

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN ANTONIO ABAD DEL CUSCO**

**FACULTAD DE INGENIERIA DE PROCESOS**

**ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERIA QUIMICA**



**INFORME TÉCNICO**

**ANÁLISIS QUÍMICO DE MUESTRAS GEOQUÍMICAS POR ABSORCIÓN  
ATÓMICA EN EL LABORATORIO ALS PERÚ S.A. COTABAMBAS – APURÍMAC**

**PRESENTADO POR:**

Bach. AIDEE FARFAN MERMA

**PARA OPTAR AL TÍTULO PROFESIONAL  
DE INGENIERO QUÍMICO**

**MODALIDAD DE SERVICIOS A  
NIVEL PROFESIONAL**

**DIRECTOR DE INVESTIGACIÓN:**

Dra. AMANDA ROSA MALDONADO FARFAN

**CUSCO – PERÚ**

**2024**

## INFORME DE ORIGINALIDAD

(Aprobado por Resolución Nro.CU-303-2020-UNSAAC)

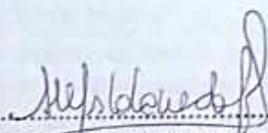
La que suscribe, ha sometido al sistema Turnitin, el trabajo de investigación: "ANÁLISIS QUÍMICO DE MUESTRAS GEOQUÍMICAS POR ABSORCIÓN ATÓMICA EN EL LABORATORIO ALS PERÚ S.A. COTABAMBAS – APURÍMAC" presentado por: FARFAN MERMA, Aídee con DNI 72021333, para optar al Título Profesional de Ingeniero Químico. Informo que el Informe Técnico ha sido sometido a revisión por 01 vez, mediante el software Antiplagio, conforme al Art. 6° del *Reglamento para Uso de Sistema Antiplagio de la UNSAAC* y de la evaluación de originalidad se tiene un porcentaje de 6 %.

Evaluación y acciones del reporte de coincidencia para trabajos de investigación conducentes a grado académico o título profesional, tesis

Porcentaje	Evaluación y Acciones	Marque con una (X)
Del 1 al 10%	No se considera plagio.	X
Del 11 al 30 %	Devolver al usuario para las correcciones.	
Mayor a 31%	El responsable de la revisión del documento emite un informe al inmediato jerárquico, quien a su vez eleva el informe a la autoridad académica para que tome las acciones correspondientes. Sin perjuicio de las sanciones administrativas que correspondan de acuerdo a Ley.	

Por tanto, en condición de Directora de la Unidad de Investigación de la Facultad de Ingeniería de Procesos, firmo el presente informe en señal de conformidad y **adjunto** la primera página del reporte del Sistema Antiplagio.

Cusco, 29 de abril del 2024

  
.....  
Dra. Ing. Amanda Rosa MALDONADO FARFAN

DNI: 23822559

ORCID: 0000-0002-4870-7078

Se adjunta:

1. Reporte generado por el Sistema Antiplagio.

2. Enlace del Reporte Generado por el Sistema Antiplagio:

<https://unsaac.turnitin.com/viewer/submissions/oid:27259:351087091?locale=es-MX>

NOMBRE DEL TRABAJO

**ANÁLISIS QUÍMICO DE MUESTRAS GEO  
QUÍMICAS POR ABSORCIÓN ATÓMICA E  
N EL LABORATORIO ALS PERÚ S.A. COT  
AB**

AUTOR

**AIDEE FARFAN MERMA**

RECUENTO DE PALABRAS

**13533 Words**

RECUENTO DE CARACTERES

**67908 Characters**

RECUENTO DE PÁGINAS

**80 Pages**

TAMAÑO DEL ARCHIVO

**1.4MB**

FECHA DE ENTREGA

**Apr 29, 2024 7:39 PM GMT-5**

FECHA DEL INFORME

**Apr 29, 2024 7:40 PM GMT-5**

### ● 6% de similitud general

El total combinado de todas las coincidencias, incluidas las fuentes superpuestas, para cada base de datos.

- 6% Base de datos de Internet
- Base de datos de Crossref
- 2% Base de datos de trabajos entregados
- 0% Base de datos de publicaciones
- Base de datos de contenido publicado de Crossref

### ● Excluir del Reporte de Similitud

- Material bibliográfico
- Material citado
- Coincidencia baja (menos de 20 palabras)

## **Dedicatoria**

Dedico el presente informe a mi guía Dios, a mis queridos padres Victoriano Farfan y María Natividad Merma, en especial a mi madre, que se esforzó para hacer realidad mi sueño universitario, sé que me guiarás y acompañarás en cada paso que doy en mi desarrollo personal y profesional desde lo alto.

A mis hermanos: Luis, Yovana, Claudio, Tania y Álvaro y a mis sobrinos Gabriel y Valentino, quienes son mi motivación para seguir adelante.

A mi novio Roger y a mi futura hija Marrie por motivarme cada día y por quienes lucho para superarme.

Aidee Farfan

### **Agradecimiento**

Expreso mi gratitud a Dios por cuidarme y orientarme a lo largo de mi trayectoria profesional, por darme la oportunidad de vivir innumerables momentos llenos de belleza y experiencias gratificantes.

A mis padres y a mis hermanos, quienes me apoyaron a seguir adelante con mis metas y proyectos, a ellos mi enorme gratitud.

A todos los ingenieros de la Escuela Profesional de Ingeniería Química, por haber aportado en mi formación profesional y por la orientación brindada.

A la empresa ALS PERU SA sede Las Bambas, por darme la oportunidad laboral, donde aprendí a desarrollarme y a crecer profesionalmente.

A las personas que conocí en todo este tiempo, siempre los tendré presente.

Aidee Farfan

## Resumen

En el presente informe se muestra las actividades ejecutadas durante mi permanencia de 3 años en el laboratorio ALS Perú SA sede Las Bambas en el área de Absorción Atómica.

Incluye los principios teóricos en el estudio de los instrumentos de análisis, descripción de cada actividad realizada como son: ataque químico total con cuatro ácidos, lectura por analizador de carbono y azufre leco CS230, lectura de muestras geoquímicas por Absorción Atómica, verificación de la operatividad de los equipos instrumentales AAS (Optimización con Cobre 5 ppm), el acondicionamiento de curvas de calibración y la validación del método de análisis por espectroscopia de absorción atómica para análisis de calcio.

El método de análisis de calcio fue validado siguiendo una metodología de trabajo, en este lugar se examinaron diversos aspectos de rendimiento tales como: atipicidad, normalidad, consistencia, precisión, linealidad, sensibilidad, límite de detección, límite de cuantificación, veracidad, especificidad y homogeneidad de varianzas. La validación del método se realizó mediante 2 ensayos químicos. El primer ensayo se realizó por 3 analistas diferentes, cada analista realizó 20 repeticiones por un patrón estándar internacional con 21.4% de calcio. El segundo ensayo se realizó con 3 materiales de referencia certificados de diferentes leyes de calcio: ley baja, ley media y ley alta. Además de ello se contrastó la validez de resultados con las diferentes herramientas estadísticas mediante el software Minitab y Excel. Se demostró que el método cumple con los requisitos de aceptabilidad para entregar resultados confiables. Se concluye que el método es consistente, preciso, veraz, límite de detección = 4.506 ppm, límite de cuantificación = 6.088 ppm, tienen una distribución normal.

***Palabras clave:*** Calcio, muestras geoquímicas, absorción atómica, validación.

## Abstract

This report is to show the activities carried out during my stay of 3 years in the ALS Perú SA laboratory, Las Bambas headquarters in the Atomic Absorption area.

It includes the theoretical principles in the study of analysis instruments, description of each activity carried out such as: total chemical attack with four acids, reading by leco CS230 carbon and sulfur analyzer, reading of geochemical samples by Atomic Absorption, verification of operability of the AAS instrumental equipment (Optimization with Copper 5 ppm), the conditioning of calibration curves and the validation of the atomic absorption spectroscopy analysis method for calcium analysis.

The calcium analysis method was validated following a working methodology, in this place various aspects of performance were examined such as: atypicality, normality, consistency, precision, linearity, sensitivity, limit of detection, limit of quantification, veracity, specificity and homogeneity of variances. The validation of the method was carried out through 2 chemical tests. The first test was carried out by 3 different analysts, each analyst performed 20 repetitions using an international standard pattern with 21.4% calcium. The second test was carried out with 3 certified reference materials of different calcium grades: low grade, medium grade and high grade. In addition, the validity of results was compared with the different statistical tools using Minitab and Excel software. It was demonstrated that the method meets the acceptability requirements to deliver reliable results. It is concluded that the method is consistent, precise, truthful, detection limit = 4,506 ppm, quantification limit = 6,088 ppm, they have a normal distribution.

**Keywords:** Calcium, geochemical samples, atomic absorption, validation.

## Índice general

Resumen.....	iv
Abstract.....	v
Índice general.....	vi
Índice de tablas .....	ix
Índice de figuras.....	x
Índice de acrónimos .....	xii
<b>CAPITULO I: GENERALIDADES .....</b>	<b>13</b>
1.1    Introducción .....	13
1.2    Descripción de la empresa .....	14
1.2.1    Ubicación Geográfica .....	14
1.2.2    Vías de acceso.....	16
1.2.3    Razón social.....	16
1.2.4    Visión.....	17
1.2.5    Misión .....	17
1.2.6    Política de Calidad de la Empresa .....	17
1.2.7    Organigrama .....	18
1.2.8    Resumen de actividades de la empresa.....	18
1.3    Descripción del puesto de trabajo.....	21
1.4    Problema .....	23
1.5    Objetivos.....	24
1.5.1    Objetivo general.....	24
1.5.2    Objetivos específicos .....	24

1.6	Justificación .....	24
CAPITULO II: MARCO TEÓRICO .....		25
2.1	Marco teórico conceptual.....	25
2.1.1	Métodos analíticos .....	25
2.1.2	Espectroscopia de Absorción Atómica .....	26
2.1.3	Espectrofotómetro de absorción atómica.....	29
2.1.4	Descripción del equipo espectrofotómetro y sus mandos de control.....	37
2.1.5	Análisis cuantitativo.....	39
2.1.6	Calibración de métodos analíticos .....	40
2.1.7	ISO/IEC 17025: Validación de métodos de ensayo.....	42
2.1.8	Parámetros de validación .....	42
CAPITULO III: DESARROLLO .....		53
3.1	Descripción de las actividades realizadas .....	53
3.1.1	Ataque químico total con cuatro ácidos.....	54
3.1.2	Lectura por analizador de carbono y azufre leco CS230 .....	56
3.1.3	Lectura de muestras geoquímicas por Absorción Atómica .....	57
3.1.4	Verificación de la operatividad de los equipos instrumentales AAS - Optimización con Cobre 5 ppm .....	59
3.1.5	Procedimiento para la preparación de curvas de calibración.....	60
3.1.6	Validación del método de análisis por espectroscopia de absorción atómica para análisis de calcio .....	63
CAPITULO IV: RESULTADOS .....		67
4.1	Determinación de la validez.....	67

4.1.1	Determinación de valores atípicos .....	68
4.1.2	Prueba de probabilidad .....	69
4.1.3	Determinación de la consistencia.....	70
4.1.4	Determinación de la precisión .....	70
4.1.5	Determinación de la linealidad .....	76
4.1.6	Determinación de la sensibilidad.....	78
4.1.7	Determinación del límite de detección y cuantificación.....	79
4.1.8	Determinación de la veracidad.....	80
4.1.9	Determinación de la especificidad .....	80
4.1.10	Determinación de la homogeneidad de varianzas.....	81
4.2	Resumen final de la validación del método .....	82
	Conclusiones .....	84
	Recomendaciones .....	86
	Experiencia personal profesional adquirida.....	87
	Bibliografía .....	88
	Anexos .....	92

## Índice de tablas

<b>Tabla 1</b> Combinación de combustible y oxidante para alcanzar las temperaturas.....	33
<b>Tabla 2</b> Criterio de decisión para la verificación de normalidad de datos.....	43
<b>Tabla 3</b> Curva de calibración para determinar Molibdeno por absorción atómica.....	61
<b>Tabla 4</b> Absorbancias de la curva de calibración para determinar Molibdeno.....	62
<b>Tabla 5</b> Condiciones Estándar en Absorción Atómica.....	65
<b>Tabla 6</b> Parámetros de trabajo.....	66
<b>Tabla 7</b> Valores nominales de los MRC's que se usarán en la validación.....	66
<b>Tabla 8</b> Reporte de resultados absorción atómica para el calcio (Ca %).....	67
<b>Tabla 9</b> Resultados estadísticos.....	68
<b>Tabla 10</b> Valores de Mandel h y k.....	70
<b>Tabla 11</b> Datos empleados para la determinación de las desviaciones de repetibilidad y reproducibilidad.....	71
<b>Tabla 12</b> Valores hallados para $(n_{ij})^2$ .....	73
<b>Tabla 13</b> Valores hallados para $y_{ij}$ , $S_{rj}$ , $S_{rj}^2$ .....	73
<b>Tabla 14</b> Valores hallados para $n_{ij}(y_{ij})^2$ y $(n_{ij}-1)*S_{rj}^2$ .....	74
<b>Tabla 15</b> Valores hallados para $T_1, T_2, T_3, T_4$ y $T_5$ .....	74
<b>Tabla 16</b> Valores hallados para $S^2_r, S^2_L, S^2_R$ y $S_r, S_L, S_R$ .....	75
<b>Tabla 17</b> Valores hallados para $RSD_{(r \text{ o } R)}$ , $RSD_{\text{Horwitz}}$ y $HO_{(r \text{ o } R)}$ .....	75
<b>Tabla 18</b> Datos de respuesta instrumental para determinar el rango lineal.....	76
<b>Tabla 19</b> Datos de las lecturas de los puntos para la determinación de LD y LC.....	79
<b>Tabla 20</b> Valores hallados para P value.....	80
<b>Tabla 21</b> Resultados obtenidos durante la validación de la metodología analítica.....	83

## Índice de figuras

<b>Figura 1</b> <i>Logo de la empresa ALS PERU S.A.</i> .....	14
<b>Figura 2</b> <i>Ubicación Geográfica de Las Bambas</i> .....	15
<b>Figura 3</b> <i>Organigrama Jerárquico de la empresa ALS PERU Sede las Bambas</i> .....	18
<b>Figura 4</b> <i>Diagrama de bloques de las actividades de la empresa</i> .....	19
<b>Figura 5</b> <i>Resumen Cronológico</i> .....	22
<b>Figura 6</b> <i>Métodos analíticos para el análisis químico</i> .....	25
<b>Figura 7</b> <i>Absorción de la potencia radiante incidente</i> .....	27
<b>Figura 8</b> <i>Proceso de absorción atómica</i> .....	28
<b>Figura 9</b> <i>Comparación de absorbancia vs concentración</i> .....	28
<b>Figura 10</b> <i>Desviación de ley de Lambert - Beer</i> .....	29
<b>Figura 11</b> <i>Partes de un equipo de absorción atómica</i> .....	29
<b>Figura 12</b> <i>Lámpara de cátodo hueco</i> .....	30
<b>Figura 13</b> <i>Sistema de atomización</i> .....	31
<b>Figura 14</b> <i>Componentes de un atomizador de llama</i> .....	31
<b>Figura 15</b> <i>a) Esfera de impacto b) Spoiler</i> .....	32
<b>Figura 16</b> <i>Quemador</i> .....	33
<b>Figura 17</b> <i>Tipos de llama para Espectroscopia de Absorción Atómica</i> .....	34
<b>Figura 18</b> <i>Curva de calibración en absorción atómica</i> .....	41
<b>Figura 19</b> <i>Método de adiciones de estándar</i> .....	41
<b>Figura 20</b> <i>Tabla de valores</i> .....	48
<b>Figura 21</b> <i>Rango lineal</i> .....	50
<b>Figura 22</b> <i>Preparación de curvas de calibración</i> .....	61

<b>Figura 23</b> <i>Curva de calibración para la determinación de Molibdeno</i> .....	62
<b>Figura 24</b> <i>Prueba de valores atípicos –Prueba de Grubbs</i> .....	68
<b>Figura 25</b> <i>Prueba de valores atípicos - Gráfica de cajas</i> .....	69
<b>Figura 26</b> <i>Prueba de probabilidad</i> .....	69
<b>Figura 27</b> <i>Prueba de valores atípicos - Gráfica de cajas</i> .....	72
<b>Figura 28</b> <i>Prueba de Probabilidad</i> .....	72
<b>Figura 29</b> <i>Prueba de valores atípicos - Gráfica de cajas</i> .....	76
<b>Figura 30</b> <i>Prueba de probabilidad</i> .....	77
<b>Figura 31</b> <i>Curva de calibración para la determinación de la linealidad</i> .....	77
<b>Figura 32</b> <i>Análisis de regresión</i> .....	78
<b>Figura 33</b> <i>Limites superior e inferior</i> .....	78
<b>Figura 34</b> <i>Curva de concentración vs desviaciones estándar para determinar el LD y LC</i> .....	79
<b>Figura 35</b> <i>Prueba de especificidad, t-student</i> .....	81
<b>Figura 36</b> <i>Prueba igualdad de varianzas -ANOVA</i> .....	81
<b>Figura 37</b> <i>Prueba igualdad de varianzas</i> .....	82

## Índice de acrónimos

AAS: Absorción Atómica

EPP: Equipo de Protección Personal

EAA: Espectroscopia de absorción atómica

GEMS: Geotechnical Engineering Modelling Software

HDS: Hoja de Datos de Seguridad

IEC: Comisión Electrotécnica Internacional.

ISO: Organización Internacional de Normalización

LCH: Lámpara de cátodo hueco

LD: Lámpara de deuterio

LOD: Límite de detección

LOQ: Límite de cuantificación

MRC: Muestra de referencia certificada

MMG: Minerals and Metals Group

NTP: Norma Técnica Peruana

UV: Ultravioleta

## **CAPITULO I: GENERALIDADES**

### **1.1 Introducción**

Hoy por hoy, la industria minera requiere respuestas rápidas y de calidad en cada uno de sus procesos, siguiendo procedimientos y metodologías validadas. En el caso de laboratorios de ensayos químicos la automatización implica realizar análisis químicos utilizando equipos de última tecnología, personal altamente calificado, métodos estandarizados y contar con la infraestructura adecuada. En la empresa todas las actividades son de vital importancia y de total cuidado para garantizar la calidad de los resultados. La actividad principal es el análisis químico instrumental, para ello se hace el manejo del equipo de Absorción Atómica.

Los laboratorios de ensayo y calibración siguen 2 tipos de normas: la ISO 9001:2015 y la ISO/IEC 17025:2017. La norma inicial se fundamenta en el esquema de procedimiento (responsabilidad de la dirección, administración de materiales, técnicas de transformación, análisis y mejora continua). La segunda norma, se basa en la capacidad técnica de los laboratorios para realizar análisis, con la finalidad de brindar resultados de calidad.

## 1.2 Descripción de la empresa

ALS PERU S.A es una empresa constituida que cuenta con operaciones en Perú, su principal función es prestar servicios de ensayos técnicos y análisis químicos.

La compañía ALS PERÚ S.A, con sede principal en la Provincia Constitucional del Callao fue fundada el 01 de junio de 1994. Actualmente la empresa ALS PERÚ S.A proporciona servicios a la empresa minera Las Bambas, realizando ensayos de evaluación de muestras geoquímicas. En la figura 1 se tiene el logo de la empresa ALS PERU S.A.

### Figura 1

*Logo de la empresa ALS PERU S.A.*



*Nota:* Adaptado de ALS GLOBAL [Fotografía], 2024, (<https://www.alsglobal.com/en/>).

### 1.2.1 Ubicación Geográfica

ALS PERU S.A. tiene su sede principal en el distrito y provincia Constitucional del Callao - Perú., siendo ésta su domicilio legal y fiscal, adicionalmente cuenta con un laboratorio analítico en la entidad Minera las Bambas.

El yacimiento cuprífero de Las Bambas está ubicado a 565 km de la ciudad de Lima, 300 km de la ciudad de Arequipa y a 75 km de la ciudad de Cusco, en la sierra sur del Perú, en los distritos de Challhuahuacho, Tambobamba y Coyllurqui, provincia de Cotabambas y el distrito de Progreso, provincia de Grau, en el departamento de Apurímac, entre los 3700 y 4650 m.s.n.m; la transnacional MMG opera en el yacimiento a tajo abierto.

