



INFORME ANUAL 2016

Implementación y Validación de Metodologías en los Laboratorios Químicos de Aduanas y Comisión Chilena de Energía Nuclear

**CONVENIO DE COLABORACIÓN
CORFO | ADUANA | CCHEN**

enero|febrero 2017



INFORME ANUAL 2016

RESUMEN

En el marco del Convenio Tripartito suscrito entre el Servicio Nacional de Aduanas, la Comisión Chilena de Energía Nuclear (CCHEN) y la Corporación de Fomento de la Producción (CORFO) en el año 2016 se inició un trabajo conjunto que tiene como finalidad fortalecer y potenciar conocimientos en el análisis de productos de litio, tanto en estado líquido como sólido, de forma de ampliar y brindar mayor cobertura a los mecanismos internos de investigación y fiscalización por parte del Estado de Chile a través de Aduana y la CCHEN.

Bajo el alero del citado convenio, se está desarrollando e implementando, en los laboratorios químicos de ambas entidades, competencias en materia de muestreo y analíticas, para realizar el proceso de toma de muestras y la determinación de los analitos presentes en las sales y salmueras tanto del Salar de Atacama, como de cualquier otro salar del país.

Para lo anterior, se desarrollaron pautas de muestreo e implementaron metodologías de análisis para la determinación de litio, magnesio, calcio, sodio, potasio, boro, sulfato y cloruros en salmueras de litio, solución de cloruro de litio y carbonato de litio y se dio inicio a la validación de metodología para determinar sodio, calcio, potasio y magnesio en el carbonato de litio. Todas las metodologías antes señaladas fueron validadas en el laboratorio químico de Aduanas y CCHEN.

Para el año 2017, se ha considerado dar continuidad al proceso mediante la investigación y desarrollo de las metodologías para ver la posible existencia de rubidio y cesio en las salmueras del Salar de Atacama, la implementación y validación de metodologías analíticas para determinar los analitos presentes en los carbonatos e hidróxido de litio a nivel de trazas (aluminio, cobre, cromo, hierro, níquel, plomo, silicio y cinc). Así como también, se contempla implementar y validar metodologías analíticas para sales de nitrato, cloruro de potasio y yodo.

1.- OBJETIVOS DEL CONVENIO

1. Lograr que el Estado obtenga autonomía en el control de las exportaciones de productos de la minería no metálica, especialmente productos de litio, por corresponder a un elemento estratégico para el país.
2. Generar las capacidades en los profesionales químicos del Servicio Nacional de Aduanas y de la CCHEN, para realizar el proceso de toma de muestras y análisis de sales y salmueras de litio.
3. Establecer metodologías para el proceso de toma de muestras de sales y salmueras de litio.
4. Implementar y validar metodologías analíticas para determinar los analitos contenidos en salmueras y sales de litio, en los laboratorios químicos del Servicio Nacional de Aduanas y la CCHEN.
5. Comparar los resultados analíticos obtenidos por ambos laboratorios, para determinar parámetros de reproducibilidad de los análisis.

Dada la relevancia que tiene el litio para el país, tanto en la presencia de este en los Salares de Chile, como también en la producción y exportación, es que en marzo del 2016 se suscribió un Convenio de Colaboración cuyo extracto se presenta a continuación:

Convenio Tripartito:

El 14 de marzo de 2016 se suscribió un Convenio de Colaboración tripartito, entre el Servicio Nacional de Aduanas en adelante la Aduana, la Comisión Chilena de Energía Nuclear en adelante Comisión o CCHEN y la Corporación de Fomento de la Producción en adelante la CORFO.

La Comisión y Aduana, cuentan con personal competente e infraestructura base de laboratorio en el que actualmente se realizan análisis de los más diversos productos, tanto en el ámbito de la minería metálica como no metálica. En este último ámbito, se detectó la necesidad de fortalecer y potenciar ciertos



conocimientos en el análisis de productos de litio, tanto en estado líquido como sólido, de forma de ampliar y brindar mayor cobertura a los mecanismos internos de fiscalización de ambas instituciones.

Por lo anterior, resulta relevante para Aduana y CCHEN llevar a cabo un plan de desarrollo, implementación y validación de metodologías de análisis y en especial el tratamiento y manejo adecuado de muestras, de forma de instalar en ambos laboratorios las competencias necesarias para llevar a cabo a futuro y en forma independiente dichos análisis, lo cual permitirá a los organismos que forman parte del presente Convenio, profundizar en forma clara y precisa, respecto a los productos que son exportados al extranjero.

En resumen, el citado convenio está basado en poder regular el trabajo colaborativo de los órganos vinculados a las actividades de exportación de los productos que se obtienen a partir de la extracción de las salmueras del Salar de Atacama, cada uno en el marco de sus atribuciones, para conocer en detalle, los contenidos de dichas exportaciones, como asimismo, de otros salares nacionales que pudieran entrar en operación en el futuro y en los cuales la Corporación pudiera estar ligada directamente o a través de alguno de sus Comités.

2.- DESARROLLO DEL TRABAJO PROPUESTO EN EL CONVENIO

El desarrollo del trabajo se llevó a cabo de la siguiente forma:

- Mensualmente se realizaron reuniones para coordinar e informar los estados de avances de los trabajos realizados, en las instalaciones del Laboratorio Químico de la Aduana, ubicado en la ciudad de Valparaíso. En dichas reuniones hubo participación de personal de CCHEN, Dirección Nacional de Aduanas, con miembros de los departamentos de fiscalización y laboratorio y personal de la Gerencia Corporativa de CORFO.
- En primera instancia se evaluó las capacidades de los Laboratorios Químicos de Aduana y CCHEN en lo que se refiere a disponibilidad de equipos, instalaciones y personal que estaría involucrado en las actividades a realizar.
- Luego se definió la matriz por la cual iniciar el desarrollo de la implementación y validación de metodologías. Se decidió comenzar con análisis de salmueras dada la importancia que reviste dentro del convenio. Se definieron los analitos a determinar, técnicas analíticas y metodologías a utilizar.
- Se elaboraron los procedimientos de análisis iniciales para comenzar a validar las metodologías.
- Se dejó abierta la opción para que personal de ambos laboratorios visitaran sus respectivas instalaciones con el fin de aclarar dudas respecto de técnicas utilizadas o metodologías de trabajo en las cuales se estuvieran obteniendo desviaciones frente al trabajo programado o resultados esperados.
- Una vez que entró en vigencia el convenio se solicitaron muestras de salmueras y LiCl en solución, para comenzar a implementar las metodologías de análisis para los cationes y aniones presentes en las salmueras del Salar de Atacama. Los analitos a determinar fueron: Litio, Sodio, Potasio, Calcio Magnesio, Boro, Sulfato y Cloruro. Las técnicas analíticas utilizadas fueron Espectrometría de Absorción Atómica (llama), Espectrometría UV-VS y Volumetrías tradicionales.

- En el mes de marzo se elaboró y entregó un procedimiento de muestreo para ambas instituciones que deben realizar fiscalización a las empresas productoras de litio.
- Implementadas y validadas las metodologías para los analitos definidos en las salmueras y LiCl en solución, el Laboratorio de la Aduana comenzó con los análisis de muestras entregadas por la Dirección Regional de la Aduana de Antofagasta, en coordinación con la Dirección Nacional de Aduanas, resultados que se detallan en el punto 4 y Anexo 1 del presente informe.
- Una vez terminado los análisis de las muestras productos de las fiscalizaciones realizadas, se procedió a iniciar la implementación y posterior validación de las metodologías para realizar los análisis respectivos en el carbonato de litio.
- El desglose y detalle específico del trabajo realizado en el laboratorio de la Aduana y CCHEN, se encuentra contenido en Anexo I que se adjunta al presente documento.

3.- IMPACTO EN LA FISCALIZACIÓN Y BENEFICIOS DEL PROYECTO PARA CORFO, ADUANAS Y LA CCHEN EN EL MARCO DEL CONVENIO TRIPARTITO

a) Dirección Nacional de Aduanas ⁽¹⁾

El Programa de Trazabilidad Fiscal Minera del Servicio Nacional de Aduanas, constituye uno de los proyectos centrales asociados a la Reforma Tributaria.

El objetivo principal es potenciar la estrategia de fiscalización en el sector minero (> 60% en valor de las exportaciones del país), fortaleciendo los controles aduaneros de exportación, los sistemas de muestreos y análisis, y la fiscalización de los agentes que intervienen en este sector para lo cual resulta imprescindible la coordinación interna del Servicio de Aduanas con otros organismos del Estado, garantizando una mejor y correcta recaudación tributaria.

Al ser el Litio un producto minero estratégico y de gran importancia para el país, el Servicio Nacional de Aduanas a partir del año 2015 inició una serie de acciones de fiscalización asociadas al control de las exportaciones de los distintos productos de Litio (carbonatos, hidróxidos, soluciones y cloruros).

