en el LACEMI por la técnica (EF-EAA).

Item	No.	LACEMI	EGMC
		c(Au) (mg/L)	c (Au) (mg/L)
1	321	2,64	2,33
2	330	0,51	0,50
3	331	0,44	0,51
4	332	1,11	1,41
5	403	2,33	3,03
6	407	1,15	1,17
7	3057	0,87	0,87
8	3059	0,98	1,02
9	3060	3,96	4,20
10	3091	1,45	1,67
11	3223	2,26	1,69
12	3224	1,39	1,54
13	3226	5,54	5,55
14	3227	3,28	2,86
15	3233	0,92	0,85
16	3234	0,90	0,76
17	3236	1,80	2,00
18	3258	0,68	0,62
19	3263	1,12	0,83
20	3285	0,98	1,16
21	3424	0,45	0,59
22	3428	0,99	1,15

Tabla XI. Parámetros estadísticos calculados a los análisis básicos y control analizados en diferentes días y por distintos analistas.

PARÁMETROS ESTADÍSTICOS	VALORES
Media (mg/L)	1,64
Desviación estándar combinada	1,2768
t-experimental	0,0051
t- tabulada _(n-2, α)	1,684
f- experimental	1,01
f- tabulada _{α(21,21)}	2,12

La robustez del método fue determinada a través un análisis de regresión múltiple, a partir de un diseño de experimento 2³. Las variables seleccionadas para este análisis fueron el flujo de gas (FG), la altura del quemador (AQ) y el paso de banda (PB). En la Tabla XII se presentan los resultados de las absorbancias obtenidas en el rango estudiado. La ecuación resultante del análisis de regresión múltiple fue la siguiente:

$$\text{Abs} = 0,178 - 8,12 * 10^{-4} * \text{AQ} + 5,62 * 10^{-3} * \text{PB} - 6,25 * 10^{-6}$$

Para esta fórmula, R²=0,02 %, lo que indica que no existe correlación entre las variables estudiadas y la respuesta (Abs).

Tabla XII. Valores del diseño 2³ realizado para determinar la robustez del método EF-EAA.

Exp.	Flujo gas (mL/min)	Altura del quemador (mm)	Paso de banda (nm)	Abs 1 c(Au) = 2,0 mg/L	Abs 2 c(Au) = 5,0 mg/L
1	1200	8	0,4	0,098	0,234
2	1100	6	0,2	0,101	0,236
3	1100	6	0,4	0,099	0,240
4	1100	8	0,4	0,102	0,233
5	1200	6	0,4	0,099	0,234
6	1200	6	0,2	0,100	0,232
7	1200	8	0,2	0,102	0,233
8	1100	8	0,2	0,097	0,229

El valor de los coeficientes P, que indican el nivel de significación de la variable, en todos los casos fueron no significativos, ya que el valor de P resultó mucho mayor que 0,1. Esto quiere decir que estadísticamente no son significativas las variables, por tanto, en el rango estudiado, el método EF-EAA es robusto.

CONCLUSIONES

La validación del método Ensayo al Fuego Combinado con Espectrofotometría de Absorción Atómica (EF-EAA) bajo las condiciones experimentales del Laboratorio Central de la empresa Geominera del Centro, para la determinación de oro en muestras geológicas, permitió certificar una metodología analítica confiable.

Los parámetros evaluados en esta validación corroboran que el método es específico para la determinación de los contenidos de oro en muestras geológicas. Esta técnica presenta LD y LC de 0,060 y 0,20 mg/L Au respectivamente y se comporta linealmente en el rango de 2 a 7 mg/L de Au. Los análisis realizados en términos de precisión intermedia, veracidad y robustez, validan que el método es preciso, veraz y robusto bajo las condiciones estudiadas.

BIBLIOGRAFÍA

- Barry, W. S. 2005. Part III: Exploration Sampling and Assaying. Disponible en: <http://www.amebc.ca/primer3.htm>
- Fletcher, W. K., Day, S. J., 1988. Determination of gold in heavy - mineral concentrates: Fire Assay and Atomic Spectroscopy (FA-AAS) versus Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA). British Columbia Ministry of Energy Mines and Petroleum Resources Geological Fieldwork. 1:509- 510.
- Garfiel, F. M., 1993. Principios de Garantía de Calidad para Laboratorios Analíticos. Maryland: AOAC International.
- Jotanović, A., Memić, M., Suljagić, Š., Huremović, J., 2012. Comparison of x-ray fluorescent analysis and cupellation method for determination of gold in gold jewellery alloy. Bulletin of the Chemists and Technologists of Bosnia and Herzegovina. 38: 13 - 18.
- Konrad - Zuse - Straße, 2007. Fundamentals Instrumentation and Techniques of Atomic Absorption Spectrometry. Germany: Analytik Jena AG. Disponible en: www.analytik-jena.com
- Marsden, J., House, I., 2006. The Chemistry of Gold Extraction. Colorado: Society for Mining and Exploration.