Las Bambas se conforma por un conjunto de concesiones mineras pertenecientes a Activos mineros S.A.C. (anteriormente conocida como Centromin Perú), las cuales abarcan un área total de 1800 unidades de extensión.

- Ferrobamba 400 ha
- Chalcobamba 600 ha
- Sulfobamba 400 ha
- Charcas 400 ha
- Ubicación Geográfica: Esta dada por las siguientes coordenadas.
- 14°5'56.48 Latitud Sur
- 72°19'11.21 Latitud Oeste

## Figura 2

### *Ubicación Geográfica de Las Bambas*



*Nota:* Adaptado de *Mapa de Comunidades* [Fotografía], 2023, Minerals and Metals Group

(<https://images.app.goo.gl/UJZmwdNhLwm7ikCh8> ).

### **1.2.2 Vías de acceso**

A la Compañía Minera MMG Las Bambas se puede acceder por las siguientes vías de comunicación:

**Vía Aérea:** Por cualquier aerolínea de:

Lima - Cusco: con un plazo de 45 min.

Lima - Arequipa: con un plazo de 50 min.

Como última alternativa por helicóptero privado Cusco – Campamento Pionero Las Bambas, con una duración de 40 min.

**Vía Terrestre:** Podemos Ingresar por:

**Cusco - Challhuahuacho:** Se puede acceder en unidades de atención de minivan y autos, siguiendo la ruta de Cusco - Yaurisque (Carretera asfaltada); Yaurisque – Pacarectambo – Ccoyabamba – Ccapacmarca – Sayhua – Pitiq – Mara – Pisacasa – Congota – Challhuahuacho – Campamento Antahuasi. Con una duración de 6 a 7 horas de viaje.

**Arequipa – Challhuahuacho:** Se puede acceder en unidades de atención inter-provincial, minivan, siguiendo la ruta de Arequipa - Espinar – Velille - Santo Tomas – Haquira – Challhuahuacho - Campamento Antahuasi, con una duración de viaje de 11:00 - 12:00 horas.

### **1.2.3 Razón social**

A continuación, se detalla los datos principales de la compañía:

- **Razón social:** ALS PERU S.A.
- **Nombre comercial:** ALS LABORATORY GROUP
- **RUC:** 20220964869
- **Domicilio Fiscal:** Calle 1 Lt. 1-A Mz. D, Urb. Industrial Bocanegra, Distrito y provincia Constitucional del Callao - Perú.

- **Tipo de empresa:** Sociedad Anónima
- **Fecha de inicio de actividades:** 01/06/1994
- **Actividad Comercial:** Ensayos y Análisis Técnicos

#### ***1.2.4 Visión***

Brindar servicios de análisis químico y ensayos de laboratorio que faciliten a los clientes (compañías mineras y de exploración) a la toma de decisiones importantes.

#### ***1.2.5 Misión***

Lograr un aumento constante en las ganancias anuales mediante la provisión de servicios de laboratorio integrales que se destaquen en el mercado por su mayor confiabilidad, consistencia y diversidad, ofreciendo precios competitivos y plazos de entrega razonables.

#### ***1.2.6 Política de Calidad de la Empresa***

Es normativa de ALS, ser una autoridad **independiente** e **imparcial** en el proceso de evaluación, cualquier sesgo particular de las pruebas se considerará una **interferencia**

**inaceptable**. El compromiso de ALS sobre la gestión de la calidad se manifiesta de acuerdo a:

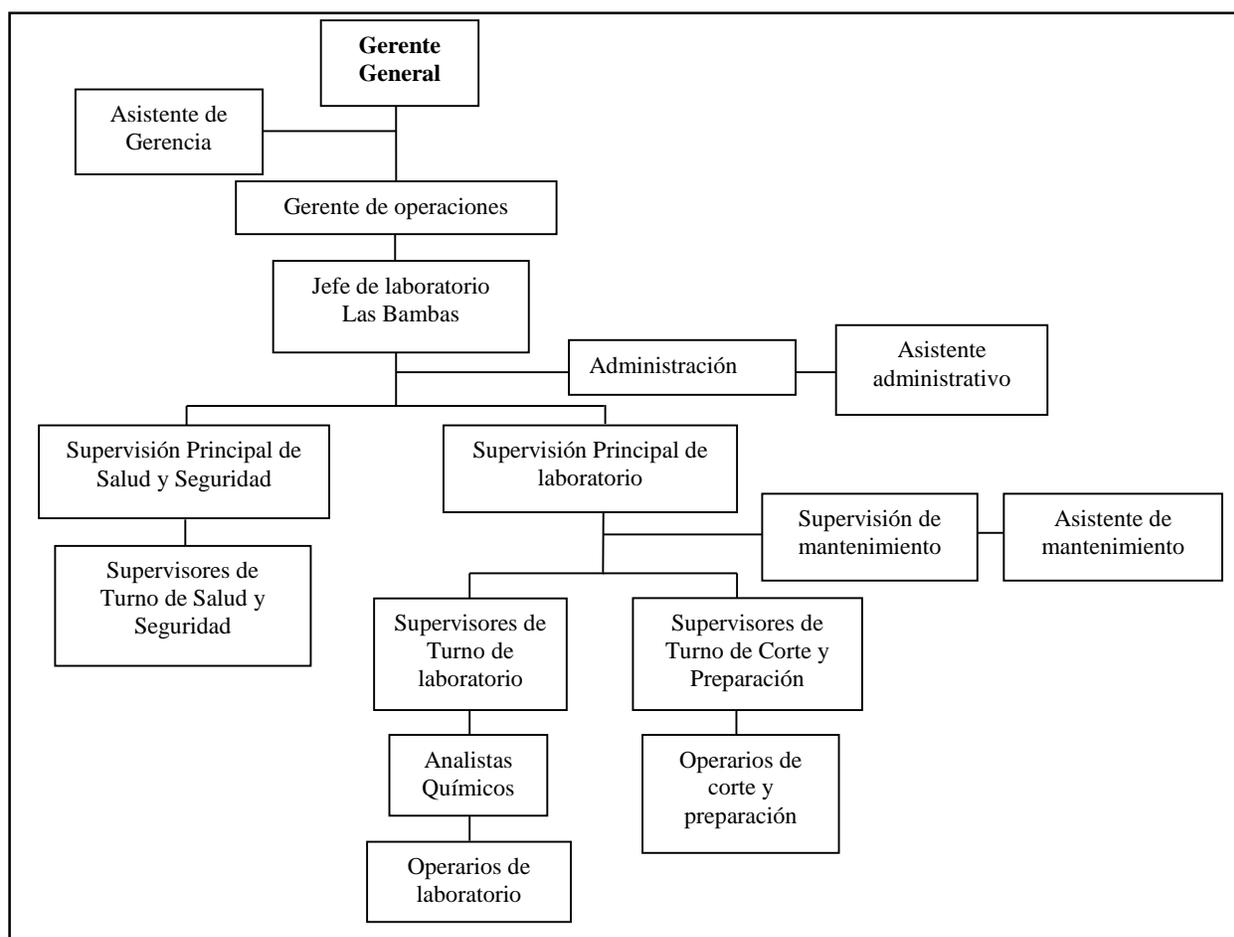
- Brindando servicios de calidad a su clientela que alcanzan o superan sus expectativas.
- Sosteniendo elevados principios de conducta competitiva y de laboratorio.
- Perseguimos de manera constante la mejora de nuestros procedimientos actuales para lograr mayor eficiencia y efectividad.
- Siguiendo las indicaciones sobre gestión de calidad y operaciones de laboratorio contenidas en las pautas internacionales ISO 9001 – “Sistemas de Gestión de la Calidad – Requisitos” e ISO 17025 – Requisitos Generales para la Competencia de Laboratorios de Ensayo y Calibración”.

### 1.2.7 Organigrama

En la figura 3 se observa el organigrama jerárquico de la empresa ALS PERU S.A. sede Las Bambas.

**Figura 3**

*Organigrama Jerárquico de la empresa ALS PERU Sede las Bambas*



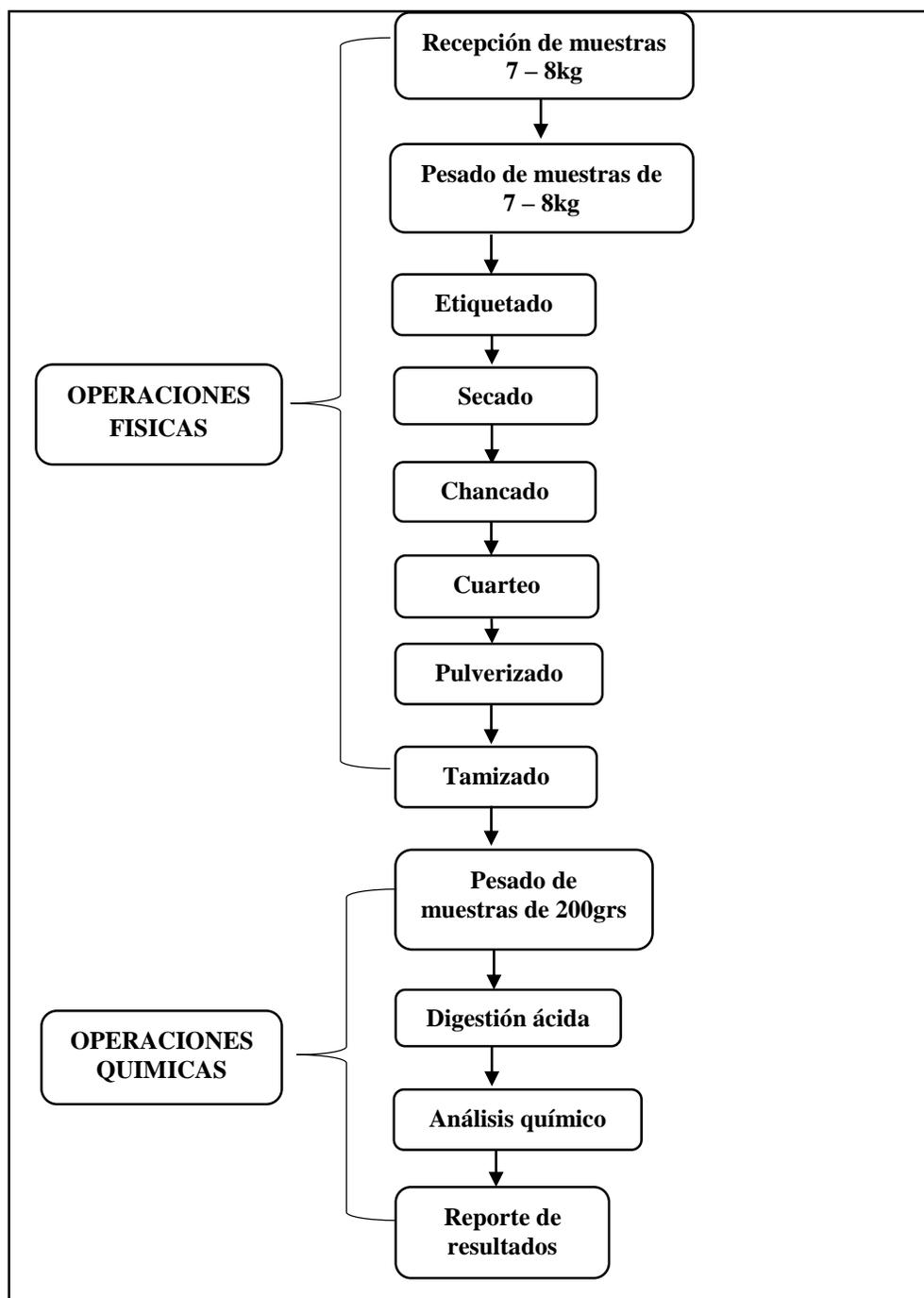
*Nota:* En la figura 3 se muestra el organigrama de la empresa ALS Peru S.A, actualizado hasta el mes octubre del año 2023.

### 1.2.8 Resumen de actividades de la empresa

ALS PERU en la sede de las Bambas realiza ensayos y análisis de muestras geoquímicas por vía instrumental.

**Figura 4**

*Diagrama de bloques de las actividades de la empresa*



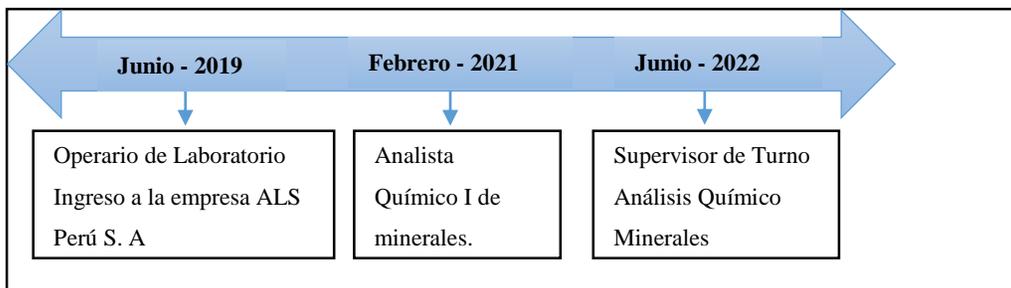
*Nota:* En la figura 4 se muestra el diagrama de bloques de las actividades de la empresa.

- **Recepción de muestras:** las muestras provenientes de geología son dejadas en la recepción del área de Preparación de Muestras, con un peso de 7 a 8 kg.  
Posteriormente las muestras son colocadas en bandejas y llevadas al horno, con su código respectivo.
- **Etiquetado:** se realiza mediante el sistema GEMS. Las etiquetas contienen la descripción de la muestra, número de orden de trabajo, código del cliente, número de muestras, cantidad total de muestras y código de barras.
- **Secado de muestra:** toda muestra debe de ser secada para evitar que el elemento se adhiera a la maquinaria de chancado y pulverizado. Las muestras con altas concentraciones de minerales sulfurados no se deben de secar a temperaturas mayores a 110°C porque puede provocar que las muestras se incendien.
- **Chancado de muestras:** las muestras deben de ser chancadas antes de realizar cualquier sub división. La finalidad del chancado de muestras es reducir el tamaño de muestra a una granulometría de 2mm (>70%).
- **Cuarteo de muestra:** la finalidad del cuarteo de muestras es asegurarse que la muestra sea dividida en 2 o más fracciones de idéntica composición.  
Para esta etapa se utiliza el cuarteador de rifle. Es relevante que la muestra caiga sobre la longitud del cuarteador, para ello la bandeja que contiene la muestra debe de tener el mismo tamaño que el cuarteador y deben de ser distribuidas igualmente en la bandeja antes de cuartear.
- **Pulverizado de muestras:** el objetivo es producir muestras con un tamaño de partículas muy finas para los análisis químicos. Las ollas son limpiadas entre muestra y muestra con brocha y aire comprimido.

- **Tamizado:** el objetivo es separar muestras en varias fracciones usando una malla de 150 para fracciones de 106  $\mu\text{m}$ .
- **Pesado de muestras:** las muestras llegan al área de análisis químico del área de preparación en sobres de papel kraft con un peso de 200 grs aprox.
- **Digestión ácida:** Para el proceso de acidificación de muestras se utilizan frascos de laboratorio apropiados. Los bloques de digestión son adecuados para el procesamiento en serie de muestras, estos bloques digieren 40 muestras.  
  
En la digestión de muestras se utilizan ácidos fuertes como el ácido fluorhídrico (HF), ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), ácido clorhídrico (HCl) y ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ ).
- **Análisis químico:** Se utiliza el espectrofotómetro de absorción atómica Varian 240. Las muestras llegan al área de Absorción Atómica en estado líquido, previa digestión y trasvase.  
  
Para cada elemento se elabora una curva de calibración, lo cual es verificado con patrones certificados. Se leen 9 elementos: plata, plomo, hierro, molibdeno, zinc, calcio, magnesio, cobre total y cobre soluble.
- **Reporte de resultados:** se utiliza el sistema WEBVIEW, donde se emite un certificado de análisis al cliente.

### 1.3 Descripción del puesto de trabajo

La trayectoria profesional inicio el 29 de junio del 2019, fecha en la que firmo contrato laboral con la empresa contratista ALS Perú S.A, en el puesto de Operario de Laboratorio por un periodo de 1 año y 7 meses. En febrero del 2021 ocupo el cargo de Analista Químico de minerales por un periodo de 1 año y 4 meses. En junio del 2022 asumo el cargo de Supervisor de Turno Análisis Químico Minerales bajo la modalidad de servicio específico.

**Figura 5***Resumen Cronológico*

Las funciones desarrolladas son las siguientes:

- Realizar las lecturas de muestras en AAS, ICP-OES e ICP-MS.
- Revisar y verificar la operatividad de los equipos instrumentales AAS y Analizador de Azufre y Carbono a mi cargo.
- Organizar, planificar y distribuir la jornada laboral.
- Cumplir con los tiempos de entrega de resultados establecidos.
- Distribuir y supervisar el análisis químico de las muestras, verificando el cumplimiento de los procedimientos, instrucciones, normas, reglamentos y políticas establecidas a fin de mantener el tiempo de respuesta ofrecido.
- Garantizar el cumplimiento del sistema de calidad del laboratorio.
- Capacitar al personal bajo mi cargo en las tareas específicas del laboratorio.
- Revisar y verificar la operatividad de los equipos, así como la optimización de los mismos.
- Cumplir con la seguridad, calidad, productividad y puntualidad en cada tarea, de acuerdo a las normativas vigentes.

## 1.4 Problema

La minería polimetálica tiene operaciones de exploración y procesamiento, estas operaciones requieren conocer las propiedades químicas de los lotes de mineral que impactarán positiva o negativamente en el valor del producto. Para ello se realizan los análisis químicos de Au, Pb, Zn, Cu, Ag, Mo y Fe presentes en una muestra de mineral.

Los laboratorios encargados de analizar las muestras de minerales de tajo brindan datos mineralógicos para la toma de decisiones y aprovechamiento de minerales. Utilizan las técnicas de difracción de rayos X, microscopía óptica-electrónica y absorción atómica, debido a que estas técnicas otorgan confiabilidad y soporte para determinar cualitativa y cuantitativamente las fases minerales que ocasionan problemas en el procesamiento de minerales.

La principal limitación que tiene el laboratorio es en la validación de los nuevos métodos de análisis.

En el informe se detallará la validación de un nuevo método de análisis de Calcio. Validar un método implica verificar que dicho método cumple con ciertos criterios específicos que varían según su aplicación particular. Es necesario establecer las propiedades de rendimiento y las restricciones del método, así como identificar las influencias que pueden afectar dichas propiedades. En el campo de la quimiometría, estas propiedades de rendimiento se conocen como características de desempeño (Gonzales Baca, 2017). Se debe validar un nuevo método bajo un sistema de Gestión de Calidad basado en la NTP ISO/IEC 17025:2017 con base en la Norma Internacional ISO 9001:2015.

## **1.5 Objetivos**

### ***1.5.1 Objetivo general***

Validar una metodología analítica para el análisis de calcio por absorción atómica en el laboratorio ALS PERU S.A. sede Las Bambas.

### ***1.5.2 Objetivos específicos***

1. Disponer los parámetros de validación de determinación de calcio a condiciones reales del laboratorio.
2. Evaluar los resultados obtenidos de la metodología, mediante la estadística.
3. Aplicar el método en el laboratorio.

## **1.6 Justificación**

Existen muchas metodologías analíticas para analizar el Calcio, sin embargo, cada laboratorio cuenta con sus propias metodologías analíticas según el tipo de mineral y concentración de metales, debido a ello se requiere validar un propio método para tener la confiabilidad de sus resultados.