Dentro de la fiscalización, resulta fundamental el poder generar las competencias en el Servicio Nacional de Aduanas y realizar análisis químicos propios de estos productos, los cuales debido a diferencias en su tamaño de partícula y composición en cuanto a elementos considerados como impurezas, determinan la clasificación y el valor de transacción de las mercancías declaradas a Aduana, en especial en los carbonatos e hidróxidos, existiendo más de una veintena de otros productos afines.

Por todo lo anteriormente expuesto, el Convenio Tripartito entre el Servicio Nacional de Aduanas, CCHEN y CORFO ha permitido generar avances significativos en el Laboratorio Químico de Aduanas las competencias para la realización de análisis químicos de este tipo de productos, lo que es de vital importancia para su fiscalización de forma autónoma, sin depender de otros organismos ni laboratorio externos.

Es así como el Servicio a partir de este convenio ha logrado durante el año 2016 adquirir las capacidades internas para la toma de muestras representativas en soluciones y sólidos, lo cual ha dado mayor eficacia a las supervisiones de embarque, pudiendo realizar el proceso de toma de muestra en forma autónoma.

En la actualidad, el Servicio requiere dar continuidad al proceso de desarrollo e implementación de las técnicas analíticas en el Laboratorio Químico de Aduanas, para identificar los analitos presentes en carbonatos, hidróxido y cloruro de Litio.

(1) Información elaborada por el Departamento de Fiscalización A Posteriori (DFAP), de la Dirección Nacional de Aduanas.

b) Laboratorio de la Dirección Nacional de Aduanas

- En el marco del Programa de Trazabilidad Fiscal Minera fueron asignados recursos al laboratorio químico del Servicio Nacional de Aduanas, lo que permitió adquirir equipos menores, reactivos y materiales para llevar a cabo la implementación y posterior validación de los procedimientos analíticos para la identificación de los diferentes analitos contenidos en las salmueras y solución de cloruro de litio.
- Actualmente el laboratorio cuenta con las metodologías validadas y personal capacitado para realizar los análisis de salmueras del Salar de Atacama y solución de LiCl, lo que ha permitido dar respuesta a las fiscalizaciones aduaneras en el contexto del control de las exportaciones de estos productos. Como también el haber realizado los análisis sin tener que haber dependido de un laboratorio externo, ha significado para el servicio un ahorro de 370 UF.
- En materias de infraestructura, se han efectuado obras civiles para readecuar las instalaciones del laboratorio químico de Aduanas, con el propósito de contar con dos salas destinadas al análisis de productos de litio y de la minería no metálica en general. Una de las salas ha sido

destinada para ubicar el equipo Espectrofotómetro de Plasma Óptico Inductivo (ICP), en vías de ser adquirido, el cual permitirá implementar y validar las metodologías para realizar los análisis de trazas (impurezas) en los productos de litio, y la otra para la preparación de muestras de los citados productos mineros.

c) Laboratorio de la Comisión Chilena de Energía Nuclear ⁽²⁾

- El laboratorio de Análisis Químico de la CCHEN gracias a este convenio, actualmente tiene implementadas y validadas las metodologías para los análisis de salmueras de litio y solución de cloruro de litio. Su personal se encuentra capacitado en las metodologías, lo que permitió que en julio de 2016 realizaran en paralelo con el laboratorio de la aduana (como laboratorio contraparte) los análisis a 6 salmueras provenientes de la fiscalización realizada por la Aduana a SQM. Los resultados fueron reproducibles, donde en general la desviación estándar entre los resultados de ambos laboratorios es menor al 1%. Los resultados se informan en el Anexo 1, letra c) tablas de la 7 a la 15.
- Otra mejora importante para poder cumplir con los objetivos de este convenio fue la contratación por CCHEN de una licenciada en química, quien ha tenido dentro del laboratorio dedicación exclusiva en todo lo referente a los desafíos que el trabajo en litio ha traído.
- La Dirección Ejecutiva de CCHEN otorgó los recursos económicos al Laboratorio de Análisis Químico el año 2016 para la compra de insumos y reactivos necesarios para el trabajo en las distintas etapas de la implementación y validación de las técnicas analíticas.

(2) Información elaborada por jefe de Laboratorio de CCHEN.

d) Corporación de Fomento de la Producción ⁽³⁾

En el contexto del Convenio, y considerando el plan de fortalecimiento de control y fiscalización de contratos en el Salar de Atacama que CORFO se



encuentra llevando a cabo, uno de los pilares fundamentales es lograr la integración en el manejo de información de control con los entes fiscalizadores, toda vez que dicha información tiene una repercusión directa en el ámbito económico de los contratos vigentes entre CORFO y las empresas SQM S.A. y Rockwood Litio Ltda., esto es, en el pago de las rentas de arrendamiento por concepto de venta de productos extraídos del Salar de Atacama.

Este trabajo coordinado y de un significativo detalle técnico, ha permitido a CORFO avanzar en el objetivo de instalar y generar las verificaciones necesarias respecto de los productos que ambas empresas comercializan, tanto desde el punto de vista documental, como de los análisis de laboratorio a partir de muestras recogidas por los fiscalizadores de Aduana y CCHEN.

(3) Información elaborada por Gerencia Corporativa CORFO.

4.- RESULTADOS OBTENIDOS DE LOS ANÁLISIS REALIZADOS A MUESTRAS DE PRODUCTOS DE LITIO EN EL AÑO 2016

Resumen de resultados de Anexo 1.

a) Primera Etapa Salmueras Sintéticas 1 y 2.

Al no contar con un patrón de referencia en el mercado, se prepararon 2 salmueras sintéticas (la primera en el laboratorio de la Aduana y la segunda en el de CCHEN), a partir de sales de laboratorios comerciales, para validar la metodología para el análisis de salmueras y solución de cloruro de litio. Resultados informados en las tablas 2 y 3 del Anexo 1, 1° Etapa.

En la tabla 2 se comparan los valores teóricos con los experimentales obtenidos por el laboratorio de la Aduana, donde la desviación estándar de los resultados en todos los analitos es menor a 1 y la desviación estándar relativa es menor a 3%.

En la tabla 3 los resultados obtenidos por los laboratorios de la Aduana y CCHEN, entregan desviaciones menores a 3 y expresada como desviación estándar relativa menor o igual a 5, lo que indica que son estadísticamente similares para todos los elementos dentro del margen de error del 10%, (recomendado como valor tolerable en la mayoría de los textos de Quimiometría¹).

Estos resultados nos permiten concluir que la metodología es adecuada para ser aplicada al análisis de salmueras y soluciones de litio.

¹ Miller y Miller, Estadística y Quimiometría para Química analítica, Capítulo 5, 4^o Edición, Pearson Educación, Madrid 2002.

b) Segunda Etapa Resultados de Muestras Analizadas.

- Muestras de SQM Salar entregadas a CORFO.

Estas salmueras (tablas 4, 5 y 6) corresponden a muestras del Salar de Atacama. Fueron analizadas en duplicado por analistas del laboratorio de la Aduana.

Los resultados obtenidos para los distintos analitos, tienen una desviación estándar relativa que fluctúa entre 0,15% y 2,16%, valores que se encuentran dentro de los aceptables en la validación de métodos analíticos. (ref ¹).

En los resultados de la tabla 4, se destaca la concentración de litio (0,27%) para ser de un pozo del Salar de Atacama, donde se tiene conocimiento de concentraciones menores.

En la tabla 5, salmuera de poza, no se tienen mayores antecedentes para evaluar las concentraciones obtenidas, sólo se puede observar las altas concentraciones de litio, potasio y magnesio, donde se puede indicar que si fuera una salmuera para el proceso de obtención de silvinita para la producción de KCl, es muy alta la concentración de litio y magnesio. Tampoco podría ser una salmuera para el proceso de obtención de salmuera de litio para alcanzar un 6%, por la alta concentración de magnesio y potasio.

En la tabla 6, la muestra viene rotulada como salmuera 6%, la concentración de litio no alcanza el 6%, el magnesio está muy alto para la concentración de litio. Las concentraciones de los otros analitos están dentro de lo esperado para una salmuera de litio del 6%.

- Muestras de SQM Salar Planta Carbonato de Litio, Salar del Carmen, correspondiente a fiscalización realizada por la Dirección Nacional y Regional de Antofagasta el 29 de junio de 2016.

La tabla 8 presenta la identificación de las muestras.

Las tablas 9, 10 y 11, se informan los resultados de las salmueras y soluciones de cloruro de litio.

Las muestras fueron analizadas bajo el concepto de pruebas inter-laboratorios, por los laboratorios de la Aduana y de la CCHEN. Los resultados obtenidos por ambos laboratorio, tienen una desviación estándar dentro de lo aceptable en la validación de los métodos de analíticos.

Se realizó un análisis completo de los analitos presentes (Li, Mg, B, Ca, Na, K, SO₄ y Cl), además de la densidad.

Las concentraciones de los analitos reportados están dentro de lo esperado para una solución de cloruro de litio.