Meyer, H. J., 2004. *La nueva generación de molinos planetarios de bolas*. Noticias Técnicas del Laboratorio.2: 33- 34.

Miller, J. N., Miller. J. C., 2010. *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. Sixth Edition. Gosport: Limited PE.

NRIB269 MINBAS, 1985. *Control Interno de la Reproducibilidad de los resultados de los análisis básicos cuantitativos para el área geológica*. La Habana.

Oficina Nacional de Normalización, 2010. NC-TS 368: 2010. *Guía para la Validación de métodos de ensayos químicos para alimentos*. La Habana: Oficina Nacional de Normalización.

Órgano Oficial Regulatorio, Centro para el Control Estatal de la Calidad de los Medicamentos, 2007. *Regulación No. 41 – 2007, Validación de Métodos Analíticos*. La Habana: CECMED.

Petrovic, N., Budelan, D., Cokic, S., Nestic, B., 2001. *The determination of the content of gold and silver in geological samples*. Serb. Chem. Soc. 66(1): 45-52.

Retsch, 2008. *Operation & Application Videos*. Germany: RetschGmbH.

Sartorius, 1988. *Sartorius Micro. Analytical, Semi - micro and Microbalances. Installation and Operating Instructions*.

Services GL, 2001. *Determination of Platinum Group Elements and Gold by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. Australia: Genalysys Laboratory Services.

Standard™ A, 2002. AS 2678.5 - 2002: *Zinc sulfide concentrates - Chemical analysis. Part 5: Determination of silver and gold contents - Fire assay and flame atomic absorption spectrometric method using scorification or cupellation*. Sidney: Standards Australia International.



GeoMinera S.A.



GeoMinera S.A. es una Sociedad Mercantil Cubana, perteneciente al Grupo Empresarial GeoMinSal, cuenta con más de XX años de experiencia en el sector geólogo-minero. Opera bajo un Sistema de Gestión de la Calidad que satisface los requisitos establecidos en la norma NC-ISO 9001: 2008, debidamente avalado por certificado expedido por la Oficina Nacional de Normalización de Cuba, desde el 10 de julio de 2013.

Actualmente promociona la Cartera de Oportunidades para el Sector de la Geología y la Minería, con el objetivo de captar el interés de inversionistas extranjeros para desarrollar Proyectos en las fases de Reconocimiento e Investigación Geológica (*Prospección-Exploración*), Explotación, Procesamiento y Comercialización de metales preciosos (*oro y plata*), metales base (*cobre, plomo, zinc*) y otros minerales de interés, a partir del conocimiento actual.

Las oportunidades de negocios que promociona actualmente GeoMinera S.A. cubren básicamente las siguientes regiones:

- **Región Pinar del Rio:** Depósito de cobre "Hierro Mantua".
- **Región Cuba Central:** Prospectos y áreas perspectivas para oro, plata, cobre, plomo y zinc.
- **Región Ciego - Camagüey - Tunas:** Prospectos y áreas perspectivas para oro, plata, cobre, plomo y zinc.
- **Región Holguín y Macizo Sagua - Baracoa:** Prospectos y áreas perspectivas para oro, plata, cobre, plomo, zinc y cromo.
- **Región Sierra Maestra:** Prospectos y áreas perspectivas para oro, plata, cobre, plomo y zinc.
- **Municipio Especial Isla de la Juventud:** Prospectos y áreas perspectivas para micas, caolines y wolframio.

Además, brinda los servicios técnicos profesionales especializados para el sector geólogo - minero.



UNA MINA

DONDE USTED PUEDE INVERTIR

Prolongación Carretera Central e/ Virgen del Camino y Línea de Ferrocarril, San Miguel del Padrón, La Habana, Cuba.

Teléfono: (537) 690 2741 / (537) 690 27 86

E-mail: direccion@gmsa.cu

Web: www.gmsa.cu