## CAPITULO II: MARCO TEÓRICO

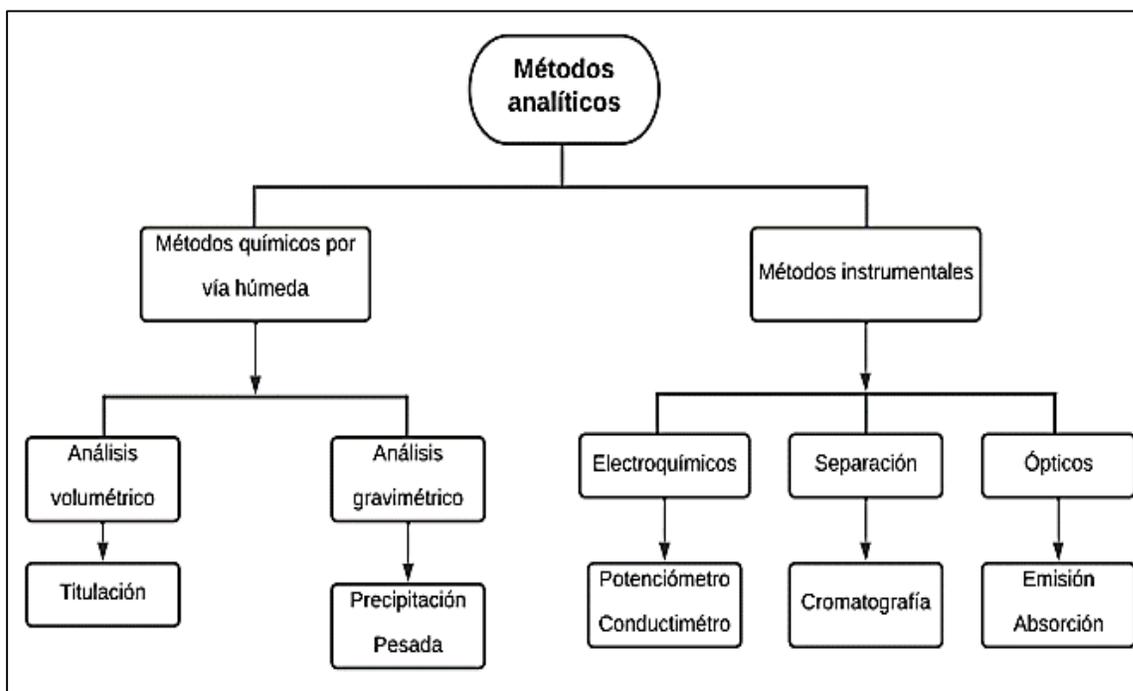
### 2.1 Marco teórico conceptual

#### 2.1.1 Métodos analíticos

En la figura 6 se observa las técnicas más importantes para el estudio químico de minerales y metales.

**Figura 6**

*Métodos analíticos para el análisis químico*



*Nota:* Adaptado de *Monografías* [Fotografía], 2023, Análisis instrumental

(<https://www.monografias.com/trabajos102/analisis-instrumental/analisis-instrumental>).

#### a) Métodos químicos por vía húmeda

- **Análisis volumétrico:** conocido como método de análisis cuantitativo donde la medición de la masa se realiza por medio de la medición de los volúmenes.

- **Análisis gravimétrico:** este método implica la precipitación de un sólido, la filtración, el secado y el pesado de una sustancia estable de composición química estable. (Ramos et al., 2021).

#### **b) Métodos instrumentales**

Los métodos instrumentales proporcionan alta precisión, se precisa de una calibración, contra patrones. Estas técnicas permiten la separación, la identificación y la cuantificación de diversos componentes químicos aplicados en distintas especies (inorgánicas, orgánicas, etc).

El dispositivo transforma las señales físicas o químicas del componente en información legible y comprensible para los seres humanos. Para obtener esta información, es necesario aplicar energía electromagnética al analito y así estimularlo.

Elementos de un instrumento: fuente de señales, sensor de entrada o detector, unidad de procesamiento de señales, transductor de salida o dispositivo de visualización.

#### **2.1.2 Espectroscopia de Absorción Atómica**

Es un procedimiento basado en medir la luz succionada en función de la longitud de onda. Otorga documentación cualitativa y cuantitativa sobre la muestra. El método consiste en colocar una muestra en una solución que se absorbe a través de un capilar, y esta muestra se dirige a un atomizador donde se descompone para producir un aerosol o pequeñas gotas que se dirigen a una llama a temperaturas muy altas, allí se forman los átomos. Los átomos perciben cualitativamente la radiación producida de la lámpara.

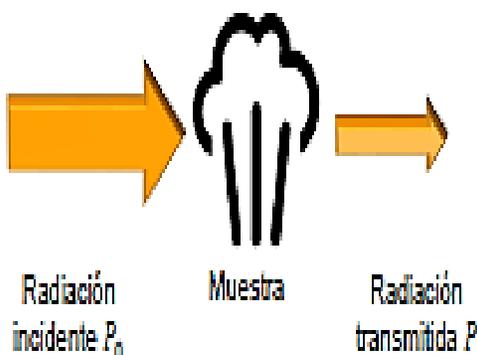
Los átomos cuya diferencia de nivel de energía son de la energía del fotón incidente absorben selectivamente la radiación. El número de fotones succionados se rige por la ley de Beer, que establece que estas pérdidas de energía radiactiva están relacionadas con la

intensificación de las especies absorbentes y el espesor de la celda o recipiente que tiene los átomos absorbentes (Sarmiento et al., 2021).

La Figura 7 muestra la absorción de energía de la radiación que acontece. Si la fuente de radiación tiene la longitud de onda correcta, se puede absorber y atenuar el haz.

### Figura 7

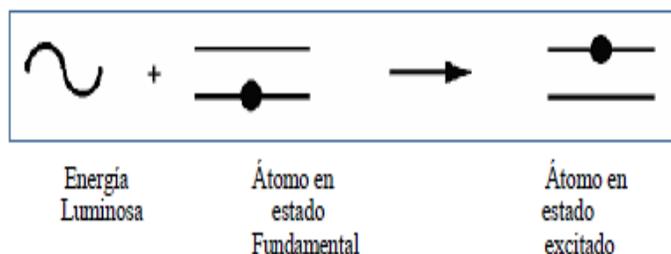
*Absorción de la potencia radiante incidente*



*Nota:* Adaptado de *Espectroscopia de absorción atómica*, de Luisa Hernandez , 2018.

#### a) Principios básicos de la espectroscopia de absorción atómica.

- Todos los átomos absorben luz.
- La longitud de onda de la radiación que es succionada, es detallada para cada componente.
- La cifra de luz succionada es proporcional a la concentración de los átomos absorbiendo en el trayecto óptico.
- Cuando la molécula succiona un fotón, la energía incrementa, es decir, la molécula pasa de un estado basal a un estado excitado, así como se tiene en la figura 8. Si la molécula da un fotón, su energía reduce, es decir pasa de un estado excitado a un estado basal o fundamental.

**Figura 8***Proceso de absorción atómica*

*Nota:* Adaptado de *Espectroscopia de absorción atómica*, de Luisa Hernandez, 2018.

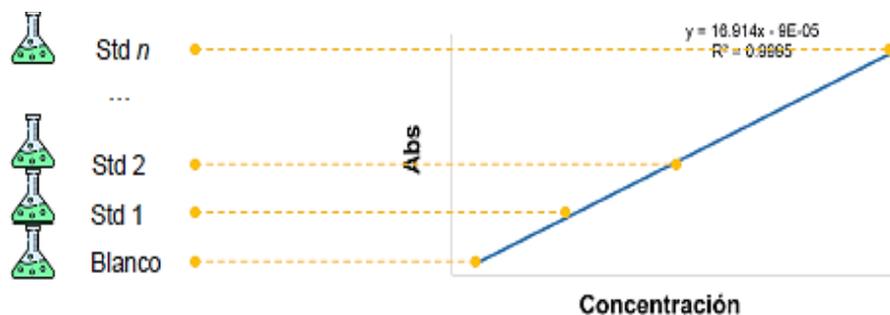
### b) Leyes de la espectroscopia de absorción atómica

Ley de Lambert – Beer: la ecuación 1 se denomina ley de Lambert – Beer. La porción de especie absorbente actual en la muestra determina la succión de la luz a una longitud de onda específica al atravesarla (Wikipedia, 2022).

$$A = \epsilon bc \quad (1)$$

Donde A es la absorbancia adimensional, c es la concentración de la muestra mol/lit, b es la longitud del trayecto óptico,  $\epsilon$  es la absortividad molar  $M^{-1}$

La absorbancia se puede medir para obtener la concentración del analito mediante una curva de ajuste, así como se tiene en la figura 9.

**Figura 9***Comparación de absorbancia vs concentración*

*Nota:* Adaptado de *Espectroscopia de absorción atómica*, de Luisa Hernandez, (2018).

La validez de la ley disminuye para leyes muy altas. La conexión de la concentración y la succión de luz establecida por esta ley se fundamenta en la utilización de la espectroscopia como método para la identificación de sustancias, así como se tiene en la figura 10.

**Figura 10**

*Desviación de ley de Lambert - Beer*



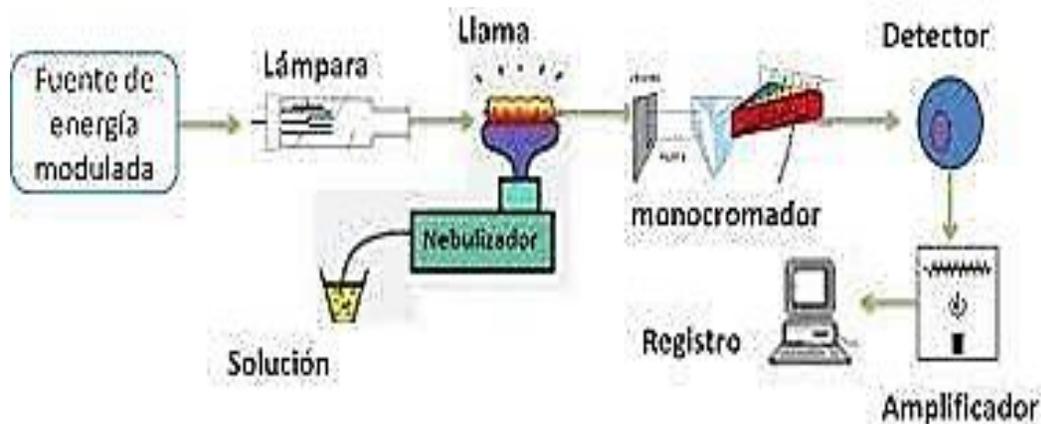
*Nota:* Adaptado de *Espectroscopia de absorción atómica*, de Luisa Hernandez, 2018.

### 2.1.3 Espectrofotómetro de absorción atómica

El instrumento que se aplica para el procedimiento de espectroscopia de succión atómica es el espectrofotómetro de succión atómica. El equipo determina la concentración de analitos presentes en una muestra en solución.

**Figura 11**

*Partes de un equipo de absorción atómica*



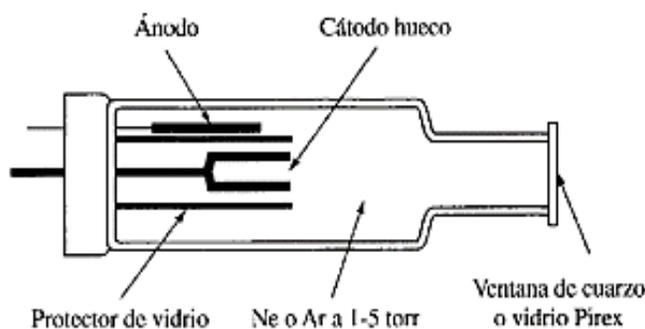
*Nota:* Adaptado de *Implementación y estandarización del método para la determinación de arsénico en muestras de aguas en influencia minera por espectroscopia de absorción atómica generador de hidruros*, de Annie Arango, (2020).

### a) Componentes de un espectrofotómetro de absorción atómica

**Fuente de radiación:** produce una línea particular para llevar a cabo el proceso de cambio en los átomos del elemento a examinar, por ejemplo, una lámpara de cátodo hueco. En la lámpara se estimulan los átomos del elemento y esto provoca la emisión de una radiación que es absorbida por el analito. La lámpara de cátodo hueco está compuesta por un cilindro de vidrio con una abertura de cuarzo, de donde se emite la radiación. En el interior se encuentra un ánodo hecho con un hilo de wolframio de 1mm de calibre construido con un elemento igual al elemento que se va a estudiar. Este cilindro contiene argón o neón una tensión de 1 a 5 torr. En la figura 12 se observa una lámpara de cátodo hueco.

### Figura 12

*Lámpara de cátodo hueco*



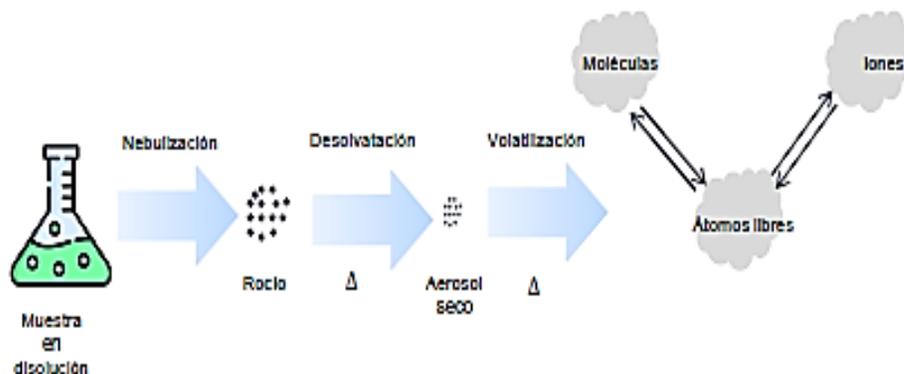
*Nota:* Adaptado de *Puesta en marcha de un equipo de absorción atómica con cámara de grafito para la determinación de V y Ni en productos derivados del petróleo*, de Itxaso García, (2018).

**Atomizador:** proporciona átomos en estado basal o fundamental. La muestra debe ser atomizada para convertirse en átomos e iones. El procedimiento de atomización se percibe en la

figura 13. Solamente los átomos en estado basal succionan la radiación, por ello, es indispensable proveer energía de forma pronta, en medida adecuada para disociar la muestra.

### Figura 13

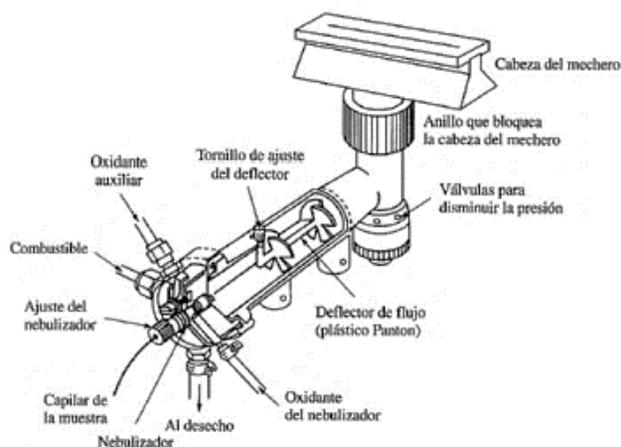
*Sistema de atomización*



*Nota:* Adaptado de *Puesta en marcha de un equipo de absorción atómica con cámara de grafito para la determinación de V y Ni en productos derivados del petróleo*, de Itxaso García, (2018).

### Figura 14

*Componentes de un atomizador de llama*



*Nota:* Adaptado de *Puesta en marcha de un equipo de absorción atómica con cámara de grafito para la determinación de V y Ni en productos derivados del petróleo* por Itxaso García, (2018).

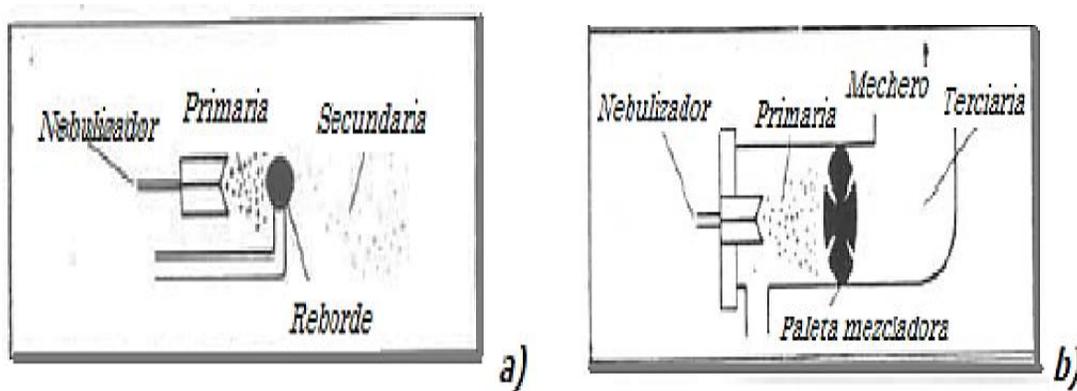
**Capilar:** un dispositivo que absorbe la muestra líquida.

**Nebulizador:** permite formar minúsculas gotas para una buena atomización, mediante la aspiración de la muestra líquida por efecto venturi hacia la parte superior. Convierte la disolución en un aerosol a un flujo de 2 a 5 ml/min.

**Cámara de pre mezcla:** facilita la combinación del oxidante y el combustible, incrementa el esparcimiento a través la colisión con una esfera de influencia o spoiler, produce una fina niebla que aumenta hacia la cabeza del mechero, donde se ubicara la atomización.

**Figura 15**

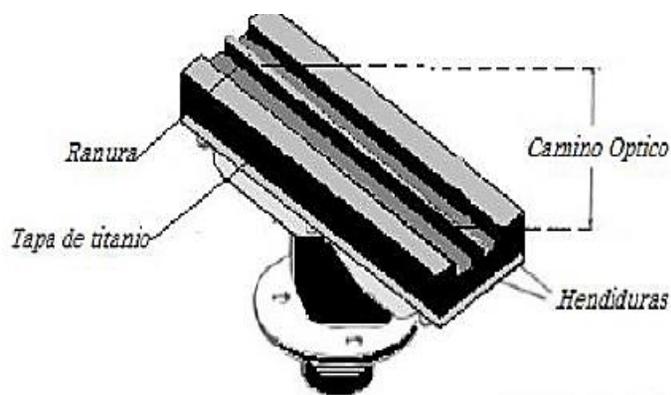
a) Esfera de impacto b) Spoiler



Nota: Adaptado de *Puesta en marcha de un equipo de absorción atómica con cámara de grafito para la determinación de V y Ni en productos derivados del petróleo* por Itxaso García, (2018).

**Cámara de rocío:** saca las gotitas más considerables de la corriente, permite que atraviesen las gotas que son minúsculas de cierto porte.

**Quemador:** se encuentra por encima de la cámara de pre mezcla, aquí se forma la llama. El combustible, el oxidante y la muestra se combinan antes de ser introducidos en la llama, proporciona un camino óptico. Está fabricado en titanio para durabilidad y resistencia con longitud de 5 cm y 10cm.

**Figura 16***Quemador*

*Nota:* Adaptado de *Puesta en marcha de un equipo de absorción atómica con cámara de grafito para la determinación de V y Ni en productos derivados del petróleo* por Itxaso García, (2018).

**La llama:** da la energía suficiente para transformar el analito en átomos libres. Para la llama es muy importante la rapidez de combustión y el caudal combustible/oxidante aplicado.

**Tabla 1**

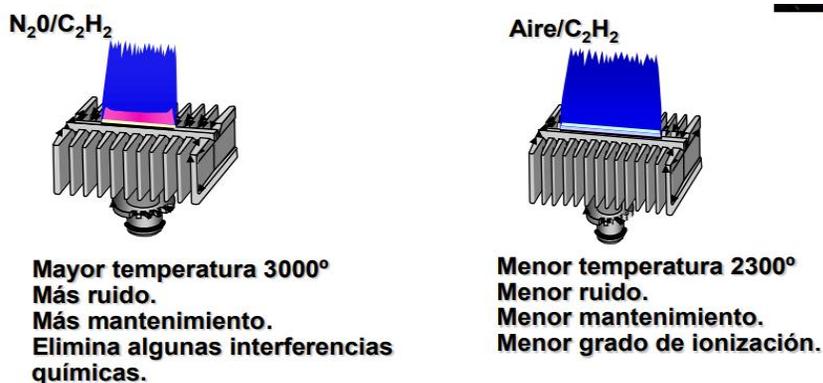
*Combinación de combustible y oxidante para alcanzar las temperaturas*

<b>Combustible</b>	<b>Oxidante</b>	<b>Temperatura °C</b>
Acetileno	Aire	2125 - 2400
Acetileno	Oxigeno	3060 - 3135
Acetileno	Óxido nitroso	2600 - 2800

*Nota:* En la tabla 1 se observa la combinación de combustible y oxidante para alcanzar las temperaturas para realizar la combustión en absorción atómica.