Las muestra de los camiones y la del estanque 21EST00054, corresponden a la misma salmuera. Las salmueras de los camiones cuando se reciben van a una poza de almacenamiento y posteriormente al estanque indicado, que es el que alimenta la planta SX donde se procesa para extraer el boro, por tal razón las concentraciones de los distintos analitos son similares. Las concentraciones de litio, son las esperadas para la época del año, donde en invierno las evaporaciones en el Salar de Atacama son menores, luego la salmuera no alcanza concentraciones cercanas a 6%.

Las muestras de estanque alimentación planta de carbonato de litio, la TK intermedio planta SX estanque 21EST00053 y Flexitank, corresponden a la salmuera de salida del proceso de extracción por solvente, donde se extrajo el boro casi en su totalidad. En la tabla 8 se puede observar que las concentraciones de los analitos Li y Mg, son similares en estas muestras, suelen ser más bajas que la salmueras de alimentación (las anteriores) porque en la planta SX se produce una pequeña pérdida de litio y magnesio por arrastre en el orgánico que extrae el boro. El boro baja de una concentración superior a 0,6% (6000 ppm) a aproximadamente entre 10 y 27 ppm para estas muestras. También se puede observar que baja la densidad en estas salmueras al extraerse el boro, ver tabla 11.

En la tabla 12 se presentan los valores reportados al departamento de fiscalización de la aduana, acá se informó el promedio obtenido de ambos laboratorios, se informa el LiCl (donde se convierte estequiométricamente el Li en LiCl). Los resultados se reportan de acuerdo a las cifras significativas que reporta SQM en sus certificados.

- Muestras entregadas por SQM a la Dirección Regional de Aduana de Antofagasta.

En tabla 13 se entrega la identificación de las muestras, con la correspondiente DUS, donde se destacan desde la muestra N° 11 a la 14. En el laboratorio se verificó el número de las DUS con carpeta interna, donde se encontró que la DUS 7181948 (muestras N° 11 a la 14), fue reportada como de SQM y correspondía a Phillip Chile, esto fue informado al departamento de fiscalización.

También se reportó que SQM sólo entregó 5 certificados (de 4 lotes) del total de 14, el quinto certificado no correspondía a ningún lote de esta partida.

Las muestras corresponden todas a distintos números de lotes.

En tabla 14 se reportan los resultados obtenidos por el laboratorio de la Aduana. Los resultados obtenidos están dentro de lo esperado para una solución de LiCl.

En tabla 15 se comparan los resultados obtenidos por el laboratorio de la Aduana con los de SQM.

La desviación estándar de los resultados comparados para el Li fluctúa entre 0 y 0,07. Para el Mg, fluctúa entre 0 y 0,07. Se encontró mayor diferencia en la comparación del boro, en tres lotes fue de 0 a 0,01, pero en el lote 388342 aduana obtuvo un resultado de 5 ppm y SQM de 17 ppm, el resultado del laboratorio de la aduana fue chequeado por la misma analista y posteriormente por otra analista, siendo los resultados obtenidos de 5 ppm.

- Muestras de SQM correspondientes a exportación de solución de LiCl con las DUS 7237351 y 7237472.

Se recibieron 58 muestras donde corresponden a 29 muestras con su respectivo duplicado.

En tabla 16 se informa la identificación de las muestras.

En tabla 17 se informa la identificación de los compositos formados en el laboratorio de la Aduana.

En tabla 18 se informan los resultados obtenidos por el laboratorio de la Aduana. De estos resultados se puede observar que los resultados de litio son inferiores a las muestras analizadas anteriormente, fluctúan entre un 5 y 4,9%, las densidades fluctúan entre 1,259 y 1,266 gr/L, más bajas que las densidades en muestras anteriores las que fluctuaban entre 1,284 y 1,272 gr/L y los litios entre 5,4 y 5,2%.

No se tienen los certificados de SQM para realizar la comparación.

c) Tercera Etapa.

Validación de metodologías para determinar Na, Mg, K, y Ca, por Espectrometría de Absorción Atómica, en muestras de Li_2CO_3 .

En las tablas 16, 17, 18 y 19 se informan las concentraciones y absorbancias obtenidas para cada curva de los correspondientes analitos.

En las figuras 1 y 2 se muestran una curva de cada analito obtenida con las concentraciones de las tablas anteriores.

Con los datos de las tablas anteriores se determinó la linealidad para cada analito los resultados se encuentran en la tabla 21, donde se demuestra que la linealidad esperada para el método.

En la tabla 22 se informa la sensibilidad, expresada con la repetibilidad y la reproducibilidad, los resultados son satisfactorios para la validación del método.

En la tabla 22 se informan las mediciones para sodio con sus respectivos test estadísticos F y t en las tabla 23 y 24.

En la tabla 24 se informan las mediciones para calcio con sus respectivos test estadísticos F y t en las tabla 25 y 26.

En la tabla 27 se informan las mediciones para potasio con sus respectivos test estadísticos F y t en las tabla 28 y 29.



En la tabla 31 se informan las mediciones para magnesio con sus respectivos test estadísticos F y t en las tabla 32 y 33.

De acuerdo a todos estos resultados se valida el método de análisis por absorción atómica para determinar Ca, Na, K y Mg en el carbonato de litio.

5.- CONCLUSIONES

- Gracias al trabajo colaborativo y coordinado de las partes involucradas en este convenio se logró un avance significativo en la implementación de metodologías debido a que a inicios del año 2016, en ambos laboratorios no se contaba con las metodologías implementadas y ya a mediados de año ambos laboratorios fueron capaces de obtener resultados reproducibles entre ellos en la caracterización de salmueras provenientes del Salar de Atacama.
- La obtención de resultados reproducibles por ambos laboratorios adquiere gran relevancia desde el punto de vista técnico y analítico en que ambos laboratorios validan sus resultados recíprocamente mostrando eficiencia e integración de los procesos y metodologías de análisis químico en el ámbito de la Minería No Metálica, robusteciendo tanto las funciones fiscalizadoras de ADUANA y CCHEN como también las capacidades al interior del Estado en lo que se refiere a la Industria de la Minería No Metálica.
- Los avances alcanzados a la fecha, la información generada, la experiencia obtenida, las capacidades desarrolladas y a desarrollar, son esenciales y constituyen la base hacia una futura acreditación de ambos laboratorios, lo cual le otorgara a ADUANA y CCHEN reconocimientos en sus funciones fiscalizadoras en la minería del Litio frente a las empresas explotadoras del recurso.

6.- RECOMENDACIONES

Para dar continuidad al proceso de implementación y validación de metodologías analíticas para carbonato e hidróxido de litio es fundamental que Aduana cuente con los recursos necesarios (M\$157.440)⁽²⁾ para financiar la compra de un Espectrofotómetro de Plasma Óptico Inductivo (ICP-OES), equipo esencial para identificar y cuantificar los elementos contenidos en trazas en los citados productos; así como también la adquisición de un analizador de tamaño de partículas (por difracción laser), entre otros equipos menores, para medir algunas propiedades de carácter físico, como ejemplo para implementar determinaciones de tamaño de partículas.

De no contar con los señalados equipos no será factible cuantificar la totalidad de los componentes del producto, lo que impactará en el control de aduanas al no poder completar los elementos necesarios para determinar el valor aduanero de las citadas mercancías.

(2) Ref. cotizaciones entregadas por proveedores de equipo año 2016 a Laboratorio Químico de Aduana.

Considerando que en los años venideros se incrementará la cantidad de productos que deberán ser analizados en el Laboratorio Químico de la Aduana (ref. tabla N° 1), es prioritario que el Laboratorio de la Aduana pueda contar para el año 2018 con una mayor dotación de personal químico que se desempeñe en el área de la minería no metálica.

7.- PLANIFICACIÓN AÑO 2017 y 2018

7.1. Para el año 2017 y 2018, se ha considerado dar continuidad al proceso de fortalecimiento de las capacidades analíticas del Laboratorio de Aduanas y CCHEN en el marco del Convenio Tripartito suscrito, mediante la implementación y validación de metodologías analíticas para determinar los analitos presentes en carbonato e hidróxido de litio a nivel de trazas (aluminio, cobre, cromo, hierro, níquel, plomo, silicio y cinc). Así como también, contempla implementar y validar metodologías analíticas para sales de nitrato, cloruro de potasio y yodo, ver tabla 1.

Por otra parte, se tiene considerado dentro de los planes de trabajo para los próximos semestres, iniciar una primera ronda de reuniones con la Dirección General de Aguas y Sernageomín para comenzar las actividades tendientes a generar una revisión técnica de ambos laboratorios con miras a implementar en dichos organismos las competencias y capacidades técnicas de análisis dentro de su ámbito de competencias, por lo que no se descarta la posibilidad de evaluar una eventual ampliación del Convenio a las referidas instituciones.

Tabla 1. Programa de validación de metodologías para el año 2017.

