

Preparación y evaluación de un material de referencia interno para la determinación de Fe, Si y Ni en el mineral laterítico del norte oriental de Cuba

Preparation and evaluation of internal reference material for determination of Fe, Si and Ni lateritic ore in Eastern North of Cuba

Lic. Ana Teresa Acebal-Ibarra^I, Dra. C. María de los Á. Arada-Pérez^{II}

anatlab@geominera.co.cu, may@cnt.uo.edu.cu

^ILaboratorio de Minerales, Empresa Geominera Oriente, Santiago de Cuba, Cuba; ^{II}Facultad de Ciencias Naturales, Universidad de Oriente, Santiago de Cuba, Cuba

Recibido: julio 2014

Aprobado: noviembre 2014

Resumen

El presente trabajo se propone desarrollar y evaluar un Material de Referencia Interno (MRI) para la determinación de Fe, Si y Ni en el mineral laterítico del norte oriental de Cuba. Para ello se preparó un MRI, que fue elaborado y evaluado según las instrucciones normalizadas establecidas. En el laboratorio de la EGMO de Santiago de Cuba se hace imprescindible la preparación y evaluación del MRI para la obtención de resultados analíticos más confiables, disminuir los costos de calidad y brindar una mayor satisfacción al cliente por los servicios analíticos prestados. Se realizaron quince réplicas para evaluar estadísticamente los resultados obtenidos y certificar los contenidos de estos elementos. Para la prueba de homogeneidad se escogió el Ni como elemento a evaluar por ser el elemento de mayor interés y el de más baja concentración en el material a estudiar. Se obtuvieron resultados concluyentes de una buena homogenización de la muestra.

Palabras clave: material de referencia interno (MRI), material de referencia, muestra control.

Abstract

Developing and evaluating preliminarily an internal reference material (IRM) for the determination of Fe, Si and Ni in the lateritic ore from the Eastern North of Cuba is the aim of this paper. For that reason, an internal reference sample was prepared, which was made and evaluated according to the established instructions of normalization. Preparation and evaluation of IRM were essential in order to obtain more reliable analytic results, to decrease the quality costs and to give greater satisfaction to the client by our analytic services. Fifteen duplicates were made to evaluate statistically the obtained results and to certify the contents of the analyzed elements. For the homogeneity test, was chosen the metal Ni as element to be evaluated. Conclusive results were obtained from good homogenization of the sample.

Keywords: internal reference material (IRM), reference material, control sample.

Introducción

Hoy en día los laboratorios analíticos deben mostrar que sus métodos proporcionan resultados fiables y adecuados para su finalidad o propósito [1-6], ya que muchas de las decisiones que se toman se basan en la información que estos resultados proporcionan. La validación de las metodologías, junto a otras actividades englobadas en el control del aseguramiento de la calidad, permite demostrar a los laboratorios que sus métodos analíticos proporcionan resultados fiables. Para cumplimentar esto se hace necesario el uso de Materiales de Referencia (MR) y Material de Referencia Certificado (MRC) [7-15]. Estos existen en el mercado internacional a precios que oscilan entre 1 000 y 1 500 CUC el kg de MRC [16], lo cual obliga a que sea empleado con frecuencia Material de Referencia Interno (MRI), debidamente caracterizado y documentado para obtener un buen desempeño en los laboratorios.

La Unidad Empresarial Básica (UEB) Laboratorio de la Empresa Geominera Oriente actualmente se dedica a la renovación de la acreditación por la Norma 17025:2006. Con 50 años de experiencia dedicados al análisis de minerales para el sector geológico minero, se consolida como “Líder” en la determinación de los principales elementos químicos y físico-mecánicos de las lateritas cubanas. La UEB se abastecía de un MRC del Laboratorio Central de Minerales en La Habana, Cuba, el cual se encuentra agotado; por lo que necesita de un MRI propio que le permita la obtención de resultados analíticos confiables, disminuir los costos de calidad y brindar satisfacción al cliente.

En este trabajo se evalúa un MRI preparado en la UEB Laboratorio de la Empresa Geominera Oriente a fin de determinar si es factible su empleo como muestra de control en la evaluación del contenido de Fe, Si y Ni en el mineral laterítico del norte oriental de Cuba.