**Figura 17**

*Tipos de llama para Espectroscopia de Absorción Atómica*



Nota: Adaptado de *Soluciones Instrumentales, Trucos y Consejos en Técnicas de Absorción Atómica* por Fernando Tobalina, (2022).

**Sistema óptico:** divide la radiación de longitud de onda del resto de radiaciones y selecciona una banda ceñida de longitudes de onda que llega al detector. Se encuentra entre el atomizador y el detector. Se utiliza la lámpara de deuterio para la corrección del ruido de fondo.

**Sensor o transductor:** debe ser capaz de separar las muestras de potencia de radiación electromagnética en muestras eléctricas.

**Amplificador o sistema electrónico:** aumenta la señal eléctrica emitida, para que luego sea transmitida con circuitos y sistemas electrónicos habituales.

**Sistema de lectura:** la señal de corriente se convierte a una indicación señal que el analista pueda entender, por ejemplo, la absorbancia o transmitancia.

## **b) Sensibilidad**

Una minúscula variación de concentración que se debe introducir a un equipo de AAS para que emita una señal con una intensidad del 1 % de absorción.

Factores que intervienen en la sensibilidad:

- Longitud del mechero
- Anchura del haz de llama
- Temperatura de la llama
- Relación oxidante – combustible
- Caudal de aspiración del nebulizador
- Naturaleza de la llama
- Resolución del monocromador
- Intensidad de corriente de lámpara

### c) Interferencias

Son las influencias presentes en la muestra sobre el elemento que se puede estudiar:

**Interferencia No espectral:** dentro de estas interferencias encontramos las interferencias físicas, por efecto de la matriz, volatilización e ionización.

Las interferencias físicas se refieren a los impactos generados por las características físicas de la muestra en solución, los cuales pueden perturbar algún proceso que ocurren en la llama.

Factores que realizan en las interferencias físicas:

- Aspiración de la muestra
- Nebulización
- Evaporación del disolvente
- Temperatura de la solución

La interferencia del efecto matriz, se produce cuando los elementos de una muestra cambian sus atributos físicos (viscosidad, tensión superficial). Hacer coincidir la matriz de la curva de calibración y la muestra en solución ayuda a eliminar estos efectos.

Las interferencias de volatilización suscitan cuando la volatilización del elemento es deficiente con la asistencia de otro ion. Por ejemplo, la disminución de la intensidad de la absorción de calcio en existencia de fosfato, silicatos o aluminato. Esto se contrarresta añadiendo agentes desionizantes.

**Interferencias espectrales:** son producidas por especies atómicas que no se esté leyendo. Las radiaciones suelen venir de la muestra o de la lámpara. Estas interferencias se eliminan reduciendo el paso de la luz espectral o seleccionando una longitud de onda alternativa. Si la calidez del mechero es insuficiente para desintegrar la muestra, la radiación óptica puede expandirse. Utilizando una fuente de calor más intensa o aplicando la compensación de base se suprime esta consecuencia.

Factores que ocasionan esta interferencia:

- Superposición de líneas de emisión.
- Superposición de líneas de succión procedentes de las sustancias presentes en la llama.
- Superposición de líneas de absorción y emisión.

**d) Corrección de fondo o back round (BG)**

Se emplea para componentes que poseen longitudes de onda inferiores a 300nm, ya que corrige las absorciones moleculares generadas en la llamarada debido a los distintos componentes presentes en la estructura (interferentes de la matriz). (Zapana, 2019).

La compensación de la señal de fondo se fundamenta en el comienzo de registro de la absorción global y la succión no específica, hallando la succión específica analítica a partir de la disparidad entre ambos registros. (Zapana, 2019).

En la compensación de la señal de fondo, es habitual emplear una fuente continua como una lámpara de deuterio o de hidrógeno.

**Lámpara de corrección de deuterio:** Para cuantificar la absorción de fondo, se lleva a cabo la medición utilizando una lámpara de deuterio, cuyas emisiones abarcan un espectro continuo por debajo de los 320 nm. Las fuentes de radiación, como la lámpara de cátodo hueco (LCH) y la de deuterio (LD), se someten a modulación a la misma frecuencia y siguen la misma trayectoria óptica mediante la muestra en el monocromador hasta llegar al sensor.

La parte electrónica del dispositivo discrimina las señales y contrasta la succión de las fuentes, proporcionando una señal correcta en relación con la absorción de fondo (Lopez, 2022).

Es importante asegurar una correcta alineación entre la lámpara de cátodo hueco y la lámpara de deuterio para evitar errores. Es necesario cotejar la intensidad de la lámpara de cátodo hueco con la del deuterio para lograr un equilibrio adecuado.

#### ***2.1.4 Descripción del equipo espectrofotómetro y sus mandos de control***

##### **a) Sistema de obtención de radiaciones características**

El sistema utilizado para generar radiaciones características debe tener la capacidad de producir radiaciones a la longitud de onda a la cual el elemento que se va a analizar absorba.

- Intensidad de corriente (lamp current); selecciona la intensificación de corriente de la lámpara de catado hueco, expresado en miliamperios.
- Medidor de intensidad de corriente de lámpara (lamp current meter); indica la intensificación de corriente seleccionada por la lámpara de cátodo de hueco.

##### **b) Sistema de obtención de átomos en estado fundamental**

El sistema empleado para tener átomos en su estado basal tiene como objetivo proveer energía de manera veloz y repetitiva a las muestras, en una proporción adecuada para desunir los enlaces presentes.

- Regulador de presión del oxidante (oxidant pressure regulator); controla la presión de entrada del oxidante, aire y óxido nitroso.
- Regulador de presión del combustible (fuel pressure regulator); controla la presión de entrada del acetileno.
- Medidor de presión del oxidante (oxidant pressure meter); indica la presión de trabajo del oxidante, aire y óxido nitroso.
- Medidor de presión del combustible (fuel pressure meter); indica la presión de trabajo del acetileno.
- Regulador de caudal de oxidante (auxiliary oxidant valve); Regula y controla el flujo del aire u óxido nitroso que alimenta al mechero.
- Apagado de llama (Flame off); interrumpe el paso del acetileno.
- Nebulizador ajustable (Nebulizer); Permite introducir las muestras, líquidas dentro de la cámara de premezcla y finalmente en la llama, de forma constante.
- Ajuste de la altura del mechero (Vertical adjust knob) permite desplazar el mechero y toda la cámara de pre mezcla en dirección vertical.

### **c) Sistema de óptico**

El sistema óptico tiene la capacidad de guiar las radiaciones características a lo largo del sistema de adquisición de átomos en su estado inicial y el monocromador, hasta alcanzar el sensor. (Guzmán, 2022)

- Selector de longitud de onda (wavelength), permite mover la red de difracción sobre la que actúa.
- Medidor de longitud de onda (Wavelength counter); indica la longitud de onda seleccionada por el monocromador.
- Rendija (slit), es una ranura de donde sale la radiación seleccionada por el monocromador.

#### **d) Sistema electrónico**

El sistema electrónico es capaz de identificar, amplificar y transformar las radiaciones que han pasado mediante del sistema de adquisición de átomos en su estado inicial y el sistema óptico, generando una señal acorde a la intensificación del elemento que se pretende medir (Marín, Alzate, & Serna, 2020)

- Regulador de ganancia (gain control); regula la tensión de alimentación del detector.
- Auto cero; Ajusta a cero cualquier lectura que se encuentre en el lector digital.

#### **2.1.5 Análisis cuantitativo**

En el estudio cuantitativo mediante espectroscopia de AAS, se tiene una serie de patrones de referencia y se generan curvas de ajuste, las cuales se representan en un gráfico de concentración versus absorbancia. A partir de esta gráfica, se halla la concentración de las soluciones analizadas.

##### **a) Selección de un método analítico**

Para la decisión de una técnica, se debe tener en cuenta:

- Información de la muestra a analizar
- Tipo de muestra: naturaleza (estado físico, etc.), concentración (sensibilidad) y matriz (interferencias).

- Tiempo de análisis
- Costo de análisis
- Destrucción de muestra
- Cantidad de muestra disponible
- Medios de que dispone el análisis
- Numero de análisis a realizar

### **2.1.6 Calibración de métodos analíticos**

El método implica cotejar la lectura de un instrumento de medición con un estándar de referencia de valor establecido. Este procedimiento garantiza la fiabilidad de los resultados obtenidos en un laboratorio y asegura su rastreabilidad a las magnitudes del Sistema Internacional de Unidades.

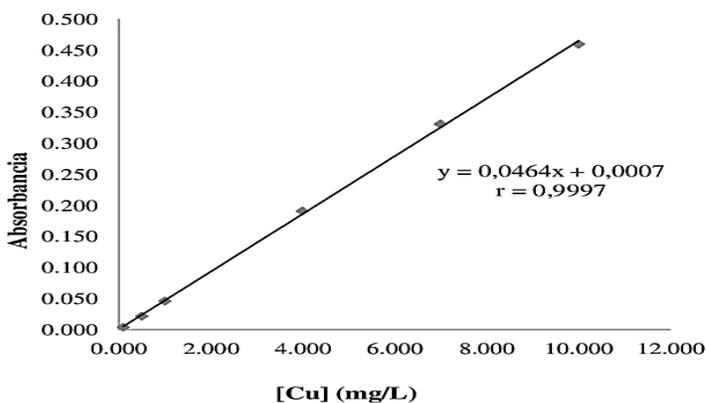
#### **a) Método de Curva patrón o calibración**

Se basa en la obtención de una curva patrón o estándar como en la figura 18, utilizando estándares de concentraciones conocidas del elemento de interés.

Se emplea para encontrar la concentración del elemento en interés a partir de la absorbancia. Es importante que la composición de los estándares sea lo más cercana a la del problema, soluciones diferentes pueden tener diferente tipo de interferencias que afecten la señal.

**Figura 18**

Curva de calibración en absorción atómica



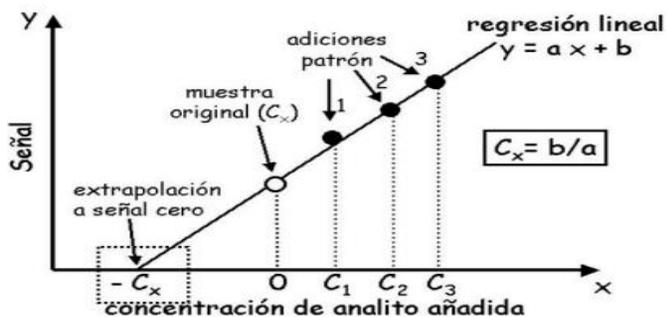
Nota: Adaptado de *Efecto de los aniones  $H_2PO_4^-$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $SO_4^{2-}$  y  $NO_3^-$  en la remoción de Cu por el mineral hematita* de Boves Bello, (2017).

### b) Método de adición patrón

Implica la adición de una solución estándar de cantidades conocidas al analito y se mide el incremento de la señal. Es posible efectuar una serie de adiciones de patrón y graficar los resultados como en la figura 19 a fin de hallar la concentración de la muestra problema.

**Figura 19**

Método de adiciones de estándar



Nota: Adaptado de *Determinación de fosfatos en aguas por espectrofotometría* por Ciencias Ambientales, (2022).

### **c) Método del patrón interno**

Un patrón interno es una cantidad ya conocida de un elemento, aun no presente, el cual se agrega a la muestra. Se aumenta a las muestras en unas proporciones constantes.

La curva simboliza la razón entre la señal del elemento y la del estándar interno como una función de la concentración del elemento. (Gómez, 2018).

#### **2.1.7 ISO/IEC 17025: Validación de métodos de ensayo**

La norma ISO/IEC 17025 engloba los lineamientos generales para la competencia de los laboratorios de pruebas y calibración, constituye el fundamento para la acreditación de un organismo de certificación.

En esta norma se encuentra la validación como requisito técnico, para garantizar que los laboratorios de ensayo y calibración tengan resultados confiables, exactos y válidos.

Se sabe que el laboratorio debe verificar:

- Método normalizado, ejecutado tal y como se dicta en el documento.
- Método normalizado modificado, en el cual se hayan realizado modificaciones; por ejemplo, cambio en la técnica de extracción, alteración en la matriz, equipamiento nuevo, etc.
- Método interno, construido por el laboratorio.
- Método no normalizado.

#### **2.1.8 Parámetros de validación**

##### **a) Valores atípicos**

Se determinan a través de la Prueba de Grubbs, el test de Tukey y el diagrama de cajas.

##### **a.1) Prueba de Grubbs**

Planteamiento de Hipótesis:

Hipótesis nula (Ho): El analista no obtiene resultados atípicos

Hipótesis alternativa (Ha): El analista obtiene resultados atípicos.

Se utilizará la siguiente ecuación:

$$G = \frac{|\bar{y}_{extr} - \bar{y}|}{S}; (2)$$

$$S = \sqrt{\frac{1}{p-1} \sum_{i=p}^p (\bar{y}_i - \bar{y})^2}; (3)$$

De donde p es el número de analistas,  $\bar{y}_{extr}$  es la media extrema de los analistas y  $\bar{y}$  es la media total de los analistas.

### b) Prueba de Probabilidad

Esta prueba nos permite establecer si los datos se ajustan a una distribución normal, se contrasta el valor p con un nivel de significancia de 0.05. Un nivel de significancia de 0.05 indica un riesgo del 5% de que los datos no sigan una distribución normal.

Planteamiento de Hipótesis:

Hipótesis nula (Ho): los datos siguen una distribución normal

Hipótesis alternativa (Ha): los datos siguen una distribución no normal.

- Valor  $p \leq \alpha$ : Los datos siguen una distribución no normal (Rechaza H0).
- Valor  $p > \alpha$ : Los datos siguen una distribución normal (Acepta H0).

### Tabla 2

*Criterio de decisión para la verificación de normalidad de datos*

Prueba	Nivel de significancia	Criterio decisión	Decisión
Anderson Darling	0.05	$P \geq 0.05$	Datos normales
Wilcoxon		$P < 0.05$	Datos no normales
Kruskal - Wallis			

*Nota:* En la tabla 2 se observa las pruebas que se utilizarán en caso de obtener datos que sigan un distribución no normal y normal.

### c) Determinación de la consistencia

**Prueba de Mandel (h y k):** Es la prueba para analizar la consistencia de la técnica del ensayo.

#### c.1) Estadística de consistencia de Mandel entre resultados de analistas (h)

Planteamiento de hipótesis:

Hipótesis nula (Ho): Los resultados son concordantes.

Hipótesis alternativa (Ha): Los resultados no son concordantes.

Se usará la siguiente ecuación:

$$h_1 = \frac{\bar{Y}_1 - \bar{Y}}{\sqrt{\frac{1}{P-1} \sum_{i=1}^P (\bar{Y}_i - \bar{Y})^2}}; \quad (4)$$

De donde P es el número de analistas,  $\bar{Y}_1$  es la media de cada analista y  $\bar{Y}$  es la media total de los analistas.

#### c.2) Estadística de consistencia de Mandel entre resultados de analistas (k)

Planteamiento de hipótesis:

Hipótesis nula (Ho): Los resultados son concordantes.

Hipótesis alternativa (Ha): Los resultados no son concordantes.

Se usará la siguiente ecuación:

$$k_1 = \frac{S_1 \sqrt{P}}{\sqrt{\sum_{i=1}^P S_1^2}}; \quad (5)$$

De donde P es el número de analistas y S es la desviación estándar de cada analista.

#### - Criterio para h

Se coteja con la estadística de la tabla de Mandel (ver Anexo 4)

Si h, es inferior o igual al valor tabular de 5%, la hipótesis nula es válida.

Si  $h$ , de la prueba, se halla entre los valores tabulares de 5% y 1%, se considera valor rezagado.

Si el valor  $h$ , obtenido de la prueba, es superior al valor crítico del 1%, se considera un valor incoherente y se excluye del análisis.

- **Criterio para  $k$**

Se coteja con la estadística de la tabla de Mandel (ver Anexo 4)

Si  $k$ , es inferior o igual al valor tabular de 5%, la hipótesis nula es válida.

Si  $k$ , de la prueba, se halló entre los valores tabulares de 5% y 1%, se considera valor rezagado.

Si el valor  $k$ , derivado de la prueba, es superior al valor crítico del 1%, se considera un valor inconsistente y se excluye del análisis.

**d) Determinación de la Precisión**

Es la evaluación de la dispersión o proximidad entre los resultados obtenidos. Se puede expresar como la desviación estándar o la desviación estándar relativa. La varianza es el indicador más fiable de la dispersión: a baja varianza, alta precisión.

Las medidas de la precisión son: reproducibilidad y repetibilidad.

La reproducibilidad es la desviación estándar que surge al estudiar repetidamente la misma muestra en diferentes días, variando el equipo, los reactivos o el analista e incluso laboratorio. Las pruebas Interlaboratorio se evalúa al realizar mediciones en al menos 8 laboratorios. Por otro lado, las pruebas intralaboratorio se obtiene al analizar la misma muestra varias veces en una sola instalación, alterando las curvas de calibración en diferentes días, modificando el instrumento y el analista.

La repetibilidad es la desviación estándar resultado de analizar una misma muestra bajo las mismas condiciones de medición; medida de la variabilidad de los resultados, el método es utilizado por el mismo analista, varias veces con un mismo método, equipo, etc.

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}}; (6)$$

$$RSD = \frac{S}{\bar{x}}; (7)$$

$$S_m = \frac{S}{\sqrt{N}}; (8)$$

$$CV = \frac{S}{\bar{x}} (100\%); (9)$$

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}; (10)$$

De donde S es la desviación estándar absoluta, RSD es la desviación estándar relativa,  $S_m$  es la desviación estándar de la media, CV es el coeficiente de variación,  $x_i$  es el valor numérico de i-esima medida y  $\bar{x}$  media de N.

**d.1) Prueba de Cochran:** Para analizar la precisión del método se utilizará la prueba de Cochran. La prueba Cochran analiza la variabilidad dentro del laboratorio.

Planteamiento de Hipótesis:

Hipótesis nula (Ho): El analista obtiene resultados precisos.

Hipótesis alternativa (Ha): El analista no obtiene resultados precisos.

Se utilizará la siguiente ecuación:

$$C = \frac{S_1^2 \text{Max}}{\sum_{i=1}^P S_i^2}; (11)$$

De donde P es el número de analistas y S max es la desviación estándar máxima.

- **Criterio para C**

Se coteja con la estadística de la tabla de Cochran (ver Anexo 5).

Si C, es inferior o igual al valor tabular de 5%, la hipótesis nula es válida.

Si C, de la prueba, se halló entre los valores tabulares de 5% y 1%, se considera valor rezagado.

Si C, de la prueba, es mayor que el valor tabular de 1%, se considera valor no consistente y se descarta del análisis.

### **d.2) Determinación de la precisión bajo condiciones de Repetibilidad (r) y Reproducibilidad (R) a partir de análisis de varianzas**

Esta herramienta es muy aconsejable para la determinación de la precisión de un laboratorio de prueba y entre varios laboratorios.