Año	Producto	Metodologías y determinación
2017	Carbonato de Litio	Cr, Al, Cu, Fe, Pb, Ni, Zn, Si, Fe ₂ O ₃ , partículas magnéticas, tamaño de distribución de partículas.
	Hidróxido de Litio	LiOH, Na, CaO, Mg, SO ₄ , Fe ₂ O ₃ , CO ₂ , Li ₂ CO ₃ , Zn, SiO ₂ , insolubles, Al, Cu, granulometría.
	Nitrato de Sodio	NaNO ₃ , Cl, Fe, I/IO ₃ , K, Na, N, Pb, SO Insolubles.
	Nitrato de Potasio	KNO ₃ , Ca, I/IO ₃ , K, Mg, Na, N, KClO Insolubles.
	Yodo	I ₂

Fuente de elaboración: Jefa del Laboratorio de la Aduana

7.2. La jefatura del Laboratorio de la Aduana, ha considerado para el año 2018, dar inicio al proceso de acreditación de los procedimientos ya validados en los laboratorios de la Aduana y CCHEN, bajo la norma NCh-ISO 17025, lo que garantizará las competencias de ambos laboratorios ante cualquier controversia que se genere en los procesos de fiscalización de ambas entidades.

8.- INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO

Dentro de la planificación para el fortalecimiento de capacidades analíticas para los laboratorios de Aduana y CCHEN, se ha considerado investigar y desarrollar metodología para implementar los análisis de cesio, rubidio y bromuro en los productos de litio, tanto en las salmueras sin procesar del Salar de Atacama, como en los productos elaborados de solución de cloruro de litio, carbonato e hidróxido de litio.



Para llevar a cabo la investigación y desarrollo, se ha considerado la utilización de las instalaciones y equipamiento (equipo ICP) del laboratorio de la CCHEN, de acuerdo a la disponibilidad del laboratorio.

Debido a algunas inquietudes surgidas al interior de Aduana, sobre la posible presencia de Deuterio en las salmueras del Salar de Atacama, se solicitó a CCHEN realizar un par de análisis preliminares acerca de la posible presencia de dicho elemento. Se tomaron dos muestras aleatorias de salmueras al 6% de litio y se sometieron a un análisis utilizando la técnica de espectrometría de masa. El análisis arrojó como resultado que no existe presencia considerable de Deuterio. Como esto solo fue un análisis preliminar, se realizará un análisis más continuo en el tiempo a un mayor número de muestras tal que se pueda obtener un resultado y a la vez una respuesta más representativa y definitiva.



ANEXO 1

TRABAJO REALIZADO Y RESULTADOS OBTENIDOS EL 2016

El trabajo realizado el año 2016, se desarrolló en tres etapas:

- La primera etapa, consistió en la implementación, validación y ejecución de los procedimientos analíticos para determinar litio y los otros componentes presentes en salmueras y solución de LiCl.
- La segunda etapa consistió en realizar e informar los análisis de muestras de salmueras y solución de LiCl pertenecientes a SQM Salar, enviadas por CORFO y por la Dirección regional de la Aduana de Antofagasta en coordinación con la Dirección Nacional de Valparaíso correspondientes a fiscalizaciones.
- La tercera etapa comenzó con la implementación, validación y ejecución de las metodologías analíticas para realizar los análisis del carbonato de litio en los distintos grados producidos y exportados.

Se entregaron los procedimientos al laboratorio de CCHEN para la validación del método de determinación de tamaño de partículas en equipo Mastersizer y para la validación del análisis de trazas en carbonato de litio grado batería, en equipo Espectrómetro de Plasma Óptico Inductivo (ICP). Por problemas técnicos en los equipos, el desarrollo de la validación queda pendiente para el transcurso del año 2017. El laboratorio de la Aduana aún no cuenta con dicho equipamiento.

1. Primera etapa

- En los laboratorios de la Aduana y CCHEN se prepararon dos diferentes salmueras (con una composición química conocida) a partir de sales adquiridas a laboratorios comerciales.
- Las preparaciones fueron basadas en poder obtener dos salmueras de concentración similar a salmueras del Salar de Atacama y poder realizar con ellas los análisis que se estaban implementando y tenerla como referencia ante la falta de un patrón certificado, que no se encuentra disponible en el mercado. Dichas salmueras fueron denominadas Sintética 1 y Sintética 2 respectivamente.

- En Tabla 1, se encuentra la composición teórica de la salmuera sintética 1, preparada en el laboratorio de la Aduana.

Tabla 1. Salmuera sintética 1.

Sales	Masa (gr)	Contenidos teóricos (%)	
LiCl	149,39	Li	3,34
MgCl ₂ x 6H ₂ O	100,089	Mg	1,64
KCl	0,2963	K _{total}	0,033
K ₂ SO ₄	0,1873	SO ₄	0,033
NaCl	0,3834	Na	0,052
CaCl ₂	0,1786	Ca	0,024
H ₃ BO ₃	1,4273	B	0,034
		Cl _{total}	19,61

- La salmuera Sintética 1, fue analizada durante el proceso de validación de los procedimientos implementados por el laboratorio de la Aduana.

Resultados de las Salmueras Sintéticas 1 y 2.

- En tabla 2, se encuentran los resultados de los análisis de la salmuera sintética 1, realizados por el laboratorio de la Aduana. Se comparan los valores reales con los obtenidos, se calcula la desviación estándar el % de error relativo.
- En tabla 3, se encuentran los resultados de la salmuera sintética 2 (preparada en el laboratorio químico de la CCHEN). Se informan los resultados de ambos laboratorios. Se comparan los valores reales con los obtenidos, se calcula la desviación estándar el % de error relativo.

Tabla 2. Resultados de análisis de salmuera sintética 1.

Salmuera Sintética de Aduana	Valor Teórico %	Valor Obtenido Lab. Aduana	Desvstd S	% Error Relativo
Litio	3,34	3,37	0,02	0,9
Calcio	0,024	0,025	0,0007	2,8
Potasio	0,027	0,028	0,0007	2,5
Sodio	0,052	0,052	0,0	0
Magnesio	1,64	1,66	0,01	0,9
Cloruro	23,9	23,3	0,4	1,8
Sulfato	0,033	0,032	0,0004	1,7
Boro	0,034	0,033	0,0005	1,9

En Tabla 3, se encuentran los datos teóricos y los resultados obtenidos para la salmuera sintética 2, por los laboratorios de la Aduana y de la CCHEN.

Tabla 3. Resultados de análisis de salmuera sintética 2.

Salmuera Sintética 2 de Lab. CCHEN	Valor Teórico (g/L)	Valor Obtenido Lab. Aduana	Desvstd S	% Error Relativo	Valor Obtenido Lab. CCHEN	Desvstd S	% Error Relativo
Litio	3,22	3,23	0,01	0,3	3,18	0,03	1
Calcio	0,28	0,29	0,007	2	0,28	0,00	0,0
Potasio	17,3	16,7	0,4	3	17,2	0,07	0,6
Sodio	73,3	70,4	2	4	74,7	1,0	2
Magnesio	11,3	11	0,3	3	10,9	0,3	3
Cloruro	164,7	160,3	3	3	161	3	2
Sulfato	17,1	18	0,6	5	18	0,6	5

2. Segunda Etapa

Resultados de muestras analizadas en el laboratorio de la Aduana.

- a) Se analizan tres salmueras de SQM que fueron entregadas a personal de CORFO en visita al Salar de Atacama.

La identificación de las salmueras es la siguiente:

- Salmuera de pozo.
- Salmuera de poza.
- Salmuera 6%.

Las salmueras fueron analizadas por dos analistas y en duplicado. Los resultados se entregan en las tablas 4, 5 y 6 respectivamente.

Tabla 4. Salmuera de Pozo

Salmuera de Pozo				
Parámetro	Analista 1	Analista 2	Promedio	%RSD
Li (%)	0,27 ± 0,001	0,27 ± 0,0005	0,27 ± 0,0	0,15
Mg (%)	1,69 ± 0,01	1,69 ± 0,005	1,69 ± 0,003	0,17
Ca (%)	0,027 ± 0,001	0,026 ± 0,01	0,027 ± 0,0004	1,59
K (%)	2,19 ± 0,004	2,16 ± 0,003	2,18 ± 0,02	0,98
Na (%)	6,43 ± 0,08	6,39 ± 0,07	6,41 ± 0,03	0,44
Cl (%)	16,17 ± 0,05	16,45 ± 0,03	16,31 ± 0,2	1,21
SO ₄ (%)	1,68 ± 0,1	1,62 ± 0,06	1,65 ± 0,04	2,16

Tabla 5. Salmuera de Poza.

Salmuera de Poza				
Parámetro	Analista 1	Analista 2	Promedio	%RSD
Li (%)	0,76 ± 0,007	0,77 ± 0,007	0,77 ± 0,007	0,91
Mg (%)	5,12 ± 0,001	5,14 ± 0,03	5,13 ± 0,01	0,28
Ca (%)	0,030 ± 0,001	0,032 ± 0,01	0,031 ± 0,0008	2,47
K (%)	1,64 ± 0,001	1,63 ± 0,001	1,64 ± 0,007	0,43
Na (%)	0,97 ± 0,003	0,97 ± 0,001	0,97 ± 0,003	0,29
Cl (%)	62,34 ± 0,01	62,93 ± 0,001	62,64 ± 0,4	0,67
SO ₄ (%)	0,57 ± 0,001	0,575 ± 0,002	0,57 ± 0,004	0,62

Tabla 6. Salmuera 6%.