Materiales y métodos

Todos los reactivos empleados en el análisis fueron de calidad puro para análisis (pa): KI, ClHg, H₃BO₃, SnCl₂ de la Scharlau, España; HF de la Panreac Química S.A., España; HCl, H₃PO₄ de la J. T. Baker, Bélgica; H₂SO₄, H₂O₂ de la Merck, Alemania; HNO₃ de la Reachim, Rusia; LiBO₂ de la LAVAL LAB y la solución estándar elemental para ICP de la SCP Science, Canadá; difenilamina sulfonato de sodio de la Fluka Fluka, Suiza.

Equipos empleados: balanza analítica Mettler AE-160 de Suiza; molino triturador-pulverizador ROCKLABS de Australia; una estufa Memmer ERTUNE-600 de Alemania; mufla carbolite 301 de Inglaterra; una plancha eléctrica RC-200 de Canadá; un equipo de fusión y agitador magnético Claisse Fluxy de Canadá; un espectrofotómetro de absorción atómica Varian 220 de Australia; un espectrómetro ICP Spectro Arcos de Alemania.

Preparación de la muestra MRI

La muestra fue seleccionada a partir de una perforación geológica realizada en el yacimiento Camarioca al Norte de Moa, Holguín. A partir de una masa inicial de 3,7 kg, se procedió a la preparación del MRI, según lo establecido en las normas [13, 15, 17-24]. La muestra fue triturada en un molino hasta lograr una granulometría del 99,0 % menor de 0,074 mm, y sometida a un proceso de homogenización por medio del método de conos [17] sobre una manta de polietileno. Posteriormente fue envasada en pomos plásticos con capacidad de 500 g.

Comprobación de la homogeneidad

Se realizaron determinaciones de níquel por emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP). Los resultados fueron tratados estadísticamente mediante el programa informático Statgraphics Plus 5.0.

Una vez comprobada la homogeneidad, se procedió a la caracterización de la muestra por diferentes métodos establecidos por la EGMO para los análisis de rutina: Fe a través de los métodos volumétricos e ICP; Ni empleando los métodos Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA) e ICP, y Si por gravimetría e ICP.

Los resultados obtenidos para el MRI fueron comparados estadísticamente con un Material de Referencia Certificado (SNi).

Determinación de níquel [25]

Las muestras se descomponen con mezcla de ácidos clorhídrico y nítrico. Se determina el Ni por EAA, midiendo la concentración correspondiente a la absorción de los átomos libres de este elemento en la llama; para ello se emplean los parámetros instrumentales establecidos.

La curva de calibración se preparó mediante la toma de alícuotas de 0, 5, 15, 20, 30, 40, 50 y 60 mL de la solución de Ni 250 mgL⁻¹ en matraces aforados de 250 mL de capacidad. Se añaden 12 mL de HCl 1:1. La muestra se enrasó y homogeneizó.

Los parámetros de medición de EAA empleados fueron: lámpara de cátodo hueco como fuente de luz; 75 % de la corriente máxima de la lámpara (mA); longitud de onda (nm) de 341,5 con un paso de banda (nm) de 0,2; la rendija del quemador de 10 · 0,1 cm a una altura de 1,2 cm, con un ángulo 10-15°, flujo de aire (L.min⁻¹) 10-11 y flujo de acetileno (L.min⁻¹) de 1,3-1,4 con una velocidad de aspiración (mL min⁻¹) de 4-6.

Determinación volumétrica directa de hierro en laterita. Método del dicromato de potasio [26, 27]

Este método se fundamenta en la oxidación cuantitativa del Fe²⁺ a Fe³⁺ en medio ácido, utilizando el dicromato de potasio como agente oxidante, y como indicador del punto final la difenilamina sulfonato de sodio. El porcentaje de hierro se calcula por medio de la ecuación (1).

$$\% Fe = \frac{V * N * Meq * 100}{m} \quad (1)$$

donde:

V = mL solución dicromato de potasio

N = normalidad solución dicromato de potasio.

Meq = Miliequivalente químico de hierro (0,055 85)

m = masa porción de ensayo expresada en gramos.

Determinación gravimétrica de óxido de silicio [28]

Las muestras se descomponen con ácido clorhídrico y ácido nítrico. Se fundió el residuo insoluble y se integró a la solución clorhídrica. Esta solución es evaporada en medio de ácido clorhídrico y con la ayuda de gelatina se precipita el ácido silícico. La cantidad de óxido de silicio se determina por la diferencia en peso obtenida antes y después de su evaporación con ácido fluorhídrico (2).

$$\% SiO_2 = \frac{(P1 - P2) * 100}{m} \quad (2)$$

donde:

P1 – masa del dióxido de silicio más crisol, expresado en gramos.