#### **- Varianza de repetibilidad ( $S_r$ )**

$$s_{rj} = \sqrt{\sum_{i=1}^p (n_{ij} - 1) s_{ij}^2 / \sum_{i=1}^p n_{ij} (n_{ij} - 1)}; \quad (12)$$

#### **- La varianza interlaboratorios $S_L^2$**

$$S_{Lj}^2 = \frac{s_{d_j}^2 - s_{r_j}^2}{\bar{n}_j}; \quad (13)$$

Donde:

$$s_{d_j}^2 = \frac{1}{p-1} \left[ \sum_{i=1}^p n_{ij} (\bar{y}_{ij})^2 - (\bar{y}_j)^2 \sum_{i=1}^p n_{ij} \right]; \quad (14)$$

$$\bar{n}_j = \frac{1}{p-1} \left[ \sum_{i=1}^p n_{ij} - \frac{\sum_{i=1}^p n_{ij}^2}{\sum_{i=1}^p n_{ij}} \right]; \quad (15)$$

#### **- Varianza de la reproducibilidad**

$$S_R = \sqrt{(S_r^2 + S_L^2)}; \quad (16)$$

Para simplificar los cálculos se sugiere el análisis utilizando la hoja de cálculo de la siguiente figura:

**Figura 20**

Tabla de valores

día, analista	$y_1$	$y_2$	$y_n$	$n_i$	$n_i - 1$	$n_i^2$	$\bar{y}_i$	$\bar{y}_i^2$	$n_i \bar{y}_i$	$n_i \bar{y}_i^2$	$s_i$	$s_i^2$	$(n_i - 1)s_i^2$
1													
2													
p													
Sumatorias				$\sum n_i$	$\sum n_i^2$				$\sum n_i \bar{y}_i$	$\sum n_i (\bar{y}_i)^2$	$\sum (n_i - 1)s_i^2$		
				$T_3$	$T_4$				$T_1$	$T_2$	$T_5$		

Nota: Adaptado de Estela González, (2023),

(<https://cidesi.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1024/343/1/M-MEGC-2015.pdf>)

Las varianzas se calculan con las siguientes ecuaciones:

$$S_r^2 = \frac{T_5}{T_3 - p}; \quad (17)$$

$$S_L^2 = \left[ \frac{T_2 T_3 - T_1^2}{T_3(p-1)} - S_r^2 \right] \left[ \frac{T_3(p-1)}{T_3 - T_4} \right]; \quad (18)$$

- **Desviación estándar de la repetibilidad**

$$S_r = \sqrt{S_r^2}; \quad (19)$$

- **Desviación estándar de la reproducibilidad**

$$S_R = \sqrt{S_R^2}; \quad (20)$$

**d. 3) Determinación de la desviación estándar relativa**

Es definido y utilizado como medida de dispersión de resultados en condiciones de repetibilidad y reproducibilidad.

Se utiliza las siguientes ecuaciones:

$$RSD_R = \frac{S_R}{\bar{y}} * 100\%; \quad (21)$$

$$RSD_r = \frac{S_r}{\bar{y}} * 100\%; \quad (22)$$

**d.4) Prueba de RDS Horwitz:** esta prueba ha sido dado como un valor de referencia para calificar el desempeño de laboratorios de química analítica.

$$RSD_{HORWITZ} = 2^{1-0.5 \log C}; \quad (23)$$

**d.5) Relación de Horrat o valor Horrat:** Se calcula mediante la relación entre la desviación estándar relativa de la reproducibilidad o repetibilidad obtenida de los datos y la desviación estándar relativa predicha calculada utilizando la ecuación de Horwitz.

$$HO_r = \frac{RSD_r}{RSD_{HORWITZ}}; \quad (24)$$

$$HO_R = \frac{RSD_R}{RSD_{HORWITZ}}; \quad (25)$$

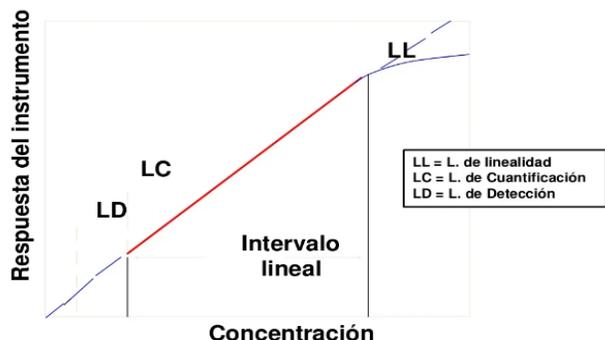
Criterio:

Si el valor de HORRAT están entre 0.5 y 2, los valores son aceptables.

Al interpretar los resultados, es crucial tener en cuenta que las desviaciones consistentes hacia el límite inferior (valores  $< 0.5$ ) pueden sugerir la existencia de promedios no reportados o una capacitación y experiencia. Por otro lado, las desviaciones constantes hacia el límite superior (valores  $> 2$ ) pueden indicar la falta de homogeneidad en las muestras, la necesidad de optimizar el método o el entrenamiento, operaciones que se encuentran por debajo del límite de cuantificación o un método insatisfactorio. (Rivera & Rodríguez, 2006).

#### e) **Determinación de la linealidad**

Los resultados tienen que ser directamente proporcionales a la concentración del analito en la muestra. La curva de la linealidad se tiene en la figura 21.

**Figura 21***Rango lineal*

*Nota:* Adaptado de *Implementación de una metodología para la determinación de azúcares reductores por cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) en jugos de caña y estudio comparativo con el método volumétrico lane y eynon en el laboratorio de Noriega Aragón,* (2017).

#### f) Sensibilidad

Evidencia la variación de la respuesta en relación con la concentración del elemento. Se expresa a través de la pendiente de la línea de regresión de la curva de calibración.

$$S = mc + S_{bl}; (26)$$

#### g) Límite de detección (LOD)

Es la concentración que produce una señal diferente a la de una muestra en blanco  $S_{bl}$  en el instrumento. Se define como la concentración mínima de analito detectable para un nivel de confianza.

La mínima señal analítica  $S_m$  es 3 veces la desviación estándar del blanco o el 33% de la desviación estándar relativa.

$$\frac{y_{bl} + S_m}{m} = \frac{y_{bl} + 3 S_{bl}}{m}; (27)$$

$$S_m = 3 S_{bl}; (28)$$

De donde  $y_{bl}$  es la señal promedio del blanco o respuesta del blanco,  $S_{bl}$  es la desviación estándar del blanco y  $m$  es la pendiente de la curva de calibración.

#### **h) Límite de cuantificación (LOQ)**

Es la concentración mínima del analito que puede cuantificarse para un nivel de confianza dado. Puede determinarse con precisión y exactitud, se expresa en unidades de concentración.

La señal mínima analítica cuantificable  $S_q$  se toma 10 veces la desviación estándar del blanco  $S_{bl}$ .

$$LOQ = \frac{y_{bl} + S_q}{m} = \frac{y_{bl} + 10 S_{bl}}{m}; \quad (29)$$

$$S_q = 10 S_{bl}; \quad (30)$$

De donde  $y_{bl}$  es la señal promedio del blanco,  $S_{bl}$  es la desviación estándar del blanco y  $m$  es la pendiente de la curva de calibración.

#### **i) Veracidad (sesgo)**

La veracidad es una expresión de cuan cerca está la media de un conjunto de resultados obtenidos con la metodología y el valor verdadero (valor del MRC). En caso de no existir materiales de referencias, es factible recrear la matriz de la muestra mediante la adición de una porción conocida del analito, lo cual permite simular la matriz. La veracidad se entiende en conceptos de sesgo. El cálculo se da:

- Utilizando materiales de referencia certificados.
- Comparando con otro método ya validado.
- Participando en estudios colaborativos.

Un MRC es una matriz natural que ha sido certificada y se asemeja a las muestras de interés. Para comprobar la veracidad, se realiza una prueba de T-Student (en caso de datos normales) o una prueba de Mann-Whitney (en caso de datos no normales). (Crawford, 2019).

**i.1) Prueba de t-student:** para esta prueba, los datos se extraen de una población normal.

$t_{experimental}$  se determina de la siguiente manera:

$$t_{exp} = \frac{C_{patron} - \bar{y}}{S_{total}/\sqrt{p}} ; (31)$$

$t_{tabla}$ , se halla de tablas estadísticas, existe diferencia significativa si:

$$|t_{exp}| > t_{tabla} ; (32)$$

### **j) Especificidad**

Implica comprobar que las perturbaciones no tienen un impacto relevante en la respuesta.

Se realiza para técnicas instrumentales.

### **k) Homogeneidad de varianzas**

La homogeneidad muestral de las repeticiones se determina a través de la prueba de Bartlett's y Levene's.

### **Planteamiento de la Hipótesis:**

Hipótesis nula: Todas las varianzas son iguales.

Hipótesis alterna: al menos una varianza es distinta.

Nivel de significancia:  $\alpha = 0.05$

## CAPITULO III: DESARROLLO

### 3.1 Descripción de las actividades realizadas

Se ha realizado el desarrollo del análisis químico a muestras geoquímicas en el laboratorio ALS PERU S.A, donde se describen los procedimientos.

Las muestras provenientes del área de geología pasan por las siguientes etapas: secado, chancado, cuarteo y pulverizado, luego son envueltos en sobres que se encuentran rotulados y sellados, para después pasar por el área de pesado, digestión para su disgregación y análisis en AAS.

El análisis químico que se realiza es por vía húmeda, en donde, el ataque químico de la muestra es total con cuatro ácidos fuertes (ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido fluorhídrico y ácido perclórico). Para el proceso de ataque químico de las muestras se utilizan tubos teflón y bloques de digestión que digieren 40 muestras.

Los ácidos que se usan se segmentan en dos: oxidantes y no oxidantes.

**a) Ácidos no oxidantes:** el ácido clorhídrico se utiliza para muestras inorgánicas para disolver óxidos metálicos, el ácido fluorhídrico es aprovechado para la suspensión de cuarzo, vidrios de boro silicato y rocas de silicato. Es un disolvente mucho más eficiente cuando se mezcla con otros ácidos. Se tiene en consideración que el ácido fluorhídrico presenta alto nivel de toxicidad, por lo tanto, el ataque químico a las muestras se realiza en campanas de extracción.

**b) Ácidos oxidantes:** el ácido nítrico se utiliza para disolver metales como la plata, plomo, zinc cobre, cobalto, mercurio, selenio, níquel, cadmio y cobalto. El ácido perclórico concentrado y caliente agrede todos los metales menos el oro, se añade en presencia del ácido nítrico. Este ácido produce explosiones violentas cuando entra en contacto con sustancias

orgánicas e inorgánicas fácilmente oxidables. Para controlar las explosiones es mezclado con ácido nítrico.

### **3.1.1 Ataque químico total con cuatro ácidos**

Se colocó una cantidad de 0.4 g de la muestra en tubos teflón y se lleva a cabo la digestión usando bloques de digestión junto con una combinación de ácido nítrico, perclórico y fluorhídrico. Posteriormente, se ejecuta un segundo grado a una temperatura de 115°C para que el ácido fluorhídrico ataque a los silicatos presentes.

Posteriormente los ácidos se evaporan permitiendo la sequedad de las muestras a 185°C, en esta etapa se elimina el ácido fluorhídrico. El desecho se disuelve con ácido clorhídrico diluido y se transfiere a un matraz volumétrico, el cual, se llena con agua desionizada, se combina y se analiza por AAS.

#### **a) Seguridad**

- El personal debe de conocer las precauciones de seguridad para utilizar los reactivos.
- El personal deberá de conocer las hojas HDS de cada reactivo.
- El personal debe de tener cuidado al usar ácido fluorhídrico, por lo que este ácido es apto de provocar erosiones graves en la piel, para evitar el contacto con este ácido se utilizan los siguientes EPPs específicos: protector facial, guantes de neopreno, calzado de caucho y un mandil de caucho.
- Para la manipulación de los ácidos se debe de utilizar la campana extractora.

#### **b) Reactivos**

- Ácido Fluorhídrico concentrado
- Ácido Clorhídrico al 50%
- Ácido Nítrico concentrado

- Acido perclórico concentrado
- Solución de cloruro de aluminio
- Solución de óxido de lantano

**c) Equipos**

- Bloque de digestión, funcional a 115°C +-5°C
- Bloque de digestión, funcional a 185°C +-10°C
- Dispensadores modificables para Ácido Nítrico, Perclórico, Fluorhídrico y Ácido Clorhídrico al 50% V/V
- Balanza analítica, sensibilidad 0.001g

**d) Herramientas y materiales**

- Tubo de teflón
- Rack para tubos de teflón
- Matraces volumétricos
- Tubos de vidrio

**e) Procedimiento**

- Agregar 3 ml de ácido nítrico concentrado y 1 ml de ácido perclórico a cada tubo.  
Dejar descansar por una hora a temperatura ambiente.
- Transferir los tubos al bloque de digestión a 115 ° C y procesar las muestras durante 10 minutos.
- Retirar los tubos del bloque de digestión y agregar 3ml de HF, procesar por 30min a 115°C.
- Transferir los tubos al bloque de digestión de 185 ° C y procesar durante 2,5 horas.

- Retirar los tubos de digestión y agregar 15 ml de HCl y transferir al bloque de digestión de 115°C por 15 minutos.
- Transferir a matraces volumétricos.
- Enviar al área de AAS para su respectivo análisis.

### **3.1.2 Lectura por analizador de carbono y azufre leco CS230**

El laboratorio utiliza el equipo marca Leco serie CS230 para el análisis de carbono y azufre.

#### **a) Reactivos**

- Crisoles refractarios
- Colector de crisoles
- Cucharita medidora de fundente
- Pinza metálica para crisoles
- Estándares de calibración
- Balanza analítica con precisión de 0.1mg
- Oxígeno de 99.5% mínimo de pureza
- Acelerador de hierro (iron chip)
- Acelerador de cobre

#### **b) Equipos**

- Analizador de Carbono Azufre marca LECO CS230
- Balanza analítica con precisión de 0.1mg

#### **c) Procedimiento**

- Colocar 1 cucharita de iron chip y una cucharadita de cobre en el crisol que contiene muestra.

- Colocar el crisol en el pedestal del horno.
- Proceder con la lectura de los blancos, MRC y muestras del cliente.

### **3.1.3 Lectura de muestras geoquímicas por Absorción Atómica**

Las muestras llegan al área de Absorción Atómica en estado líquido, previa digestión y trasvase. Para los 9 elementos que se leen por AAS se elabora una curva de calibración, lo cual es verificado con patrones certificados.

#### **a) Equipos**

- Espectrofotómetro de absorción atómica Varian 240 serie FS 200
- Balanza analítica (0,0001 g)

#### **b) Condiciones ambientales**

- Temperatura de trabajo: 20°C a 25°C
- Humedad: 20% a 80%

#### **c) Materiales y reactivos**

- Compresor de aire
- Campana extractora
- Lámparas de cátodo hueco
- Acetileno 99%, grado instrumental
- Óxido nitroso
- Aire comprimido (libre de aceite)
- Solución de Cu de 5ppm
- Soluciones patrones de calibración para cada elemento y control
- Solución de HNO<sub>3</sub> (5%)
- Solución de HCl 30%

- Agua desionizada

**d) Apertura de los gases**

- Óxido nitroso: 45 psi
- Aire: 50 psi
- Acetileno 99%: 15 psi (el acetileno esta empaquetado con acetona, no utilizar el tanque por debajo de 70 psi, puede dañar los sellos, juntas y mangueras).

**e) Procedimiento de lectura**

- Encender la campana extractora.
- Verificar el área de trabajo y condiciones de equipos
- Llenar la trampa con agua desionizada y armar la cámara nebulizadora.
- Colocar y adaptar los tornillos de la cámara. Colocar la manguera de residuos.
- Introducir suavemente el quemador en la cámara sin ejercer una presión excesiva.
- Encender el equipo y la computadora.
- Leer con el software SPECTRAA haciendo doble click.
- Hacer click en el icono Worksheet y elegir la opción New From
- Elegir la opción parámetro/plantilla.

**f) Cálculo**

$$X (\%) = V(L - L_{BK}) * 0.0001 * \frac{F}{W} \quad (33)$$

$$Y(ppm) = V(L - L_{BK}) * \frac{F}{W} \quad (34)$$

De donde X es el elemento a identificar (%), Y es el elemento a identificar (ppm), V el volumen (ml), F es la variable de dilución, W es el peso del elemento (g), L es la lectura del analito en solución (ppm) y  $L_{BK}$  es la lectura de blanco (ppm).

### **3.1.4 Verificación de la operatividad de los equipos instrumentales AAS - Optimización con Cobre 5 ppm**

#### **a) Objetivo**

- Obtener la mejor señal y estabilidad posible antes de realizar el análisis.
- Obtener resultados repetibles en muestras y controles.

#### **b) Reactivos**

- Agua desionizada
- Solución blanca
- Solución estándar de Cu 5ppm
- Lámpara de cobre
- Quemador de 10 cm
- Aire y acetileno

#### **c) Equipos**

- Espectrofotómetro de absorción AAVarian 240 serie 200 FS

#### **d) Procedimiento**

- Se realiza la alineación cuando se cambia el quemador, cuando hay variaciones en las absorbancias de los métodos (ver ANEXO 2)
- Colocar la lámpara de Cobre y encenderla.
- Colocar el quemador de 10 cm
- Alinear el haz de la lámpara
- Encender la llama
- Aspirar la solución Blanco y realizar auto zero

- Aspirar la solución estándar de cobre 5ppm, observar la lectura, mover lentamente la perilla de ajuste horizontal y vertical hasta obtener una absorbancia mayor a 0.700 aproximadamente.
- Enjuagar con agua desionizada, apagar la flama y cerrar los gases.

### ***3.1.5 Procedimiento para la preparación de curvas de calibración***

Las curvas de calibración se preparan cada 20 días, para los 9 analitos: plata (Ag), plomo (Pb), hierro (Fe), molibdeno (Mo), Zinc (Zn), Calcio (Ca), Magnesio (Mg), Cobre total y soluble.

Las curvas se preparan con patrones certificados.

Como ejemplo se tiene la elaboración de la curva de calibración para molibdeno

#### **a) Reactivos**

- Agua des ionizada
- Solución estándar de 1000ppm Molibdeno
- Solución de lavado HNO<sub>3</sub> al 5%
- Ácido clorhídrico
- Cloruro de aluminio al 28%

#### **b) Materiales**

- Vaso de precipitado de 400ml
- Pipetas volumétricas de 5ml, 10ml y 20ml
- Matraz aforado de 1000ml

#### **c) Limpieza de material volumétrico**

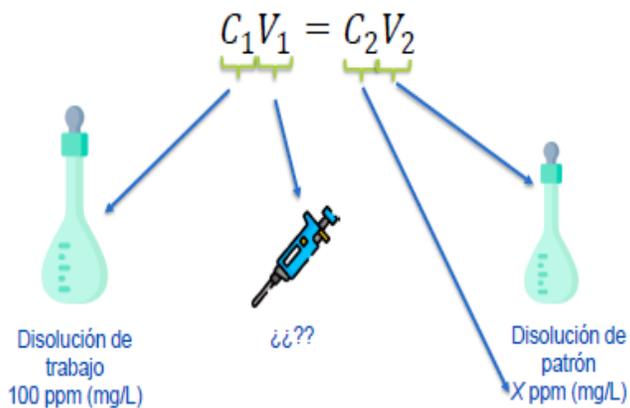
- Lavar los matraces y pipetas volumétricas con agua y detergente.
- Añadir 2 a 3 ml de HCl y la misma cantidad de agua desionizada a los matraces.
- Enjuagar con agua desionizada, secar.

**d) Preparación de curvas**

- Disponer una solución de ácido clorhídrico al 30% con cloruro de aluminio al 28% para 4 litros. Véase figura 22.

**Figura 22**

*Preparación de curvas de calibración*



*Nota:* Adaptado de *Espectroscopia de absorción atómica* de Luisa Hernández, (2018).

Se realiza una curva de calibración para la obtención de Mo por EAA en una muestra geoquímica.

**Tabla 3**

*Curva de calibración para determinar Molibdeno por absorción atómica*

Concentración del patrón $C_1$ (ppm)	Volumen que se pipetea $V_1$ (ml)	Concentración requerida $C_2$ (ppm)	Volumen del matraz $V_2$ (ml)
1000	5	5	1000
1000	10	10	1000
1000	20	20	1000

*Nota:* En la tabla 3 se observa la curva de calibración para realizar la lectura de Molibdeno por absorción atómica.