Salmuera 6 %				
Parámetro	Analista 1	Analista 2	Promedio	%RSD
Li (%)	5,61 ± 0,05	5,61 ± 0,01	5,61 ± 0,03	0,53
Mg (%)	1,73 ± 0,003	1,76 ± 0,003	1,75 ± 0,02	1,22
Ca (%)	0,081 ± 0,001	0,082 ± 0,001	0,082 ± 0,001	0,87
K (%)	0,22 ± 0,006	0,21 ± 0,001	0,22 ± 0,007	0,3
Na (%)	0,09 ± 0,001	0,1 ± 0,0003	0,1 ± 0,007	0,74
Cl (%)	31,82 ± 0,04	31,85 ± 0,02	31,83 ± 0,03	0,09
SO ₄ (%)	0,022 ± 0,003	0,021 ± 0,001	0,022 ± 0,0004	1,86
B (%)	0,76 ± 0,001	0,75 ± 0,001	0,76 ± 0,007	0,94

- b) Se analizaron muestras de SQM Salar recibidas en el laboratorio de la Aduana, bajo el “rotulo y formulario único de cadena de custodia” en 6 bidones con solución de cloruro de litio, corresponden a la fiscalización realizada por personal de Aduana de Valparaíso y Antofagasta a la planta de carbonato de litio de SQM Salar en el Salar del Carmen, Antofagasta el día 29 de junio de 2016. La identificación de las salmueras se entrega en la tabla 7.

Tabla 7. Identificación de salmueras de fiscalización a SQM

Salmueras SQM 29/06/2016				
N° Muestra	Identificación	NUE	Ubicación	Hora
1	Solución cloruro de litio alto boro	3495322	Camión patente: GR-CL-69	18:40
2	Solución cloruro de litio alto boro a mitad de descarga	3495323	Camión patente: IP-3578	18:50
3	Salmuera concentrada, solución alto boro	3495324	Estanque 21EST00054 Vol. 150 m ³	---
4	Solución LiCl con bajo contenido en boro	3495325	Estanque alimentación planta Li ₂ CO ₃	---
5	Solución LiCl	3495326	TK intermedio planta SX Estanque 21EST00053	---
6	Bidon 6	3495327	Flexitank	---

Las salmueras fueron analizadas por los laboratorios de la Aduana y CCHEN con el procedimiento establecido y ya validado.

Tratamiento de las muestras:

1. Se tomó una porción de muestra directa y bien homogeneizada desde los bidones, se separaron 150 gr y se enviaron al Laboratorio químico de la CCHEN para la ejecución de los análisis en paralelo con el laboratorio de la Aduana.
2. Se realizó una dilución desde la salmuera directa homogeneizada, tomando 100 gr de salmuera y se diluyeron con 200 gr de agua des-ionizada, con el propósito de disolver posibles sales en solución y/o evitar la posible cristalización por efectos de temperatura y tiempo. Esta sólo fue analizada en el laboratorio de la Aduana.

En ambos laboratorios se realizó un análisis completo de las salmueras incluyendo analitos que no son garantizados por SQM en su ficha técnica de especificaciones. Los análisis realizados son: Litio, magnesio, boro, calcio, sodio, potasio, sulfato, cloruro y densidad.

Se presentan los resultados obtenidos en las siguientes tablas:

En Tabla 8 se encuentran los resultados para la salmuera analizada en forma directa (ver punto 1 anterior) por los laboratorios de la Aduana y CCHEN, con sus respectivas desviaciones estándar, donde los resultados en general tienen diferencias que fluctúan entre un 1 y 2%, valores considerados aceptables dentro de la validación del método.

En tabla 8 se informan los analitos que SQM garantiza en las especificaciones entregadas. Estos son: Litio, magnesio y Boro.

En tabla 9 y 10 se informan los análisis que no están en la ficha técnica de SQM.

Tabla 8. Resultados de Li, Mg y B.

Salmueras de fiscalización a SQM el 29/06/2016												
Ubicación	Li %				Mg %				B (% / ppm)			
	Aduana 1	Aduana 2	CChen	Desv std	Aduana 1	Aduana 2	CChen	Desv std	Aduana 1	Aduana 2	CChen	Desv std
Camión patente: GR-CL-69	5,44	5,45	5,44	0,006	1,43	1,42	1,43	0,006	0,68	---	0,67	0,007
Camión patente: IP-3578	5,45	5,48	5,44	0,02	1,42	1,43	1,43	0,006	0,64	---	0,65	0,007
Estanque 21EST00054 Vol. 150 m ³	5,44	5,45	5,53	0,05	1,33	1,34	1,36	0,02	0,64	---	0,64	0,0
Estanque alimentación planta Li ₂ CO ₃	5,34	5,43	5,39	0,04	1,29	1,32	1,29	0,02	---	27	30	2,1
TK intermedio planta SX Estanque 21EST00053	5,43	5,44	5,41	0,02	1,31	1,31	1,33	0,01	---	10	10	0,0
Flexitank	5,34	5,44	5,42	0,05	1,27	1,3	1,3	0,02	---	23	20	1,8

Tabla 9. Resultados de Ca, Na y K.

Salmueras de fiscalización a SQM el 29/06/2016												
Ubicación	Ca %				Na %				K %			
	Aduana 1	Aduana 2	CChen	Desv std	Aduana 1	Aduana 2	CChen	Desv std	Aduana 1	Aduana 2	CChen	Desv std
Camión patente: GR-CL-69	0,11	0,11	0,11	0,002	0,14	0,16	0,11	0,02	0,24	0,22	0,24	0,01
Camión patente: IP-3578	0,11	0,10	0,10	0,01	0,15	0,15	0,10	0,03	0,22	0,23	0,24	0,01
Estanque 21EST00054 Vol. 150 m ³	0,10	0,12	0,10	0,01	0,12	0,12	0,10	0,01	0,24	0,25	0,26	0,01
Estanque alimentación planta Li ₂ CO ₃	0,10	0,10	0,10	0,00	0,13	0,14	0,11	0,02	0,26	0,26	0,28	0,01
TK intermedio planta SX Estanque 21EST00053	0,11	0,10	0,10	0,01	0,15	0,16	0,11	0,03	0,27	0,26	0,28	0,01
Flexitank	0,10	0,11	0,09	0,01	0,18	0,20	0,12	0,04	0,26	0,26	0,28	0,01

Tabla 10. Resultados de SO₄, Cl y densidad.

Salmueras de fiscalización a SQM el 29/06/2016									
Ubicación	SO ₄				Cl %				Densidad (gr/cc)
	Aduana 1	Aduana 2	CChen	Desv std	Aduana 1	Aduana 2	CChen	Desv std	Aduana
Camión patente: GR-CL-69	0,1	0,22	0,11	0,07	30,9	30,35	30,5	0,29	1,296
Camión patente: IP-3578	0,08	0,23	0,10	0,08	30,8	30,53	30,90	0,19	1,295
Estanque 21EST00054 Vol. 150 m ³	0,09	0,25	0,10	0,09	30,9	30,83	31,30	0,25	1,292
Estanque alimentación planta Li ₂ CO ₃	0,08	0,26	0,10	0,1	30,8	30,27	31,00	0,38	1,272
TK intermedio planta SX Estanque 21EST00053	0,07	0,26	0,10	0,1	31,33	30,37	31,20	0,52	1,272
Flexitank	0,08	0,26	0,09	0,1	30,34	30,34	30,90	0,32	1,272

En tabla 11, se informan los resultados obtenidos de acuerdo al punto 2, con salmuera previamente diluida.

Tabla 11. Resultados de salmueras previamente diluidas.

SALMUERAS Y SOLUCIONES DE LiCl DE FISCALIZACIÓN A SQM el 29/06/2016								
Ubicación	% Li	% Mg	% Ca	% K	% Na	% SO ₄	% Cl	(% ó ppm) B
Camión patente: GR-CL-69	5,45	1,42	0,11	0,22	0,16	0,029	30,35	0,68
Camión patente: IP-3578	5,48	1,43	0,10	0,23	0,15	0,028	30,53	0,64
Estanque 21EST00054 Vol. 150 m ³	5,45	1,34	0,12	0,25	0,12	0,029	30,83	0,64
Estanque alimentación planta Li ₂ CO ₃	5,43	1,32	0,10	0,26	0,14	0,028	30,27	27
TK intermedio planta SX Estanque 21EST00053	5,44	1,31	0,10	0,26	0,16	0,024	30,37	10
Flexitank	5,44	1,3	0,11	0,26	0,20	0,027	30,34	23

En tabla 12, se informan los resultados que fueron reportados al departamento de fiscalización de la Dirección Nacional de Aduanas.