P2 – masa del residuo más el crisol después de la evaporación de la sílice, expresado en gramos.

m – masa de la porción de ensayo, expresada en gramos.

Determinación por ICP de Fe, Ni y Si (método de fusión en equipo Claisse Fluxy)

Las muestras se fundieron con metaborato de litio en un equipo de fusión Claisse Fluxy [29-31]. Las sales formadas se lixiviaron con ácido clorhídrico diluido. En la solución resultante se encuentran todos los elementos de interés. Se midió la emisión de los átomos excitados en el plasma, para lo que se deben preparar las soluciones estándares y establecer los parámetros instrumentales requeridos. Se prepararon los estándares en matraces aforados de 200 mL de capacidad, según se muestra en las tablas 1 y 2.

TABLA 1. PREPARACIÓN DE LOS ESTÁNDARES PARA LA DETERMINACIÓN DE LOS ELEMENTOS POR ICP

Estándar	0	1	2	3	4
Est. múltiple (mL)	-	5	20	37,5	50
Est. Fe 1 000 mg · L ⁻¹ (mL)	-	18*	18*	18*	18*
Est. SiO ₂ 400 mg · L ⁻¹ (mL)	-	2	10	40	60
Metaborato de litio 2 % (mL)	15	15	15	15	15
KI al 1,25 % (mL)	2	2	2	2	2
HCl 0,5 N	Enrasar	Enrasar	Enrasar	Enrasar	Enrasar

*El Fe se encuentra como matriz

TABLA 2. CURVA DE CALIBRACIÓN PARA LA DETERMINACIÓN DE Fe POR ICP

Estándar de Fe	Fe 400 mg · L ⁻¹ (mL)	Metaborato de litio 2 % (mL)	KI 1,25 % (mL)	HCl 0,5 mol · L ⁻¹
1	10	15	2	enrasar
2	25	15	2	enrasar
3	40	15	2	enrasar
4	50	15	2	enrasar
5	60	15	2	enrasar

En la tabla 3 se reportan las concentraciones finales de Ni y Si en los estándares. En la tabla 4 se plasman las concentraciones finales de Fe en los estándares.

TABLA 3. CONCENTRACIONES DE Ni Y Si EN LOS ESTÁNDARES

Estándar	SiO ₂ mg · L ⁻¹	Ni mg · L ⁻¹
1	4	1,20
2	20	4,80
3	80	9,00
4	120	12,00

TABLA 4. CONCENTRACIONES DE Fe EN LOS ESTÁNDARES

Estándar	Fe mg · L ⁻¹
1	20
2	50
3	80
4	100
5	120

Las condiciones instrumentales del Spectro Arcos ICP se exponen en la tabla 5.

TABLA 5. CONDICIONES INSTRUMENTALES DEL ICP

Antorcha Nebulizador Cámara de nebulización	Vertical Flujo cruzado Vidrio
Aspiración de la muestra - Tiempo de preflujo total - Tiempo de preflujo rápido	20 s 6 s
Plasma Potencia Distancia de observación	1 400 W 6 mm
Flujo de gases Enfriamiento Auxiliar Portador	12 L · min ⁻¹ 1 L · min ⁻¹ 0,9 L·min ⁻¹
Líneas espectrales por elemento Si Fe Ni	251,611 nm 259,837 nm 231,604 nm

Se realizaron quince determinaciones en el mineral laterítico, según el procedimiento descrito para la determinación de Fe, Si y Ni.

Resultados y discusión

Primeramente se realizó el estudio de homogeneidad en las muestras de Ni por medio de ICP; los ensayos se realizaron intralaboratorio (tabla 6).

TABLA 6. ESTUDIO DE HOMOGENEIDAD PARA Ni POR ICP INTRALABORATORIOS

Parámetro	Analista 1	Analista 2
1	0,46	0,41
2	0,45	0,42
3	0,49	0,43
4	0,41	0,4
5	0,5	0,48
6	0,43	0,5
7	0,46	0,41
8	0,49	0,41
9	0,42	0,5
10	0,5	0,45
Σ	4,61	4,41
X media	0,46	0,44
SD	0,033 4	0,039 0
Varianza	0,001 1	0,001 5

Se comprobó si los datos provenían de una distribución normal mediante aplicación del test de Grubbs (asume normalidad) y test de Dixon (asume normalidad). Los test no indicaron ningún valor atípico significativo. Además, los valores del coeficiente de asimetría y del coeficiente de curtosis estandarizados se encuentran dentro del rango esperado para los datos de una distribución normal; así como Kolmogorov-Smirnov D (asume normalidad).