**Tabla 4**

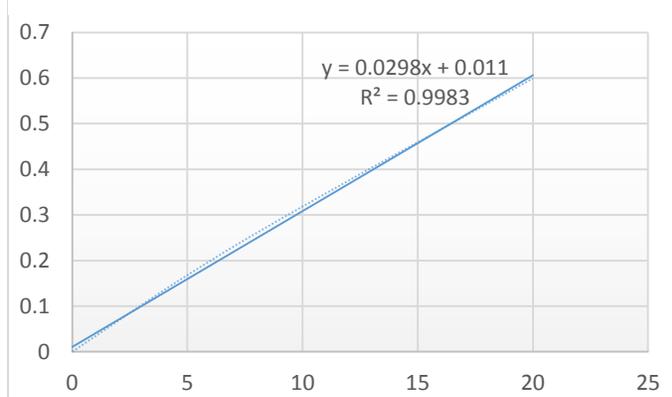
*Absorbancias de la curva de calibración para determinar Molibdeno*

Concentración (ppm)	Absorbancia (UA)
0	0
5	0.168
10	0.3184
20	0.5992

*Nota:* En la tabla 4 se muestra las absorbancias de la curva de calibración para realizar la lectura de Molibdeno por absorción atómica.

**Figura 23**

*Curva de calibración para la determinación de Molibdeno*



*Nota:* En la Figura 23 se tiene la correlación entre la absorbancia y la concentración de los estándares de molibdeno.

La grafica de la figura 23 resulta una recta cumpliendo:  $y = mx + b$ .

$$Y = 0.0298 X + 0.011$$

Donde:

- $m = \text{pendiente} = 0.0298$
- $b = \text{intercepto o señal del blanco} = 0.011$

- $R^2$  = índice de correlación = 0.9983

### **3.1.6 Validación del método de análisis por espectroscopia de absorción atómica para análisis de calcio**

Validar un método implica verificar que dicho método cumple con ciertos criterios específicos que varían según su aplicación particular, bajo un sistema de Gestión de Calidad basado en la NTP ISO/IEC 17025:2017 con base en la Norma Internacional ISO 9001:2015. Para ello, es necesario establecer las propiedades de rendimiento y las restricciones del método, así como identificar las influencias que pueden afectar dichas propiedades.

Entre las más importantes y comunes se pueden indicar las siguientes:

- Selectividad
- Límite de detección (LOD) y límite de cuantificación (LOQ)
- Intervalo de trabajo (rango de trabajo)
- Sensibilidad analítica
- Veracidad (sesgo)
- Precisión (Repetibilidad y Reproducibilidad)
- Sensibilidad

**a) Interferencias químicas:** estas interferencias pueden ser eliminadas mediante la adición de un agente liberador que responde preferentemente con las especies que perturban, evitando así su interacción con el analito de interés. Por ejemplo, en la determinación de calcio, se puede añadir óxido de lantano como agente liberador para reducir la interferencia causada por sulfatos o fosfatos. (López, 2019).

### 3.1.6.1 Procedimiento experimental

Para validar la técnica de análisis de calcio por Absorción atómica, se realizaron los ensayos químicos con 3 materiales de referencia certificados (MRC's), además de ello se contrastó la validez de resultados con las diferentes herramientas estadísticas.

El ensayo que se realizará será para determinar las concentraciones de calcio, para ello se dispondrá de 1 equipo de AAS (Agilent Series 200 FS). Se realizó 2 ensayos, el primer ensayo consta en el análisis de 1 MRC con 21.4% de Calcio, donde se realiza la lectura de las muestras con 3 analistas diferentes, el segundo ensayo consiste en analizar 3 MRCs de diferentes leyes: ley baja, ley media y ley alta.

Digestión para método AA62: La disolución química se lleva a cabo mediante el uso de  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HF}$  y, por último, se completa el volumen en un matraz aforado de 100 ml con una solución de  $\text{HCl}$  y solución de  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

#### a) Reactivos

- Ácido fluorhídrico
- Ácido nítrico
- Ácido perclórico
- Agua desionizada
- Solución estándar de 1000ppm (Ca)
- Solución de lavado  $\text{HNO}_3$  al 5%
- Ácido clorhídrico al 30%
- Oxido de lantano al 10%

#### b) Material de vidrio

- Matraces volumétricos de 1000ml

- Pipetas volumétricas de: 20ml, 40ml, 100ml y 200ml
- Vaso precipitado de 400ml

**c) Procedimiento**

- Pesar el rango de 0.36g – 0.40g del estándar MRC – 01, MRC – 02 y MRC – 03
- Añadir 3 ml de HF, 3 ml de HNO<sub>3</sub> y 0.8 ml de ácido perclórico en la digestión, a una temperatura de 185°C.
- Enrazar en matraz de 100ml, agitar.
- Realizar la lectura en el aparato de AAS.

**3.1.6.2 Procedimiento para la lectura de muestras**

**Tabla 5**

*Condiciones Estándar en Absorción Atómica*

<b>Parámetros</b>	<b>Datos</b>
Tipo de flama	Óxido nitroso / acetileno
Long. Onda (nm)	422.7
Background	Off
Slit (nm)	0.5
Cabezal (cm)	5
Absorbancia	0.8

*Nota:* En la tabla 5 se muestra las condiciones estándar en absorción atómica para los ensayos 1 y 2.

**Tabla 6***Parámetros de trabajo*

<b>Combinación de gases</b>	<b>Presión (psi)</b>
Acetileno	15
Aire	50
Óxido nitroso	40
<b>Medición</b>	<b>Tiempo (seg)</b>
Tiempo de Lectura	2
Repeticiones	3

*Nota:* En la tabla 6 se muestra los parámetros de trabajo como la combinación de gases y la medición para lectura por absorción atómica.

**Tabla 7***Valores nominales de los MRC's que se usarán en la validación*

<b>Ley %</b>	<b>Estándar</b>	<b>Valor Nominal</b>
Ley baja	MRC - 01 ( Ca - %)	2 % +-0.08
Ley baja	MRC - 02 (Ca - %)	21.4 % +- 0.8
Ley alta	MRC - 03 (Ca - %)	36.7 % +- 1.3

*Nota:* En la tabla 7 se muestran los valores nominales de los 3 MRCs que se usaran en la validación.

## CAPITULO IV: RESULTADOS

### 4.1 Determinación de la validez

En la tabla 8 se tiene los resultados de la lectura del MRC- 02 (Ca - %). Se realizaron 20 repeticiones con 3 analistas diferentes, cada 5 etapas.

**Tabla 8**

*Reporte de resultados absorción atómica para el calcio (Ca %)*

<b>REPORTE DE ABSORCION ATOMICA</b>			
<b>EQUIPO VARIAN 240</b>			
<b>Elemento: Ca - %</b>			
N° Pruebas	ANALISTA 1	ANALISTA 2	ANALISTA 3
1	21.14	21.43	21.35
2	21.40	21.60	21.22
3	20.94	21.48	21.45
4	21.32	21.55	21.53
5	21.29	21.37	21.50
6	21.47	21.14	21.15
7	21.54	21.40	21.75
8	21.40	20.99	21.51
9	21.68	21.32	21.34
10	20.95	21.29	21.63
11	21.64	21.47	21.71
12	21.81	21.54	21.78
13	21.49	21.30	21.53
14	21.76	21.67	21.75
15	21.58	21.41	21.65
16	21.73	21.62	21.10
17	21.55	21.34	21.57
18	21.31	21.10	21.33
19	21.49	21.38	21.41
20	21.27	21.45	21.30

*Nota:* La tabla 8 muestra los resultados obtenidos para el calcio (Ca %) en 20 repeticiones por cada analista.

**Tabla 9***Resultados estadísticos*

<b>Indicadores estadísticos</b>	<b>Analista 1</b>	<b>Analista 2</b>	<b>Analista 3</b>
Promedio	21.44	21.39	21.48
Desviación estándar	0.24	0.17	0.20
Mínimo	20.94	20.99	21.1
Máximo	21.81	21.670	21.78
Suma	428.76	427.859	429.56
Cuenta	20.00	20.00	20.00

*Nota:* En la tabla 9 se observa los hallazgos estadísticos de las pruebas. Elaborado en el programa Microsoft Excel.

#### **4.1.1 Determinación de valores atípicos**

Para determinar los valores atípicos se utilizó la prueba de Grubbs y el diagrama de cajas.

Planteamiento de la Hipótesis:

Hipótesis nula: El analista no tiene resultado atípico.

Hipótesis alterna: El analista tiene un resultado atípico.

### **Figura 24**

*Prueba de valores atípicos –Prueba de Grubbs*

<b>Prueba de Grubbs</b>							
<b>Variable</b>	<b>N</b>	<b>Media</b>	<b>Desv.Est.</b>	<b>Mín.</b>	<b>Máx.</b>	<b>G</b>	<b>P</b>
ANALISTA 1	20	21.438	0.244	20.940	21.810	2.04	0.647
ANALISTA 2	20	21.393	0.175	20.990	21.670	2.31	0.268
ANALISTA 3	20	21.478	0.202	21.100	21.780	1.87	1.000

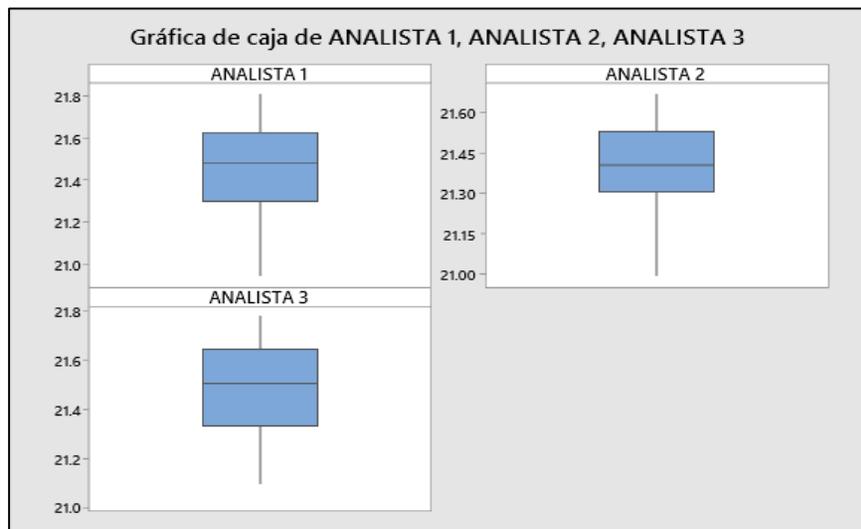
\* NOTA \* No hay valor atípico en el nivel de significancia de 5%

*Nota:* En la figura 24 se observa que no existe valores atípicos para los resultados del ensayo.

Elaborado en el programa Minitab

**Figura 25**

*Prueba de valores atípicos - Gráfica de cajas*



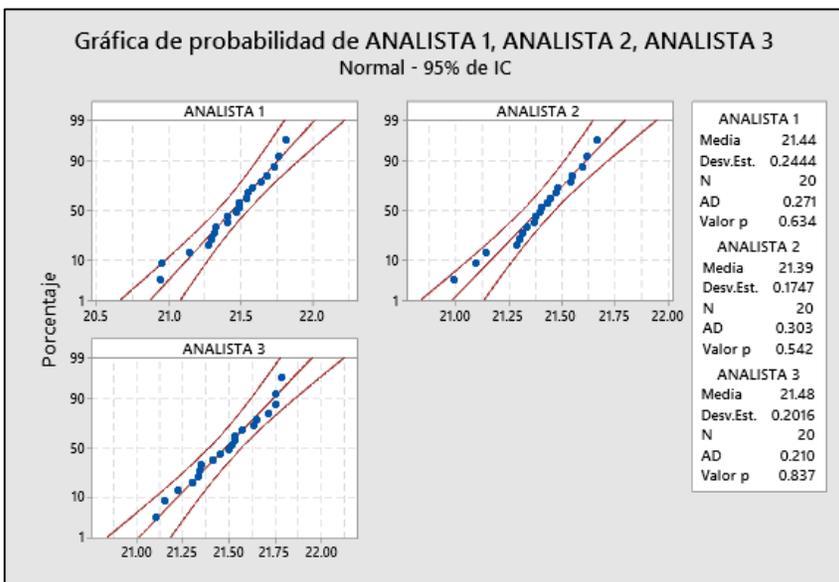
*Nota:* En la figura 25 se observa la gráfica de cajas que nos indica que no existe valores atípicos para los resultados del ensayo. Elaborado en el programa Minitab.

#### 4.1.2 Prueba de probabilidad

En la figura 26 se muestra que el Pvalue es mayor a 0.05, por ende, los datos pertenecen a una distribución normal.

**Figura 26**

*Prueba de probabilidad*



*Nota:* Elaborado en el programa Minitab

#### 4.1.3 *Determinación de la consistencia*

- Prueba de Mandel (h y k)

Aplicando la ecuación 4 y 5 se calcula los valores de h y k.

**Tabla 10**

*Valores de Mandel h y k*

<b>ETAPAS</b>	<b>MEDIA</b>	<b>S</b>	<b>S<sup>2</sup></b>	<b>(Y<sub>1</sub>-Y)<sup>2</sup></b>	<b>h</b>	<b>k</b>
A- 1	21.438	0.244	0.060	0.000	0.040	1.170
A- 2	21.393	0.175	0.031	0.002	-1.019	0.836
A- 3	21.478	0.202	0.041	0.002	0.980	0.965
PROMEDIO	21.436					
SUMATORIA			0.131	0.004		

En el anexo 4 se observa los valores en tablas para el estadístico de Mandel h y k para la prueba, los valores k y h son:

$$h (1\%) = 1.15$$

$$h (5\%) = 1.15$$

$$k (1\%) = 1.58$$

$$k (5\%) = 1.45$$

#### 4.1.4 *Determinación de la precisión*

Para evaluar la precisión, se recomienda que el laboratorio realice la determinación en tres niveles de concentración distintos: alto, medio y bajo de la ley.

##### a) **Prueba Cochran**

Aplicando la ecuación 11 para la determinación de Cochran obtenemos:

$$S_{max}^2 = 0.060$$

$$\Sigma S^2 = 0.131$$

$$\text{Cochran} = 0.4562$$

El valor teórico de C en tablas es:

$$C (1\%) = 0.883$$

$$C (5\%) = 0.798$$

**b) Determinación de la precisión bajo condiciones de Repetibilidad (r) y Reproducibilidad (R) a partir de análisis de varianzas.**

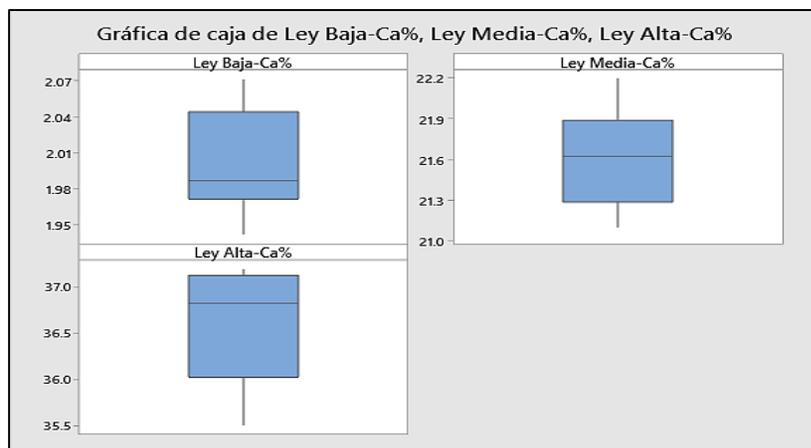
Para nuestro caso se analizó en 3 días y 3 repeticiones por cada día.

**Tabla 11**

*Datos empleados para la determinación de las desviaciones de repetibilidad y reproducibilidad.*

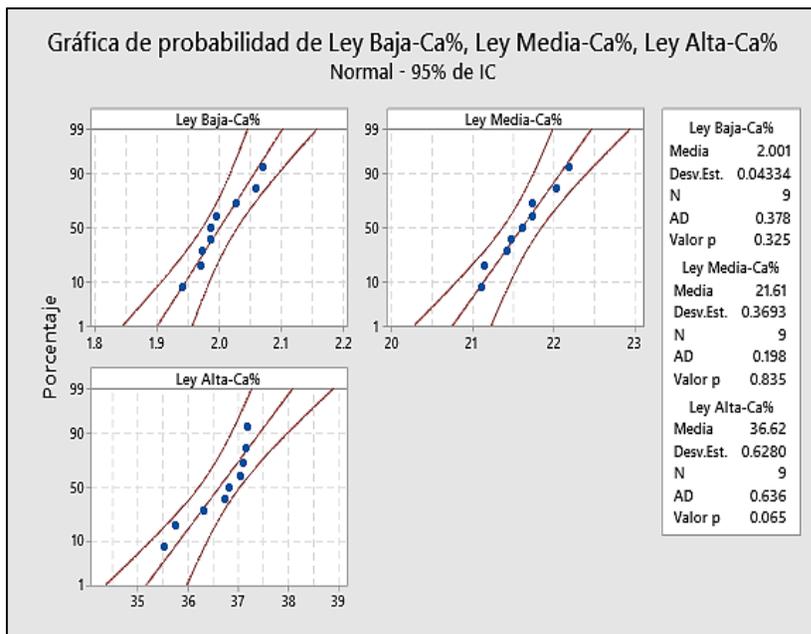
DIA	Ley Baja-Ca%	Ley Media-Ca%	Ley Alta-Ca%
DIA 1	2.06	21.74	36.82
DIA 1	1.94	21.10	37.05
DIA 1	1.97	21.74	37.19
DIA 2	1.99	22.04	36.30
DIA 2	2.07	22.19	36.75
DIA 2	2.03	21.43	37.09
DIA 3	1.97	21.14	37.15
DIA 3	1.99	21.47	35.51
DIA 3	2.00	21.62	35.75

*Nota:* En la tabla 11 se muestra los resultados de lectura de Calcio para la determinación de la repetibilidad y reproducibilidad del método.

**Figura 27***Prueba de valores atípicos - Gráfica de cajas*

*Nota:* En la figura 27 se observa que no existe valores atípicos para los resultados del ensayo.

Elaborado en el programa Minitab.

**Figura 28***Prueba de Probabilidad*

*Nota:* En la figura 28 se observa que los hallazgos encontrados del Pvalue de la prueba

Anderson-Darling, son superiores a 0.05, por lo tanto, cumplen con una distribución normal.

Elaborado en el programa Minitab.

**Tabla 12***Valores hallados para  $(n_{ij})^2$* 

DIA	Parámetros	Ley Baja-Ca%	Ley Media-Ca%	Ley Alta-Ca%
1	$n_1$	3	3	3
2	$n_2$	3	3	3
3	$n_3$	3	3	3
1	$n_1^2$	9	9	9
2	$n_2^2$	9	9	9
3	$n_3^2$	9	9	9

**Tabla 13***Valores hallados para  $y_{ij}$ ,  $S_{rj}$ ,  $S_{rj}^2$* 

DIA	Parámetros	Ley Baja-Ca%	Ley Media-Ca%	Ley Alta-Ca%
1	$y_{prom1}$	1.9915	21.5268	37.0177
2	$y_{prom2}$	2.0283	21.8880	36.7113
3	$y_{prom3}$	1.9836	21.4100	36.1342
1	$y_{prom1}^2$	3.9662	463.4036	1370.3110
2	$y_{prom2}^2$	4.1139	479.0853	1347.7195
3	$y_{prom3}^2$	3.9346	458.3881	1305.6785
1	$S_1$	0.0618	0.3683	0.1878
2	$S_2$	0.0426	0.4041	0.3969
3	$S_3$	0.0132	0.2456	0.8838
1	$S_1^2$	0.0038	0.1356	0.0353
2	$S_2^2$	0.0018	0.1633	0.1575
3	$S_3^2$	0.0002	0.0603	0.7810

**Tabla 14**

Valores hallados para  $n_{ij}(y_{ij})^2$  y  $(n_{ij}-1)*S_{rj}^2$

DIA	Parámetros	Ley Baja-Ca%	Ley Media-Ca%	Ley Alta-Ca%
1	$n_1 * y_{prom1}$	5.975	64.580	111.053
2	$n_2 * y_{prom2}$	6.085	65.664	110.134
3	$n_3 * y_{prom3}$	5.951	64.230	108.403
1	$n_1 * y_{prom1}^2$	11.899	1390.211	4110.933
2	$n_2 * y_{prom2}^2$	12.342	1437.256	4043.158
3	$n_3 * y_{prom3}^2$	11.804	1375.164	3917.035
1	$(n_1-1)*S_1^2$	0.008	0.271	0.071
2	$(n_2-1)*S_2^2$	0.004	0.327	0.315
3	$(n_3-1)*S_3^2$	0.000	0.121	1.562

**Tabla 15**

Valores hallados para  $T_1, T_2, T_3, T_4$  y  $T_5$

Parámetro	Ley Baja-Ca%	Ley Media-Ca%	Ley Alta-Ca%
p	3.000	3.000	3.000
$T_1$	18.010	194.474	329.590
$T_2$	36.044	4202.631	12071.127
$T_3$	9.000	9.000	9.000
$T_4$	27.000	27.000	27.000
$T_5$	0.012	0.718	1.948

**Tabla 16**

Valores hallados para  $S_r^2$ ,  $S_L^2$ ,  $S_R^2$  y  $S_r$ ,  $S_L$ ,  $S_R$

Parámetro	Ley Baja-Ca%	Ley Media-Ca%	Ley Alta-Ca%
$S_r^2$	0.0019	0.1197	0.3246
$S_L^2$	0.0001	0.0222	0.0931
$S_R^2$	0.0020	0.1419	0.4177
$S_r$	0.0440	0.3460	0.5697
$S_L$	0.0088	0.1490	0.3051
$S_R$	0.0449	0.3767	0.6463

**c) Determinación de la desviación estándar relativa**

**Relación de Horrat o valor Horrat:**

Primero se calcula el RSD<sub>(r o R)</sub> (ecuaciones 21 y 22), el RSD de Horwitz (ecuación 24), y el valor de HORRAT (ecuaciones 24 y 25).