Tabla 12. Resultados informados a Departamento de Fiscalización.

SOLUCIONES DE LiCl DE FISCALIZACIÓN A SQM PLANTA SALAR DEL CARMEN 26/06/2016											
Identificación	% Li	% LiCl	% Mg	% Ca	% K	% Na	% SO4	% Cl	% B	ppm B	Densidad
Solución cloruro de litio alto boro	5,4	33,2	1,4	0,11	0,24	0,14	0,1	30,9	0,68	---	1,296
Solución cloruro de litio alto boro a mitad de descarga	5,4	33,0	1,4	0,11	0,22	0,15	0,08	30,8	0,64	---	1,295
Salmuera concentrada, solución alto boro	5,4	33,2	1,3	0,10	0,24	0,12	0,09	30,9	0,64	---	1,292
Solución LiCl con bajo contenido en boro	5,3	32,6	1,3	0,10	0,26	0,13	0,08	30,8	---	27	1,272
Solución LiCl	5,4	33,2	1,3	0,11	0,27	0,15	0,07	31,33	---	10	1,272
Bidon 6	5,3	32,6	1,3	0,10	0,26	0,18	0,08	30,34	---	23	1,272

- c) En el mes de septiembre, se analizaron 14 muestras de lotes de solución de cloruro de litio, pertenecientes a SQM Salar, las cuales corresponden a lotes exportados. Dichas muestras fueron solicitadas por personal de la aduana en fiscalización realizada el 29 de junio de 2016 y recibidas en el laboratorio en el mes de julio bajo el oficio ordinario N° 576. En la tabla 13 se entrega la identificación de las muestras y en la tabla 14 se informan los resultados obtenidos en el Laboratorio de la Aduana.

Tabla 13. Identificación de muestras exportadas por SQM.

MUESTRAS	DUS	PRODUCTO	N° LOTE
1	7112978	Solución LiCl	384054
2	7112978	Solución LiCl	383975
3	7112978	Solución LiCl	384427
4	7112978	Solución LiCl	383883
5	7112978	Solución LiCl	384369
6	7097867	Solución LiCl	383355
7	7097867	Solución LiCl	383264
8	7097867	Solución LiCl	383609
9	7097867	Solución LiCl	383564
10	7097867	Solución LiCl	383500
11	7181948	Solución LiCl	388122
12	7181948	Solución LiCl	388185
13	7181948	Solución LiCl	388250
14	7181948	Solución LiCl	388342

Tabla 14. Resultados obtenidos por el laboratorio de la Aduana.

N° LOTE	LiCl %	Li %	Mg %	Ca %	K %	Na %	SO ₄ %	Cl %	B ppm	Densidad
384054	32,7	5,4	1,3	0,10	0,22	0,12	0,02	30,1	11	1,28
383975	32,5	5,3	1,3	0,09	0,27	0,12	0,02	30,1	14	1,28
384427	32,6	5,3	1,4	0,09	0,22	0,10	0,02	30,2	13	1,29
383883	32,3	5,3	1,3	0,09	0,26	0,11	0,02	30,4	17	1,28
384369	32,5	5,3	1,4	0,10	0,23	0,10	0,02	30,6	22	1,28
383355	32,4	5,3	1,3	0,09	0,25	0,13	0,03	29,9	48	1,28
383264	32,4	5,3	1,3	0,10	0,25	0,12	0,03	30,4	32	1,28
383609	32,3	5,3	1,3	0,09	0,27	0,16	0,02	30,6	67	1,27
383564	32,4	5,3	1,3	0,10	0,27	0,16	0,02	30,6	92	1,27
383500	31,9	5,2	1,3	0,10	0,27	0,17	0,02	30,5	43	1,27
388122	32,4	5,3	1,3	0,10	0,25	0,14	0,02	30,6	17	1,28
388185	32,1	5,3	1,3	0,11	0,24	0,14	0,02	30,1	17	1,27
388250	31,8	5,2	1,3	0,10	0,24	0,12	0,02	30,3	7	1,27
388342	31,6	5,2	1,4	0,11	0,24	0,15	0,03	30,3	5	1,27

Se realizó una comparación de los resultados de algunas de estas salmueras exportadas, con los certificados de SQM. En la tabla 15 se informa la comparación y la desviación estándar de estas.

Tabla 15. Cuadro comparativo de resultados de análisis de Aduana/SQM.

N° de Lote	388122			388185			388250			388342		
	ADUANA	SQM	DESV STD	ADUANA	SQM	DESV STD	ADUANA	SQM	DESV STD	ADUANA	SQM	DESV STD
LiCl %	32,4	32,6	0,14	32,1	32,7	0,42	31,8	32,6	0,57	31,6	32,6	0,71
Li %	5,3	5,3	0,00	5,3	5,4	0,07	5,2	5,3	0,07	5,2	5,3	0,07
Mg %	1,3	1,4	0,07	1,3	1,4	0,07	1,3	1,4	0,07	1,4	1,4	0,00
B ppm	14	15	0,71	17	11	4,24	7	7	0,00	5	17	8,49
Dens. gr/cc	1,28	1,27	0,01	1,27	1,27	0,00	1,27	1,27	0,00	1,27	1,27	0,00

d) En el mes de octubre se analizaron 7 compositos de solución de LiCl de SQM Salar, las muestras fueron enviadas por la Dirección Regional de Aduana de Antofagasta y Atacama bajo oficio ordinario N° 702.

Se recibieron 58 frascos con solución de LiCl, correspondientes a 29 muestras cada una con su respectivo duplicado y corresponden a exportación bajo las DUS 7237472 y 7237351.

A partir de 29 muestras se ordenaron por número de lotes, luego se compositaron todas las muestras correspondientes a un mismo lote, tomando cantidades iguales de cada una, finalmente se obtuvieron los 7 compositos.

En tabla 16, en la primera columna se detalla el orden de las muestras entregado por fiscalización. En la segunda columna se detalla el orden realizado por el laboratorio de la aduana, de acuerdo al número de lote.

En tabla 17, se muestran los compositos formados.

Se analizan y se informa el análisis completo del LiCl en solución, para verificar que el balance iónico sea menor a 2%. Ver tabla N°18. No se tienen los certificados de SQM para comparar resultados.

Tabla 16: Muestras de SQM.

TABLA N° 1 MUESTRAS SQM			TABLA N° 2 COMPÓSITOS			
ORDEN ENTREGADO POR FIZCALIZACIÓN			ORDEN POR N° DE LOTE EN LABORATORIO			
DUS 7237472			DUS 7237472			
N°	NUMERO DE FRASCO	LOTE	N°	NUMERO DE FRASCO	LOTE	composito
1	GLDU 946363-0 1/29	390938	1	GLDU 946363-0 1/29	390938	Comp-1
2	MEDU 603612-7 2/29	390938	2	MEDU 603612-7 2/29	390938	
3	MSCU 162108-2 3/29	390938	3	MSCU 162108-2 3/29	390938	
4	MSCU 337948-7 4/29	391080	12	MEDU 691991-8 16/29	391002	Comp-2
5	TGHU 298590-0 7/29	391158	13	MEDU 691118-3 17/29	391002	
6	MEDU 692482-7 9/29	391080	14	MEDU 691494-2 19/29	391002	
7	MEDU 691850-5 10/29	391158	15	MEDU 692136-6 20/29	391002	
8	MEDU 692352-2 11/29	391158	16	MEDU 691701-0 21/29	391002	
9	MEDU 691622-5 12/29	391224	17	FCIU 551291-0 23/29	391002	Comp-3
10	G LDU 366113-4 13/29	391158	4	MSCU 337948-7 4/29	391080	
11	MEDU 691603-5 14/29	391224	6	MEDU 692482-7 9/29	391080	
12	MEDU 691991-8 16/29	391002	19	MEDU 205801-0 25/29	391080	Comp-4
13	MEDU 691118-3 17/29	391002	22	TOHU126141-2 28/29	391080	
14	MEDU 691494-2 19/29	391002	5	TGHU 298590-0 7/29	391158	
15	MEDU 692136-6 20/29	391002	7	MEDU 691850-5 10/29	391158	
16	MEDU 691701-0 21/29	391002	8	MEDU 692352-2 11/29	391158	
17	FCIU 551291-0 23/29	391002	10	G LDU 366113-4 13/29	391158	Comp-5
18	MEDU 369826-4 24/29	391224	20	MEDU 292472-6 26/29	391158	
19	MEDU 205801-0 25/29	391080	9	MEDU 691622-5 12/29	391224	
20	MEDU 292472-6 26/29	391158	11	MEDU 691603-5 14/29	391224	Comp-6
21	TRHU 300589-6 27/29	391224	18	MEDU 369826-4 24/29	391224	
22	TOHU126141-2 28/29	391080	21	TRHU 300589-6 27/29	391224	

DUS 7237351			DUS 7237351			
N°	NUMERO DE FRASCO	LOTE	N°	NUMERO DE FRASCO	LOTE	
1	CAIU 319097-1 1/7	390364	1	CAIU 319097-1 1/7	390364	Comp-6
2	FCIU 306947-0 2/7	390364	2	FCIU 306947-0 2/7	390364	
3	MEDU 165633-6 3/7	390364	3	MEDU 165633-6 3/7	390364	
4	MEDU 314466-3 4/7	390364	4	MEDU 314466-3 4/7	390364	
5	MEDU 350166-8 5/7	390446	5	MEDU 350166-8 5/7	390446	Comp-7
6	TEMU 545738-2 6/7	390446	6	TEMU 545738-2 6/7	390446	
7	GLDU 519522-5 7/7	390446	7	GLDU 519522-5 7/7	390446	

Tabla 17. Identificación de los Compositos.