Al cotejar los resultados y aplicar la prueba de Fischer para comparar las varianzas se comprobó que no existen diferencias significativas para un nivel de confianza del 95,0 %. Al aplicar la prueba t Student para comparar las medias se obtuvo un valor

de 0,23; lo que permite afirmar que no existen diferencias significativas entre las medias.

Una vez comprobada la prueba de homogeneidad se procedió a evaluar el MRI; los análisis se realizaron en paralelo con la Muestra de Referencia Certificada (SNi). En las tablas 7, 8 y 9 se muestran los valores promedio obtenidos para las determinaciones realizadas para Fe, SiO₂ y Ni, respectivamente, tanto para SNi como para MRI.

TABLA 7. RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE Fe POR LOS MÉTODOS VOLUMÉTRICOS E ICP EN PATRÓN SNI Y MRI

Muestras	Fe Vol. patrón SNI	Fe ICP patrón SNI	Fe Vol. MRI	Fe ICP MRI
1	7,70	7,60	46,20	46,50
2	7,60	7,70	45,90	47,10
3	7,70	7,60	45,90	46,00
4	7,60	7,70	46,20	46,20
5	7,60	7,70	46,10	47,10
6	7,60	7,60	45,60	46,70
7	7,60	7,60	45,70	46,70
8	7,60	7,70	46,40	46,90
9	7,60	7,60	46,00	46,30
10	7,60	7,60	46,40	46,30
11	7,60	7,70	45,80	46,00
12	7,70	7,60	46,10	46,00
13	7,70	7,60	46,00	46,80
14	7,70	7,70	45,70	46,10
15	7,60	7,60	45,70	46,30
Σ	109,6	111,2	689,7	697,0
X media	7,30	7,41	45,98	46,46
SD	0,186 9	0,213 3	0,254 1	0,392 1
Varianza	0,034 9	0,045 5	0,064 5	0,153 8
CV %	2,55	2,87	0,55	0,84

SD: desviación estándar; CV coeficiente de variación en porcentaje

TABLA 8. RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE SiO₂ POR LOS MÉTODOS GRAVIMÉTRICOS E ICP EN PATRÓN SNI Y MRI

Muestras	SiO ₂ grav. patrón SNI	SiO ₂ grav. MRI	SiO ₂ ICP patrón SNI	SiO ₂ ICP MRI
1	39,40	1,64	39,51	1,66
2	39,50	1,60	39,55	1,62
3	39,45	1,62	39,50	1,64
4	39,58	1,61	39,52	1,63
5	39,53	1,62	39,46	1,64
6	39,46	1,65	39,41	1,68
7	39,50	1,64	39,53	1,67
8	39,45	1,63	39,47	1,65
9	39,43	1,61	39,48	1,63
10	39,52	1,69	39,50	1,72
11	39,55	1,64	39,52	1,67
12	39,50	1,68	39,51	1,71
13	39,43	1,61	39,50	1,63
14	39,52	1,70	39,58	1,73
15	39,55	1,60	39,55	1,62
Σ	592,37	24,54	592,59	24,9
X media	39,49	1,63	39,50	1,66
SD	0,052 3	0,032 0	0,041 1	0,036 2
Varianza	0,002 7	0,001 0	0,001 6	0,001 3
CV %	0,13	1,95	0,10	2,18

TABLA 9. RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE Ni POR LOS MÉTODOS AA E ICP EN PATRÓN SNI Y MRI

Muestras	Ni ICP patrón SNI	Ni AA patrón SNI	Ni ICP MRI	Ni AA MRI
1	1,94	1,95	0,5	0,47
2	1,94	1,96	0,47	0,5
3	1,94	1,93	0,5	0,48
4	1,97	1,95	0,49	0,47
5	1,93	1,94	0,48	0,47
6	1,95	1,94	0,5	0,48
7	1,95	1,93	0,46	0,47
8	1,95	1,96	0,47	0,46
9	1,93	1,96	0,48	0,5
10	1,94	1,95	0,47	0,5
11	1,96	1,94	0,46	0,48
12	1,93	1,95	0,47	0,46
13	1,95	1,96	0,49	0,46
14	1,96	1,94	0,48	0,46
15	1,97	1,96	0,45	0,48
Σ	29,21	29,22	7,17	7,18
X media	1,94	1,94	0,47	0,47
SD	0,013 3	0,010 8	0,015 6	0,014 5
Varianza	0,000 1	0,000 1	0,000 2	0,000 2
CV %	0,68	0,55	3,27	3,09

En todos los casos se verificó que la data obtenida estuviera libre de errores burdos y que los datos proviniesen de una distribución normal. Tanto para la SNI como para el MRI se alcanzaron buenos resultados; se obtuvieron valores pequeños de desviación estándar y del coeficiente de variación (CV).