**Tabla 17**

Valores hallados para RSD<sub>(r o R)</sub>, RSD<sub>Horwitz</sub> y HO<sub>(r o R)</sub>

Parámetro	Ley Baja-Ca%	Ley Media-Ca%	Ley Alta-Ca%
Prom (y <sub>prom</sub> )	2.00	21.61	36.62
C	0.020	0.216	0.366
RSD <sub>HORWITZ</sub>	3.603	2.519	2.326
RSD <sub>r</sub>	2.199	1.601	1.556
HO <sub>r</sub>	0.610	0.636	0.669
RSD <sub>R</sub>	2.242	1.743	1.765
HO <sub>R</sub>	0.622	0.692	0.759
Condición r	Repetible	Repetible	Repetible
Condición R	Reproducibile	Reproducibile	Reproducibile

Los resultados obtenidos de la prueba de **HO** ( $r$  o  $R$ ) de cada ciclo nos resulta que son datos repetibles y reproducibles.

#### 4.1.5 Determinación de la linealidad

Para la determinación de la linealidad primero se realiza la prueba de atipicidad y probabilidad al conjunto de datos, ver figuras 29 y 30. Se identificarán los parámetros de regresión y sus intervalos de confianza, ecuación de regresión.

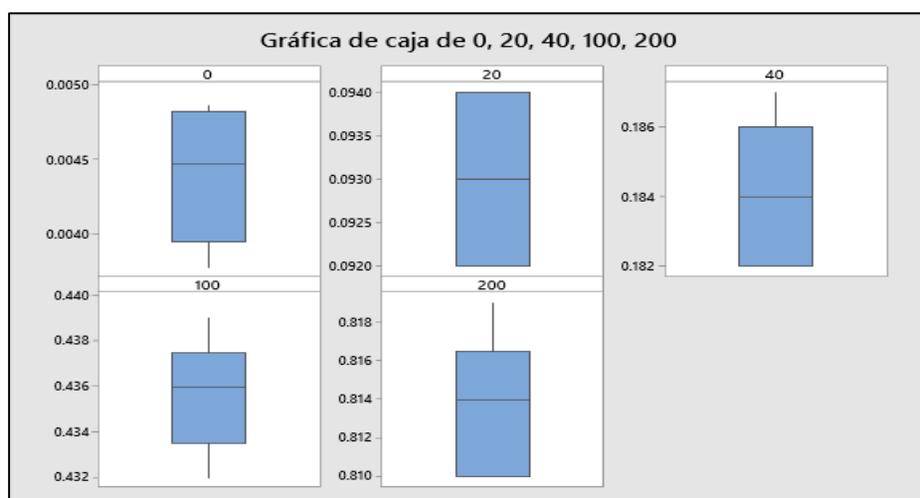
**Tabla 18**

*Datos de respuesta instrumental para determinar el rango lineal*

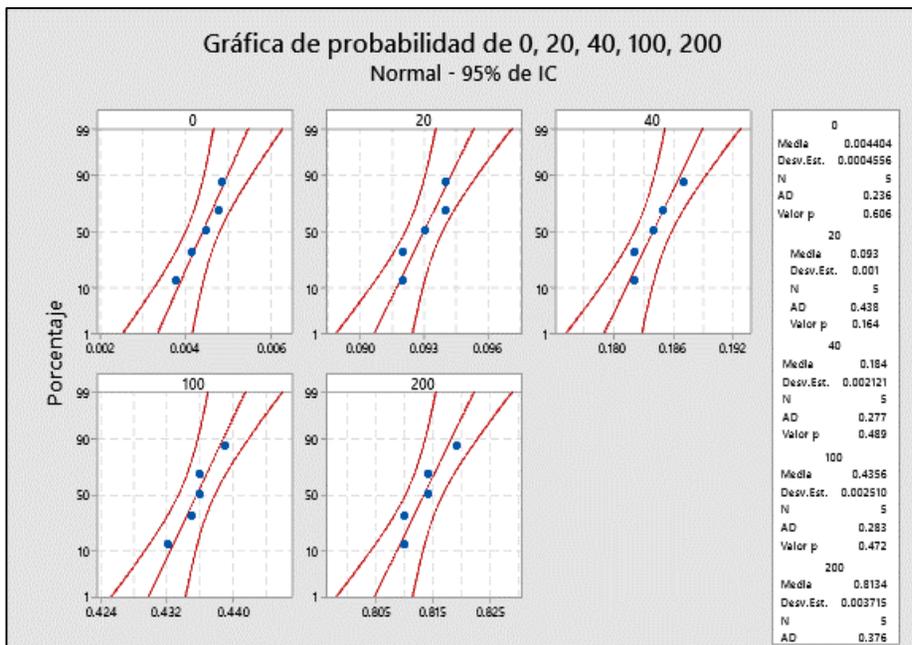
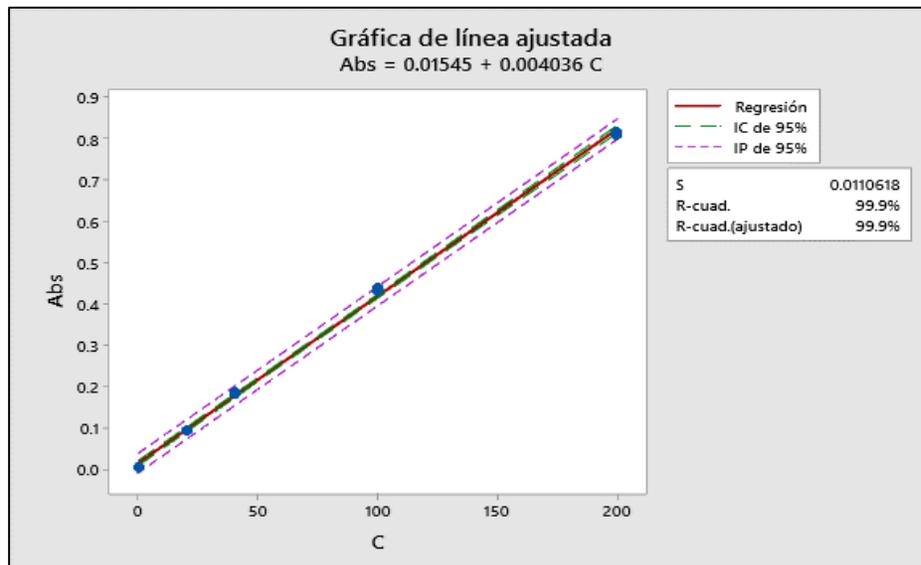
Concentración Ca mg/lit	DIA 01	DIA 02	DIA 03	DIA 04	DIA 05	Absorbancia promedio
0	0.004	0.004	0.005	0.004	0.005	0.004
20	0.092	0.093	0.092	0.094	0.094	0.093
40	0.182	0.182	0.184	0.187	0.185	0.184
100	0.436	0.432	0.435	0.439	0.436	0.436
200	0.810	0.814	0.819	0.814	0.810	0.814

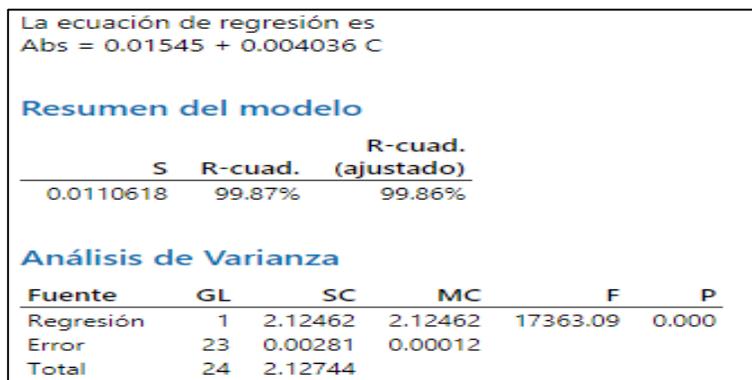
**Figura 29**

*Prueba de valores atípicos - Gráfica de cajas*



*Nota:* Elaborado en el programa de Minitab.

**Figura 30***Prueba de probabilidad**Nota:* Elaborado en el programa de Minitab.**Figura 31***Curva de calibración para la determinación de la linealidad**Nota:* Elaborado en el programa de Minitab

**Figura 32***Análisis de regresión*

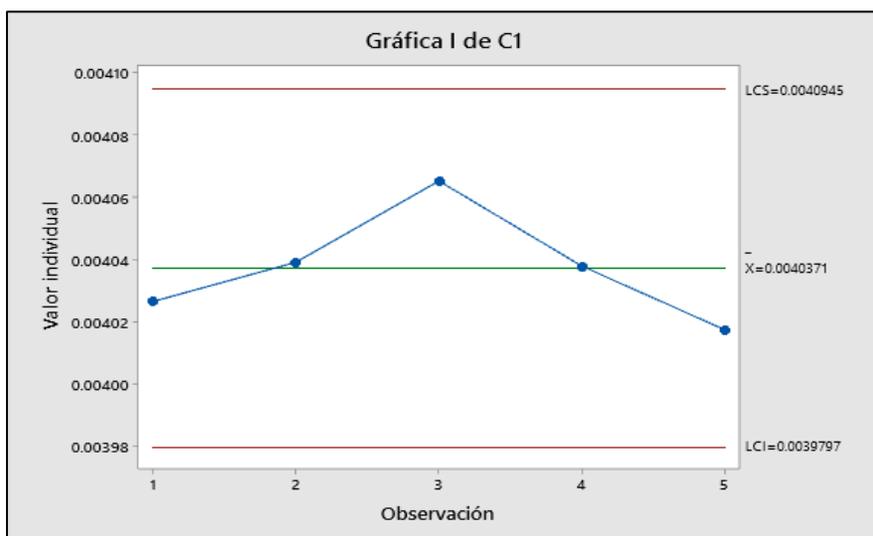
*Nota:* Elaborado en el programa de Minitab

En las figuras 31 y 32 se puede observar que la ecuación de regresión es:

$$Y (Abs) = 0.004036 x C + 0.01545 \text{ con } R^2 = 99.87\%$$

**4.1.6 Determinación de la sensibilidad**

Se determina el límite inferior y superior del método.

**Figura 33***Limites superior e inferior*

*Nota:* Elaborado en el programa de Minitab.

De la figura 33 se tiene que los 5 puntos de la curva de calibración evaluados en los 5 días están dentro de los límites superior e inferior, no presentan sensibilidad.

#### 4.1.7 Determinación del límite de detección y cuantificación

De la curva anterior (Figura 31) se determina que  $Y (\text{Abs}) = 0.004036 \times C + 0.01545$ , por lo tanto, la estimación de la respuesta a concentración cero es  $Y_{bl} = 0.01545$ .

**Tabla 19**

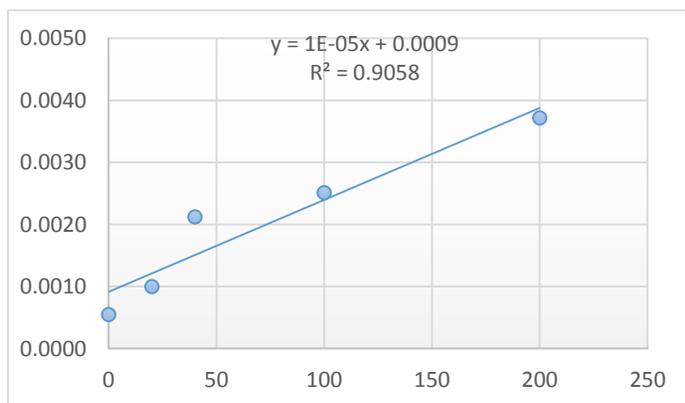
*Datos de las lecturas de los puntos para la determinación de LD y LC*

Concentración Ca mg/lit	Absorbancia Promedio	Desviaciones estándar
0	0.004	0.0005
20	0.093	0.0010
40	0.184	0.0021
100	0.436	0.0025
200	0.813	0.0037

En la figura 34, se muestra la curva de concentración vs la desviación estándar de la absorbancia, donde de la ecuación de la recta a concentración cero nos determina  $S_{bl} = 0.0009$ .

**Figura 34**

*Curva de concentración vs desviaciones estándar para determinar el LD y LC*



*Nota:* Elaborado en el programa Microsoft Excel

Utilizando las ecuaciones para la obtención del límite de detección y cuantificación, los valores del promedio de la lectura del blanco y la desviación estándar se obtienen los siguientes hallazgos para el límite de detección y límite de cuantificación:

- Límite de detección: 4.506 ppm
- Límite de cuantificación: 6.088 ppm

#### **4.1.8 Determinación de la veracidad**

Para la obtención de la veracidad se utiliza los datos utilizados en la medición de las desviaciones de repetibilidad y reproducibilidad.

**Tabla 20**

*Valores hallados para P value*

	<b>Ley Baja-Ca%</b>	<b>Ley Media-Ca%</b>	<b>Ley Alta-Ca%</b>
Hipótesis nula	$H_0: \mu = 2$	$H_0: \mu = 21.4$	$H_0: \mu = 36.7$
Hipótesis alterna	$H_1: \mu \neq 2$	$H_1: \mu \neq 21.4$	$H_1: \mu \neq 36.7$
Valor T	0.08	1.69	-0.38
Valor p	0.939	0.129	0.716

*Nota:* En la tabla 20 se tiene que los hallazgos encontrados del P value de la prueba son mayores a 0.05, por lo tanto, el método es veraz. Elaborado en el programa de Minitab

#### **4.1.9 Determinación de la especificidad**

En la Figura 35 se muestra que el valor hallado para Pvalue es: 0.108, mayor a 0.05 que explica que la técnica es específica.

**Figura 35***Prueba de especificidad, t-student*

Estadísticas descriptivas				
N	Media	Desv.Est.	Error estándar de la media	IC de 95% para $\mu$
60	21.4476	0.2259	0.0292	(21.3893, 21.5060)
$\mu$ : media de Ley Ca %				
Prueba				
Hipótesis nula		$H_0: \mu = 21.4$		
Hipótesis alterna		$H_1: \mu \neq 21.4$		
Valor T	Valor p			
1.63	0.108			

*Nota:* Elaborado en el programa de Minitab.**4.1.10 Determinación de la homogeneidad de varianzas**

Se observa en la figura 36 y 37 que los valores para el P value es 0.347, mayor a 0.05, indica que tiene una igualdad de varianzas, los datos son homogéneos.

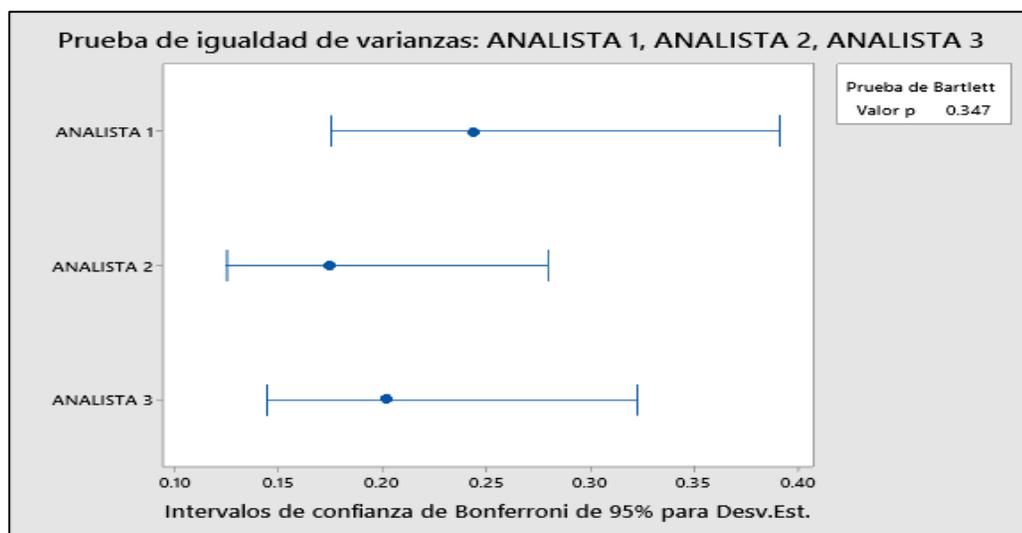
**Figura 36***Prueba igualdad de varianzas -ANOVA*

Intervalos de confianza de Bonferroni de 95% para desviaciones estándar				
Muestra	N	Desv.Est.	IC	
ANALISTA 1	20	0.244360	(0.175512, 0.391216)	
ANALISTA 2	20	0.174713	(0.125488, 0.279712)	
ANALISTA 3	20	0.201641	(0.144829, 0.322823)	
Nivel de confianza individual = 98.3333%				
Pruebas				
Método	Estadística de prueba	Valor p		
Bartlett	2.12	0.347		

*Nota:* Elaborado en el programa de Minitab.

**Figura 37**

*Prueba igualdad de varianzas*



*Nota:* Elaborado en el programa de Minitab.

#### 4.2 Resumen final de la validación del método

En la tabla 21 se observa el resumen final de la validación de la técnica analítica.

**Tabla 21***Resultados obtenidos durante la validación de la metodología analítica*

Parámetro de desempeño	Pruebas estadísticas	Tipo de resultados	Criterio de aceptación	Resultado	Decisión final
Atipicidad	Prueba Grubbs	Distribución normal	$G < 5\%$	Figura 24	Analista sin resultado atípico Los resultados no tienen valores atípicos
	Grafica de cajas	Distribución normal		Figura 25 y 27	
Normalidad	Prueba de Anderson Darling	Distribución normal	$P_{\text{value}} > 0.05$	Figura 26 y 28	Los datos pertenecen a una distribución normal.
Consistencia	Prueba de Mandel h	Distribución normal	$h < 5\%$	$h(5\%) = 1.15$	Los resultados son consistentes.
	Prueba de Mandel k	Distribución normal	$k < 5\%$	$k(5\%) = 1.45$	Los resultados son consistentes.
Precisión	Prueba de Cochran C	Distribución normal	$C < 5\%$	$C(\%) = 0.798$	Los resultados de analista son precisos
	RSD de Horwitz	Distribución normal	$RSD < RSD_{\text{Horwitz}}$	$RSD_r = 2.199$ $RSD_R = 2.242$ $RSD_{\text{Horwitz}} = 3.603$	El método es preciso
	Prueba de HOR	Distribución normal	$HO = 0.5 \text{ a } 2$	$HO_r(\text{ley baja}) = 0.610$ $HO_r(\text{ley media}) = 0.636$ $HO_r(\text{ley alta}) = 0.669$ $HO_R(\text{ley baja}) = 0.622$ $HO_R(\text{ley media}) = 0.692$ $HO_R(\text{ley alta}) = 0.759$	Los resultados son repetibles y reproducibles
Linealidad	$R^2$	Distribución normal	$R^2$	$R^2 = 99.86\%$	El método es lineal.
Límite de detección	-	Distribución normal		4.506 ppm	
Límite de cuantificación	-	Distribución normal		6.088 ppm	
Especificidad	T-Student	Distribución normal	$P_{\text{value}} \geq 0.05$ $P_{\text{value}} < 0.05$	$P = 0.108$	El método es específico
Homogeneidad	Igualdad de varianzas	Distribución normal	$P_{\text{value}} \geq 0.05$ $P_{\text{value}} < 0.05$	$P = 0.347$	Al 95% de confiabilidad los datos presentan varianzas iguales.