MUESTRAS	DUS	N° LOTE
Composito 1	7237472	390938
Composito 2		391002
Composito 3		391080
Composito 4		391158
Composito 5		391224
Composito 6	7237351	390364
Composito 7		390446

Tabla 18. Análisis de compositos de LiCl en solución correspondiente a exportación de SQM.

MUESTRAS	LiCl %	Li %	Mg %	Ca %	K %	Na %	SO ₄ %	Cl %	B ppm	Densidad
Composito 1	30,8	5,0	1,46	0,09	0,31	0,15	0,02	29,3	31	1,266
Composito 2	30,6	5,0	1,46	0,09	0,34	0,15	0,02	29,4	13	1,266
Composito 3	30,2	4,9	1,49	0,09	0,32	0,14	0,02	29,4	13	1,263
Composito 4	30,1	4,9	1,50	0,09	0,37	0,15	0,02	29,3	12	1,263
Composito 5	30,1	4,9	1,50	0,10	0,32	0,14	0,02	29,2	12	1,263
Composito 6	30,2	4,9	1,4	0,1	0,3	0,15	0,02	29,1	22	1,259
Composito 7	30,2	4,9	1,4	0,1	0,3	0,15	0,02	29,0	14	1,260

3. Tercera Etapa.

Se inició con la implementación y ejecución de las metodologías analíticas para realizar los análisis del carbonato de litio en los distintos grados producidos y exportados.

Se trazaron las curvas de calibración en triplicado para la determinación de los siguientes analitos: Sodio, magnesio, calcio y potasio.

En las tablas 16, 17, 18 y 19 se informan las concentraciones y absorbancias obtenidas para cada curva de los correspondientes analitos.

Tabla 16. Concentraciones y absorbancias de las curvas de sodio.

CURVAS DE SODIO			
mgr/L Na	Abs. Na 1	Abs. Na 2	Abs. Na 3
0,0	0,0005	0,0003	-0,0001
0,2	0,0480	0,0479	0,0474
0,4	0,1016	0,1034	0,1010
0,8	0,1990	0,2001	0,1987
1,2	0,2882	0,2931	0,2934

Tabla 17. Concentraciones y absorbancias de las curvas de magnesio.

CURVAS DE MAGNESIO			
mgr/L Mg	Abs. Mg 1	Abs. Mg 2	Abs. Mg 3
0,0	-0,0001	0,0001	-0,0001
0,10	0,0492	0,0524	0,0523
0,25	0,1203	0,1304	0,1276
0,50	0,2343	0,2534	0,2494
0,75	0,3427	0,3720	0,3600

Tabla 18. Concentraciones y absorbancias de las curvas de calcio.

CURVAS DE CALCIO			
mgr/L Ca	Abs. Ca 1	Abs. Ca 2	Abs. Ca 3
0,0	0,0000	0	0
0,10	0,0104	0,011	0,0106
0,25	0,0309	0,0318	0,0309
0,50	0,0638	0,0661	0,0663
0,75	0,0935	0,0958	0,0975

Tabla 19. Concentraciones y absorbancias de las curvas de potasio.

CURVAS DE POTASIO			
mgr/L K	Abs. K 1	Abs. K 2	Abs. K 3
0,0	-0,0003	-0,0002	0,0001
0,2	0,0126	0,0138	0,0129
0,4	0,0330	0,0336	0,0328
0,8	0,0655	0,0651	0,0672
1,2	0,0998	0,1004	0,0986

En las figuras 1 y 2 se muestran una curva de cada analito obtenida con las concentraciones de las tablas anteriores.

Figura 1. Curvas de Na y Mg

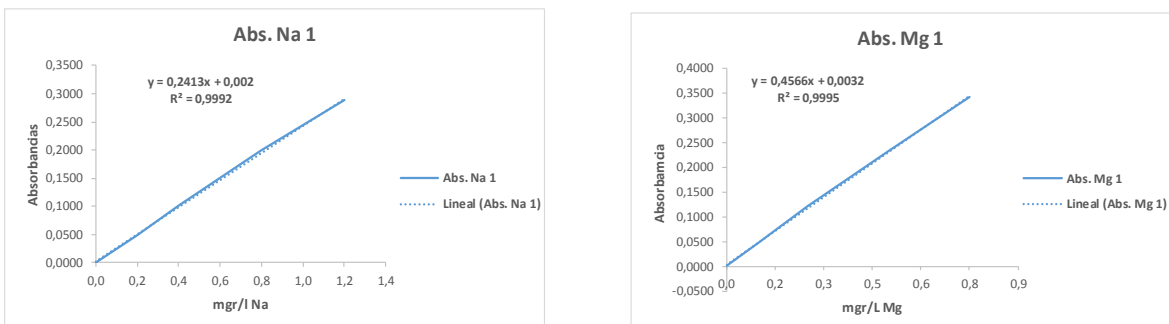
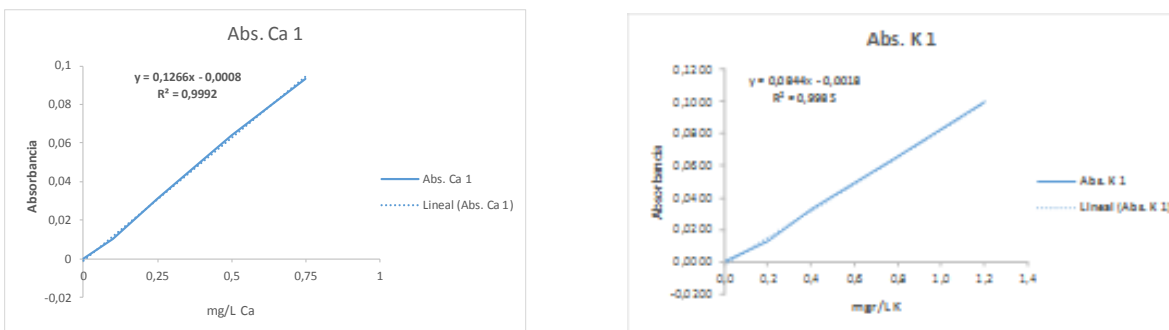


Figura 2. Curvas de Ca y K.



Con los datos obtenidos de las curvas de calibración de cada analito, se determinó la linealidad y la sensibilidad. En la tabla 20 se muestra la linealidad y en la tabla 21 la sensibilidad.

Tabla 20. Linealidad para el Na, Mg, K y Ca.

Linealidad (R^2)			
Analito	Curva 1	Curva 2	Curva 3
Na	0,9992	0,9994	0,9997
Mg	0,9995	0,9996	0,9991
K	0,9985	0,9989	0,9983
Ca	0,9992	0,999	0,999

En las gráficas de las curvas de calibración presentadas se observa que el coeficiente de correlación obtenido está muy cercano a 1, lo que indica que estamos trabajando en un rango lineal, donde la linealidad es la capacidad que presenta un método de análisis, dentro de un determinado intervalo, de dar resultados instrumentales que sean proporcionales a la cantidad del analito que se habrá de determinar en una muestra.

Tabla 21. Sensibilidad para el Na, Mg, K y Ca.

Sensibilidad (pendiente)		
Analito	Repetibilidad	Reproducibilidad
Na	0,0006	0,002
Mg	0,02	0,016
K	0,0002	0,0003
Ca	0,003	0,002

La sensibilidad de un instrumento o método se define como su capacidad para discriminar entre pequeñas diferencias en la concentración de un analito.

La IUPAC, define la sensibilidad como la pendiente de la curva de calibración a la concentración de interés.

Test estadísticos para evaluar la precisión del método para la determinación de Ca, Na, K y Mg en Li_2CO_3 .

1. Cálculos para evaluar la precisión en el método de obtención de calcio por absorción atómica.

En la tabla 22 se muestran las mediciones realizadas por dos analistas, donde el analista 1 realiza dos mediciones para evaluar la repetitividad para el análisis de calcio.

Tabla 22. Mediciones para el calcio.

Calcio en Li ₂ CO ₃ (mg/L)			
Muestra	Analista 1		Analista 2
1	116	116	116
2	120	110	116
3	113	110	113
4	119	112	112
5	109	113	120
6	112	109	110
7	113	113	113
8	112	112	112
9	110	120	113
10	116	113	112
\bar{X}	114	113	114
S	3,5	3,3	2,9
% RSD	3,0	2,9	2,6

Se realiza el análisis de varianza para evaluar si los valores medios del contenido de calcio son equivalentes en condiciones de reproducibilidad. En tabla 23 se presentan los resultados del análisis de varianza entre los analista 1 y 2.