Para evaluar la precisión intermedia se realizó una prueba de Fischer con vistas a determinar si existían diferencias significativas entre los resultados obtenidos para el SNi (por ambos métodos) y MRI (por ambos métodos). Para el caso de SiO₂, al comparar SNi por ambos métodos (gravimétrico e ICP), se obtuvo un valor p de 0,38 al aplicar prueba de Fischer para comparar las varianzas; por lo que se puede afirmar que no existen diferencias significativas entre las varianzas. Al aplicar la prueba t Student para comparar las medias se obtuvo un valor p de 0,40; que indica la no existencia de diferencias significativas entre las medias.

Para el caso de SiO₂, al comparar el MRI por ambos métodos (gravimétrico e ICP), se obtuvo un valor de 0,64 al aplicar prueba de Fischer, lo que confirma que no existen diferencias significativas entre las varianzas, con un nivel de confianza del 95,0 %. Al aplicar la prueba t Student para comparar las medias MRI se obtuvo un valor p de 0,06, lo que confirma que no existen diferencias significativas entre las medias.

Para el caso de Fe, al comparar el SNi por ambos métodos (volumétrico e ICP), al aplicar prueba de Fischer se obtuvo un valor p de 0,62; lo que permite afirmar que no existen diferencias significativas entre las varianzas. Al aplicar la prueba t Student para comparar las medias se obtuvo un valor p de 0,15; lo cual confirma que no existen diferencias significativas entre las medias.

Para el caso de Fe, al comparar el MRI por ambos métodos (volumétrico e ICP), se obtuvo que, al aplicar prueba de Fischer, no existen diferencias significativas entre las varianzas con un nivel de confianza del 95,0 %. Al aplicar la prueba t Student para comparar las medias MRI, se obtuvo un valor p de 0,000 4; lo cual permite afirmar que existen diferencias significativas entre las medias. Esta diferencia se atribuye al tratamiento previo al que son sometidas las muestras antes del análisis; para el método volumétrico, digestión y para ICP, fusión; con este último la disolución de las muestras es más completa.

Para el caso de Ni (SNi), al realizar el análisis por ambos métodos (ICP y EAA), se obtuvo al aplicar prueba de Fischer que no existen diferencias significativas entre las varianzas, con un nivel de confianza valor p de 0,06; por lo cual se afirma que no existen diferencias significativas entre las medias. Al aplicar la prueba t Student se obtuvo un valor p de 0,88; por lo que se afirma que no existen diferencias significativas entre las medias.

Para el caso de Ni (MRI), al comparar ambos métodos (ICP y EAA), se obtuvo valor p de 0,78 al aplicar prueba de Fischer; por lo cual se puede afirmar que no existen diferencias significativas entre las varianzas. Al aplicar la prueba t Student para comparar las medias MRI se comprobó que no existen diferencias significativas.

Conclusiones

En cuanto a sus parámetros de exactitud y precisión, el material de referencia interno preparado y estudiado puede ser utilizado como muestra de control para la evaluación de Ni y Si; no así en el caso del Fe.