Tabla 23. Análisis de varianza.

RESUMEN

Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
Columna 1	10	1127,6457	112,7646	10,6586
Columna 2	10	1137,3335	113,7334	8,46031

ANÁLISIS DE VARIANZA

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	4,69265375	1	4,69265375	0,4908925	0,49248768	4,41387342
Dentro de los grupos	172,0697976	18	9,55943320			
Total	176,7624514	19				

Estadístico F < F crítico
0.49 < 4.41

De acuerdo al resultado, no existen diferencias significativas entre los contenidos medios de calcio para los analistas 1 y 2 dado que el F calculado es menor que el valor F crítico. En tabla 24 se presentan los resultados de la prueba de diferencia de medias con t de Student para evaluar si hay diferencias significativas entre los valores medios reportados por el analista 1.

Tabla 24. Prueba de diferencia de medias con t Student.

Prueba t	Variable 1	Variable 2
Media	113,984044	112,764575
Varianza	12,0263721	10,6585592
Observaciones	10	10
Coeficiente de correlación de Pearson	-0,31242181	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	9	
Estadístico t	0,70690256	
P(T<=t) una cola	0,24875999	
Valor crítico de t (una cola)	1,83311293	
P(T<=t) dos colas	0,49751998	
Valor crítico de t (dos colas)	2,26215716	

Estadístico t < valor crítico de t
0.70 < 2.26

De acuerdo al resultado de t, no existen diferencias estadísticamente significativas en condiciones de repetitividad del analista 1.

2. Cálculos para evaluar la precisión en el método de obtención de sodio por absorción atómica.

En la tabla 25 se muestran las mediciones realizadas por dos analistas, donde el analista 1 realiza dos mediciones para evaluar la repetitividad para el análisis de sodio.

Tabla 25. Mediciones para sodio.

Na mg/L			
Li ₂ CO ₃	Analista 1	Analista 1	Analista 2
1	704	689	659
2	651	691	652
3	718	737	679
4	790	803	766
5	807	813	729
6	781	794	824
7	732	745	835
8	698	681	803
9	847	768	804
10	809	803	794
\bar{X}	754	755	752
S	51,6	62,0	69,7
% RSD	6,8	8,2	9,3

Se realiza el análisis de varianza para evaluar si los valores medios del contenido de sodio son equivalentes en condiciones de reproducibilidad. En tabla 26 se presentan los resultados del análisis de varianza entre los analista 1 y 2.

Tabla 26. Análisis de varianza.

Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
Columna 1	10	7524,00	752,40	2660,7111
Columna 2	10	7545,4084	754,5408	4859,5233

ANÁLISIS DE VARIANZA

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	22,9160382	1	22,9160382	0,0060945	0,938635816	4,413873419
Dentro de los grupos	67682,1099	18	3760,117216			
Total	67705,0259	19				

Estadístico F < F crítico
0.006 < 4.41

No existen diferencias significativas entre los contenidos medios de sodio para los analistas 1 y 2 dado que el F calculado es menor que el valor F crítico.

En tabla 27 se presentan los resultados de la prueba de diferencia de medias con t de Student para evaluar si hay diferencias significativas entre los valores medios reportados por el analista 1.

Tabla 27. Prueba de diferencia de medias con t Student.

Prueba t	Variable 1	Variable 2
Media	753,5680172	752,4
Varianza	3843,708988	2660,711111
Observaciones	10	10
Coefficiente de correlación de Pearson	0,854089502	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	9	
Estadístico t	0,114439007	
P(T<=t) una cola	0,455701085	
Valor crítico de t (una cola)	1,833112933	
P(T<=t) dos colas	0,91140217	
Valor crítico de t (dos colas)	2,262157163	

Estadístico t < valor crítico de t
0.11 < 2.26

No existen diferencias estadísticamente significativas en condiciones de repetitividad del analista 1.

3. Cálculos para evaluar la precisión para el método de obtención de potasio por absorción atómica.

En la tabla 28 se muestran las mediciones realizadas por dos analistas, donde el analista 1 realiza dos mediciones para evaluar la repetitividad para el análisis de potasio.

Tabla 28. Mediciones para potasio.

K mg/L			
Li ₂ CO ₃	Analista 1	Analista 1	Analista 2
1	19	21	20
2	23	14	15
3	14	16	16
4	27	14	13
5	12	17	19
6	13	16	16
7	13	17	16
8	15	22	19
9	15	26	17
10	15	17	23
\bar{X}	17	18	17
S	5	4	3
% RSD	30	21	17

Se realiza el análisis de varianza para evaluar si los valores medios del contenido de potasio son equivalentes en condiciones de reproducibilidad.

En tabla 29 se presentan los resultados del análisis de varianza entre los analista 1 y 2.

Tabla 29. Análisis de varianza.

Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
Columna 1	10	179,1209672	17,91209672	14,378303
Columna 2	10	174,2282103	17,42282103	8,7207477

ANÁLISIS DE VARIANZA

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	1,19695349	1	1,19695349	0,1036366	0,7512171	4,4138734
Dentro de los grupos	207,891457	18	11,5495254			
Total	209,088411	19				

Estadístico F < F crítico
0.10 < 0.75

No existen diferencias significativas entre los contenidos medios de potasio para los analistas 1 y 2 dado que el F calculado es menor que el valor F crítico.

En tabla 30 se presentan los resultados de la prueba de diferencia de medias con t de Student para evaluar si hay diferencias significativas entre los valores medios reportados por el analista 1.

Tabla 30. Prueba de diferencia de medias con t Student.

Prueba t	Variable 1	Variable 2
Media	16,688389	17,912097
Varianza	25,328242	14,378303
Observaciones	10	10
Coeficiente de correlación de Pearson	-0,340472	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	9	
Estadístico t	-0,533049	
P(T<=t) una cola	0,3034547	
Valor crítico de t (una cola)	1,8331129	
P(T<=t) dos colas	0,6069093	
Valor crítico de t (dos colas)	2,2621572	

Estadístico t < valor crítico de t
0.53 < 2.26

No existen diferencias estadísticamente significativas en condiciones de repetitividad del analista 1.

4. Cálculos para evaluar la precisión para el método de obtención de magnesio por absorción atómica.

En la tabla 31 se muestran las mediciones realizadas por dos analistas, donde el analista 1 realiza dos mediciones para evaluar la repetitividad para el análisis de magnesio.

Tabla 31. Mediciones para magnesio.

Mg mg/L			
Li ₂ CO ₃	Analista 1	Analista 1	Analista 2
1	53	53	49
2	53	50	50
3	50	53	50
4	53	53	53
5	53	53	50
6	53	57	48
7	53	53	53
8	53	49	50
9	46	50	49
10	53	49	54
\bar{X}	52	51	52
S	2	2	2
% RSD	4,6	4,4	3,7

Se realiza el análisis de varianza para evaluar si los valores medios del contenido de magnesio son equivalentes en condiciones de reproducibilidad.

En tabla 32 se presentan los resultados del análisis de varianza entre los analista 1 y 2.

Tabla 32. Análisis de varianza.

RESUMEN

Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
Columna 1	10	520,97454	52,097454	5,626905
Columna 2	10	506,02168	50,602168	3,783860

ANÁLISIS DE VARIANZA

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	11,17940529	1	11,17940529	2,375876	0,140619094	4,413873419
Dentro de los grupos	84,69688521	18	4,705382512			
Total	95,8762905	19				

Estadístico F < F crítico
2.37 < 4.41

No existen diferencias significativas entre los contenidos medios de magnesio para los analistas 1 y 2 dado que el F calculado es menor que el valor F crítico.

En tabla 33 se presentan los resultados de la prueba de diferencia de medias con t de Student para evaluar si hay diferencias significativas entre los valores medios reportados por el analista 1.

Tabla 33. Prueba de diferencia de medias con t Student.

Prueba t	Variable 1	Variable 2
Media	51,9858297	52,0974542
Varianza	4,93648077	5,62690453
Observaciones	10	10
Coefficiente de correlación de Pearson	0,29222369	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	9	
Estadístico t	-0,12903818	
P(T<=t) una cola	0,45008256	
Valor crítico de t (una cola)	1,83311293	
P(T<=t) dos colas	0,90016513	
Valor crítico de t (dos colas)	2,26215716	

Estadístico t < valor crítico de t
0.12 < 2.26



No existen diferencias estadísticamente significativas en condiciones de repetitividad del analista 1.

De acuerdo a estos resultados se valida el método de análisis por absorción atómica para determinar Ca, Na, K y Mg en el carbonato de litio.

Referencias:

¹ Miller y Miller, *Estadística y Quimiometría para Química analítica, Capítulo 5 "Métodos de Calibración en Análisis Instrumental, 4º Edición, Pearson Educación, Madrid 2002.*