Referencias bibliográficas

1. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, *Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración*, ISO/IEC 17025, Ginebra, Suiza, ISO, 2006.
2. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, *International Vocabulary of basic and general terms in Metrology*, Ginebra, Suiza, 1993.
3. VALCÁRCEL, M; RÍOS, A. (ed.), *La calidad en los laboratorios analíticos*, Barcelona, Ed. Reverté, S.A., 1992, ISBN 978-8-429-17986-6.
4. TAYLOR, J. K., *Quality Assurance of Chemical Measurements*, Chelsea, Lewis Publishers Inc., 1987, ISBN 978-0-873-71097-8.
5. EURACHEM, *The fitness for Purpose of Analytical Methods: A Laboratory Guide to method Validation and Related Topics*, Eurachem, 1998, ISBN 978-0-948-92612-9.
6. THOMPSON, M.; WOOD, R. (ed.), "Harmonized Guidelines for Internal Quality Control in Analytical Chemistry Laboratories", *Pure and Appl. Chem.*, 1995, **67** (4), 649-666.
7. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, *Reference materials-General and statistical principles for certification. Guide 35*, 3rd ed., Switzerland, ISO, 2006.
8. OFICINA NACIONAL DE NORMALIZACIÓN, *Términos y definiciones usados en relación con los materiales de referencia*, Guía ISO 30:1998, La Habana, 1998.
9. OFICINA NACIONAL DE NORMALIZACIÓN, *Contenido de los certificados de los materiales de referencia*, Guía ISO 31:1998, La Habana, 1998.
10. OFICINA NACIONAL DE NORMALIZACIÓN, *Calibración en química analítica y uso de los materiales de referencia certificados*, Guía ISO 32:1998, La Habana, 1998.
11. OFICINA NACIONAL DE NORMALIZACIÓN, *Uso de los materiales de referencia certificados*, Guía ISO 33:1998, La Habana, 1998.
12. OFICINA NACIONAL DE NORMALIZACIÓN, *Lineamientos del sistema de calidad para la producción de materiales de referencia*, Guía ISO 34:1998, La Habana, 1998.
13. MINISTERIO DE LA INDUSTRIA BÁSICA, *Muestras de Referencia. Principios Generales*, INRIB-012-87, Cuba, MINBAS, 1987.
14. ACEBAL, A. T.; ELIAS, Y.; VALIDO, M.; PANADERO, N., "Preparación y evaluación de muestras de referencia internas de lateritas y serpentinicas", *Revista Cubana de Química*, 2005, XVII (1), 263.
15. EMPRESA GEOMINERA DE ORIENTE, *Preparación y uso de las Muestras Patronas y de Referencia*, ISCL 107:00, Cuba, EGMO, 2000.
16. CHEM-LAB LATINOAMÉRICA S.A., *Catálogo General 2010-2011*, Argentina, 2010.

17. EMPRESA GEOMINERA DE ORIENTE, *Secado de las muestras*, ISCL 203:00, Cuba, EGMO, 2000.
18. EMPRESA GEOMINERA DE ORIENTE, *Trituración de las muestras*, ISCL 204:00, Cuba, EGMO, 2000.
19. EMPRESA GEOMINERA DE ORIENTE, *Sistema de cuarteo y homogenización para muestras de laboratorio*, ISCL 205:00, Cuba, EGMO, 2000.
20. EMPRESA GEOMINERA DE ORIENTE, *Pulverización en molinos de disco*, ISCL 206:00, Cuba, EGMO, 2000.
21. EMPRESA GEOMINERA DE ORIENTE, *Modo de operación: Molinos de mandíbula*, ISCL 214:00, Cuba, EGMO, 2000.
22. EMPRESA GEOMINERA DE ORIENTE, *Modo de operación: Molinos de disco*, ISCL 216:00, Cuba, EGMO, 2000.
23. MINISTERIO DE LA INDUSTRIA BÁSICA, *Operación con máquinas pulverizadoras de discos*, NS 11-01-03/76, Cuba, MINBAS, 1976.
24. MINISTERIO DE LA INDUSTRIA BÁSICA, *Método de secado de muestras para el proceso de preparación*, NS 11-01-05/76, Cuba, MINBAS, 1976.
25. EMPRESA GEOMINERA DE ORIENTE, *Determinación de Ni y Co por EAA*, ISCL 316:00, Cuba, EGMO, 2000.
26. EMPRESA GEOMINERA DE ORIENTE, *Determinación volumétrica directa de hierro en laterita y serpentina. Método del Dicromato de Potasio*, ISCL 315:00, Cuba, EGMO, 2000.
27. MINISTERIO DE LA INDUSTRIA BÁSICA, *Determinación volumétrica de hierro. Método del dicromato de potasio. Determinación directa*, NIRB 652-84, Cuba, MINBAS, 1984.
28. MINISTERIO DE LA INDUSTRIA BÁSICA, *Determinación gravimétrica de óxido de silicio en lateritas*, M.I.B.-NE82, Cuba, MINBAS, 1982.
29. EMPRESA GEOMINERA DE ORIENTE, *Determinación por ICP de Fe, Ni, Co, SiO₂, Al₂O₃, MgO, Cr₂O₃ y MnO. Laterita y serpentina*, ISCL 319:10, Cuba, EGMO, 2010.
30. EMPRESA GEOMINERA DE ORIENTE, *Modo de Operación ICP Spectro Arcos*, PSCL 358:10, Cuba, EGMO, 2010.
31. EMPRESA GEOMINERA DE ORIENTE, *Comprobación de la calidad del agua para análisis*, ISCL 311:00, Cuba, EGMO, 2000.