## Conclusiones

1. Se validó una técnica de estudio por AAS para analizar Calcio en muestras geoquímicas al cumplir con los requerimientos para los parámetros de desempeño de la norma 17025, donde se exhibió que la técnica tiene la capacidad para dar hallazgos válidos y confiables. El método es consistente, preciso, veraz, límite de detección = 4.506 ppm, límite de cuantificación = 6.088 ppm, tiene una distribución normal.
2. Con la nueva metodología validada se dispone de los parámetros para el desarrollo de determinación de calcio a condiciones reales de la instalación.
3. Se evaluó los resultados obtenidos de la metodología, mediante la estadística.

- **Consistencia**

Prueba de Mandel (h): los valores de  $h_1=0.040$ ,  $h_2= -1.019$  y  $h_3= 0.980$  son menores al valor de tablas  $h=1.15$  al 1% y  $h = 1.15$  al 5% de significancia. Se tiene resultados consistentes.

Prueba de Mandel (k): los valores de  $k_1=1.17$ ,  $k_2= 0.836$  y  $k_3= 0.965$  son menores al valor de tablas  $k = 1.58$  al 1% y  $k=1.45$  al 5% de significancia.

- **Precisión:**

Prueba de Cochran (c): el valor de Cochran calculado es  $C= 0.4562$  es menor al valor de tablas  $c =0.883$  al 1% y  $c=0.798$  al 5% de significancia. Se tiene resultados de los analistas precisos.

Bajo condiciones de Repetibilidad (r) y Reproducibilidad (R) a partir de análisis de varianzas: los resultados obtenidos de la prueba de HO (r o R) de cada ciclo están dentro de 0.5 y 2 lo cual nos resulta que son datos repetibles y reproducibles.

- **Límite de detección y cuantificación**

El Límite de detección del método es 4.506 ppm, indica que es la menor cantidad de elemento detectado y el límite de cuantificación es 6.088 ppm, lo cual indica que es la más pequeña concentración que se puede cuantificar.

- **Veracidad**

Los valores obtenidos de p (ley baja) es 0.939, p (ley media) es 0.129 y p (ley alta) es 0.716, estos resultados son mayores que 0.05, por lo tanto, el método es veraz.

- **Especificidad**

El valor obtenido de p es 0.108, mayor a 0.05 que explica que la técnica es específica.

- **Homogeneidad de varianzas**

Se realizó el cálculo de la homogeneidad con la técnica estadística ANOVA. el valor obtenido para el P value es 0.347, mayor a 0.05, indica que tiene una igualdad de varianzas, los datos son homogéneos.

4. El método ya puede ser aplicado en las instalaciones del laboratorio a muestras de minerales de Calcio, a partir del desarrollo de la metodología validada.

### **Recomendaciones**

1. Monitorear constantemente las diferentes actividades en el laboratorio químico para así mejorar la calidad de los resultados.
2. Mejorar capacitación constante al personal referente a la preparación de curvas de calibración con precisión, exactitud para obtener una buena linealidad y evitar sesgos negativos y positivos.
3. Tener en cuenta que los materiales de vidrio deben de estar bien lavados para asegurar la calidad.
4. Tener en cuenta las especificaciones, condiciones contempladas en el manual de espectrofotómetro para la operatividad del equipo.
5. Trabajar con las campanas extractoras encendidas y EPPs adecuados para la tarea.
6. Utilizar gafas oscuras contra la radiación UV, para la llama de óxido nitroso.

### **Experiencia personal profesional adquirida**

Como bachiller de Ingeniería Química me desempeñe como Operario de Laboratorio por un periodo de 1 año y 7 meses, después como Analista Químico de minerales por un periodo de 1 año y 4 meses. Finalmente me desempeñe con el cargo de Supervisor de Turno Análisis Químico Minerales.

He tenido la oportunidad de laborar en ALS PERU S.A por un periodo de 4 años y 5 meses, en los cuales pude hacer línea de carrera y afianzar mis conocimientos. Se recibió constante capacitaciones y entrenamientos en todos los procedimientos, así como la participación en auditorias de control de calidad tanto dentro y fuera de la empresa. Llegué a obtener un alto desempeño en los 3 cargos que me designaron.

En todas las actividades realizadas: lecturas de muestras en AAS, revisión y verificación de la operatividad de los equipos instrumentales AAS y Analizador de Azufre y Carbono, planificación de la jornada laboral, cumplimiento con los tiempos de entrega de resultados establecidos y supervisión en el análisis químico de las muestras, se cumplieron todos los procedimientos y protocolos establecidos. Se garantizó el cumplimiento del sistema de calidad del laboratorio, se realizó constante capacitación al personal bajo mi cargo en las tareas específicas del laboratorio y se dio el cumplimiento con la seguridad, calidad, productividad y puntualidad en cada tarea, de acuerdo a las normativas vigentes.

## Bibliografía

- Agilent. (30 de 01 de 2023). *Agilent 240/280 Series AA (including Zeeman)*. Obtenido de <https://www.agilent.com/cs/library/usermanuals/public/1547.pdf>
- ALS GLOBAL. (16 de 01 de 2024). Obtenido de <https://www.alsglobal.com/en/>
- ALS GLOBAL. (16 de 01 de 2024). Obtenido de <https://www.alsglobal.com/es-pe>
- Ambientales, C. (30 de 08 de 2022). Determinación de fosfatos en aguas por espectrofotometría. *Técnicas Avanzadas en Química*. Obtenido de [https://www.upo.es/depa/webdex/quimfis/docencia/TAQ/curso0405/TAQP1\\_0405.pdf](https://www.upo.es/depa/webdex/quimfis/docencia/TAQ/curso0405/TAQP1_0405.pdf)
- Aragón, N. (21 de 08 de 2017). *Implementación de una metodología para la determinación de azúcares reductores por cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) en jugos de caña y estudio comparativo con el método volumétrico Lane y Eynon en el laboratorio*. Popayán. Obtenido de [http://repositorio.unicauca.edu.co:8080/bitstream/handle/123456789/4253/Implementaci%C3%B3n%20de%20una%20metodolog%C3%ADa%20para%20la%20determinaci%C3%B3n%20de%20az%C3%BAcares%20reductores%20por%20cromatograf%C3%ADa%20l%C3%ADquida%20de%20alto%20rendimiento%20\(](http://repositorio.unicauca.edu.co:8080/bitstream/handle/123456789/4253/Implementaci%C3%B3n%20de%20una%20metodolog%C3%ADa%20para%20la%20determinaci%C3%B3n%20de%20az%C3%BAcares%20reductores%20por%20cromatograf%C3%ADa%20l%C3%ADquida%20de%20alto%20rendimiento%20()
- Arango Escobar, A. (2020). *Implementación y estandarización del método para la determinación de arsénico en muestras de aguas en influencia minera por espectroscopia de absorción atómica generador de hidruros*. Colombia. Obtenido de <https://repository.unad.edu.co/bitstream/handle/10596/33332/aaarangoe.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Blogger. (01 de 10 de 2022). *Blogspot*. Obtenido de <http://absorcion-atmica.blogspot.com/2012/02/optimizacion-de-la-llama-alineacion-del.html>

- Boves Bello, M. &. (30 de 08 de 2017). EFECTO DE LOS ANIONES  $H_2PO_4^-$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $SO_4^{2-}$  Y  $NO_3^-$  EN LA REMOCIÓN DE Cu POR EL MINERAL HEMATITA. *Revista Bases de la Ciencia*. Obtenido de [https://www.researchgate.net/figure/Figura-1-Curva-de-calibracion-para-el-elemento-cobre-por-medio-de-FAAS\\_fig1\\_332235779](https://www.researchgate.net/figure/Figura-1-Curva-de-calibracion-para-el-elemento-cobre-por-medio-de-FAAS_fig1_332235779)
- Crawford, C. (2019). *Documentacion y validacion de un metodo para determinar metales en Bunker, por espectroscopia de absorcion atomica, realizando un pretratamiento con una bomba de digestion humeda (Anton Paar HPA-S); de acuerdo con los requisitos tecnicos*. San Pedro- Costa Rica. Obtenido de <http://repo.sibdi.ucr.ac.cr:8080/jspui/bitstream/123456789/19046/1/44637.pdf>
- De La Cruz Yarasca, D. P., & Trinidad Yanayaco, L. (2016). *Estudio de métodos de digestión de muestras geoquímicas para análisis de hierro por volumetría*. Obtenido de <https://repositorio.uncp.edu.pe/handle/20.500.12894/3751>
- Garcia Arberas, I. (2018). *Puesta en marcha de un equipo de absorción atómica con cámara de grafito para la determinación de V y Ni en productos derivados del petróleo*. Leioa. Obtenido de [https://addi.ehu.es/bitstream/handle/10810/30540/TFG\\_Garcia\\_Arberas\\_Itxaso.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://addi.ehu.es/bitstream/handle/10810/30540/TFG_Garcia_Arberas_Itxaso.pdf?sequence=1&isAllowed=y)
- Gómez, S. (2018). *Análisis Químico Instrumental en el área de absorción atómica en la empresa: Alex Stewart (Assayers) del Perú S.R.L*. Callao. Obtenido de [http://repositorio.unac.edu.pe/bitstream/handle/20.500.12952/2897/GOMEZ%20VASQUEZ\\_TRABAJACAD\\_2018.pdf?sequence=4&isAllowed=y](http://repositorio.unac.edu.pe/bitstream/handle/20.500.12952/2897/GOMEZ%20VASQUEZ_TRABAJACAD_2018.pdf?sequence=4&isAllowed=y)
- Gonzales Baca, L. (2017). *Manual de Validación de Métodos Analíticos con Aplicaciones de Microsoft Excel 2010*.

GONZÁLEZ, E. (16 de 02 de 2023). Obtenido de

<https://cidesi.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1024/343/1/M-MEGC-2015.pdf>

Guzmán, A. (2022). *Óptica y fotónica: ciencia y tecnología de la luz* (Vol. 46). Obtenido de

[https://racefyn.co/index.php/racefyn/article/view/optica\\_y\\_fotonica\\_ciencia\\_y\\_tecnologia\\_de\\_la\\_luz/3314](https://racefyn.co/index.php/racefyn/article/view/optica_y_fotonica_ciencia_y_tecnologia_de_la_luz/3314)

Hernandez Juarez, L. (2018). *Espectroscopia de absorcion atomica*. España. Obtenido de

<https://es.slideshare.net/oinotnanauj/espectroscopia-absorcion-emisionatomica-178185780>

Hernandez, L. (2018). *Espectroscopia de absorcion atomica*. España. Obtenido de

<https://es.slideshare.net/oinotnanauj/espectroscopia-absorcion-emisionatomica-178185780>

Las Bambas. (2023). *MAPA DE COMUNIDADES*. Obtenido de Minerals and Metals Group.

Lopez, M. (03 de 10 de 2022). *SCRIBD*. Obtenido de

<https://es.scribd.com/document/502343778/3>

López, P. (2019). *Modificación de hidrotalcitas para su incorporación a matrices*

*termoplásticas*. Cartagena. Obtenido de

<https://repositorio.upct.es/bitstream/handle/10317/7995/tfg-lop-mod.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

Marín, E., Alzate, S., & Serna, A. (2020). Estación de medición de Rayos Ultravioleta

energizado por un Sistema Fotovoltaico. *INGE CUC*, 16(2), 163-179. Obtenido de

<https://revistascientificas.cuc.edu.co/ingecuc/article/view/2633/2976>

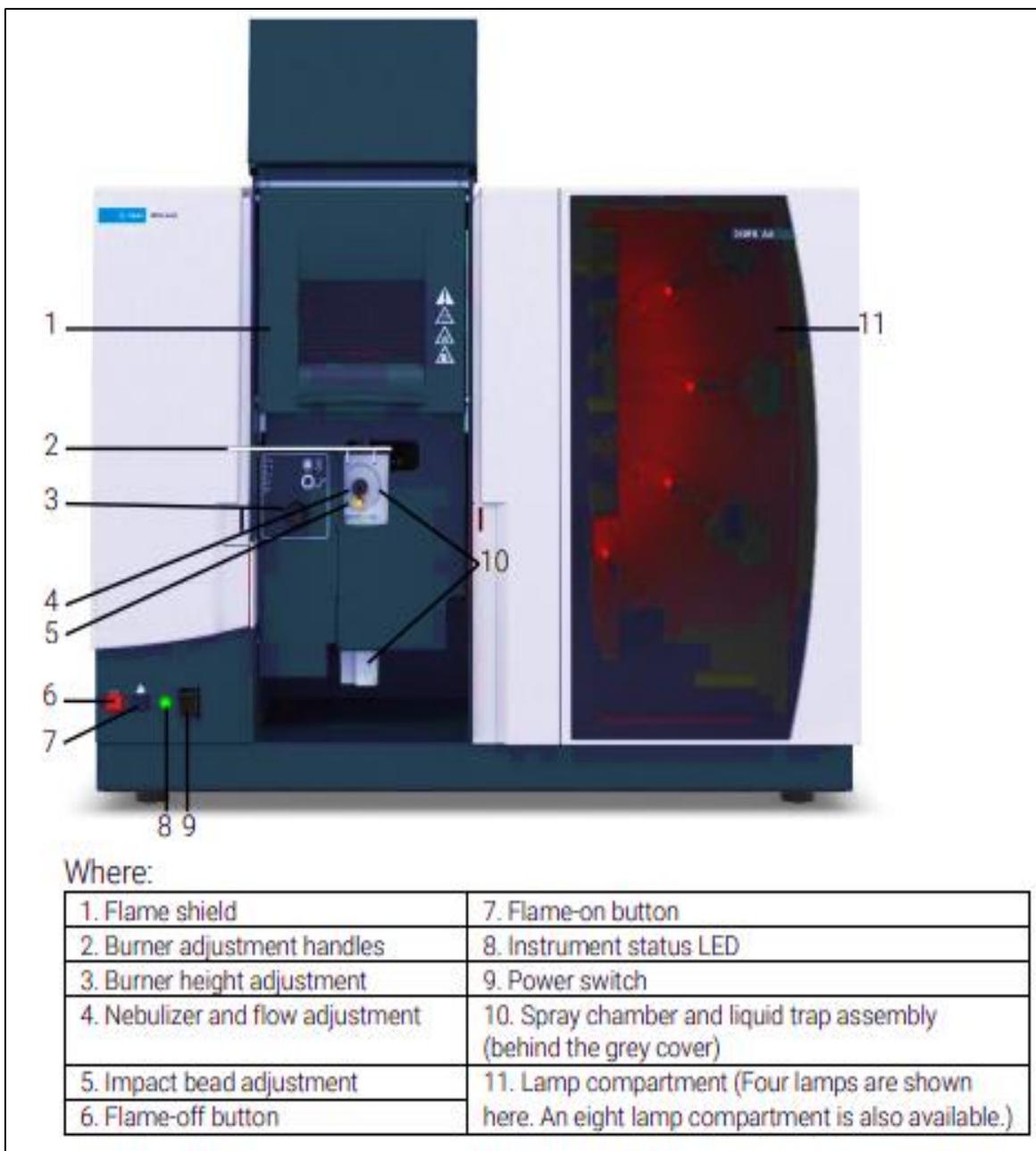
Martinez Rojas, M. (2019). *Optimizacion economica en el proceso del analisis quimico de*

*minerales de cobre, plomo y zinc por espectroscopia de absorcion atomica en la empresa*

- SGS del Perú SAC. Ayacucho. Obtenido de  
[http://repositorio.unsch.edu.pe/bitstream/UNSCH/3423/1/TESIS%20Q512\\_Mar.pdf](http://repositorio.unsch.edu.pe/bitstream/UNSCH/3423/1/TESIS%20Q512_Mar.pdf)
- Química, F. d. (2008). *Manual de Química analítica II*.
- Rivera, C., & Rodríguez, M. d. (2006). *Uso de la ecuación de Horwitz en laboratorios de ensayos NMX-EC.17025-IMNC-2006*.
- Sánchez Maza, Y. (2018). *Evaluación de parámetros de las curvas de calibración para optimizar la determinación de zinc y plata por absorción atómica en minerales sulfurados*. Lambayeque. Obtenido de  
<https://repositorio.unprg.edu.pe/bitstream/handle/20.500.12893/4323/BC-TES-TMP-3145.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Tobalina, F. (03 de 10 de 2022). Soluciones Instrumentales, Trucos y Consejos en Técnicas de Absorción Atómica. *Agilent Technologies*, 9. Obtenido de  
<https://www.agilent.com/cs/library/slidepresentation/Public/E-seminar%20trucos%20y%20consejos%20AA.pdf>
- Wikipedia. (08 de 8 de 2022). *Wikiwand*. Obtenido de  
[https://www.wikiwand.com/es/Ley\\_de\\_Beer-Lambert](https://www.wikiwand.com/es/Ley_de_Beer-Lambert)
- Zapana, E. (2019). *Aseguramiento de la calidad de resultados en análisis de muestras geoquímicas en el laboratorio ALS Perú S.A. Cotabambas – Apurímac*. Puno. Obtenido de <https://repositorioslatinoamericanos.uchile.cl/handle/2250/3280206>

## Anexos

### Anexo 1: Espectrofotómetro de absorción atómica Varian 240



Where:

1. Flame shield	7. Flame-on button
2. Burner adjustment handles	8. Instrument status LED
3. Burner height adjustment	9. Power switch
4. Nebulizer and flow adjustment	10. Spray chamber and liquid trap assembly (behind the grey cover)
5. Impact bead adjustment	11. Lamp compartment (Four lamps are shown here. An eight lamp compartment is also available.)
6. Flame-off button	

*Nota:* Adaptado de Agilent (2023)

## **Anexo 2: Conocimiento del manejo del Software SpectrAA (Varian 240)**

### **a) Calentamiento de la lámpara**

- Iniciar el software SPECTRAA realizando doble click.
- Hacer click en Edit Method luego en la pestaña Develop, se abrirá una pestaña.
- Digitar la posición de la lámpara.
- Digitar la corriente de la lámpara (Lamp Current), escoger la longitud de onda (Wavelength), la rendija (Slit) y si en caso se realizara la lectura con la corrección de fondo (Background).
- Hacer click en la pestaña de Standards y colocar los puntos de la curva de calibración.
- Hacer click en la pestaña QCP y colocar el QC Blank y estándares. Cerrar el cuadro de dialogo de Edit Method
- Elegir la pestaña Labels en el software SPECTRAA
- Hacer click en Import Labels, luego insertar el número de RUN de lectura.
- Realizar click en Analisis luego en el botón OPTIMIZE (optimizar), se encenderá la lámpara.

### **b) Alineación del haz de la lámpara**

Se realiza la alineación cuando se cambia el quemador, cuando hay variaciones en las absorbancias de los métodos.

- Girar las manijas de ajuste de la lámpara hasta obtener la máxima señal. Hacer click en el icono RE ESCALE.
- Introducir el quemador en la cámara con su longitud ajustada a 10 cm o 5 cm, evitando aplicar demasiada presión en la conexión del quemador.

- Apretar los extremos del controlador de giro del quemador, hasta la cabeza del quemador este en dirección al recorrido de la luz.
- Colocar la tarjeta de alineación sobre el quemador y a la mitad para observar el haz de la lámpara.
- Ajustar el quemador usando las perillas de ajuste vertical y horizontal (se encuentra al frente de la caja de gas)
- Encender la flama presionando el botón de encendido.
- En la caja de dialogo de la pestaña Optimizar, ajustar el flujo de acetileno y oxidante (aire u óxido nitroso)
- Pulsar el icono OPTIMIZAR SEÑAL en la caja de diálogo.
- Pulsar el icono INST CERO en la caja de dialogo para que sea a cero las muestras de la lámpara CH.
- Maximizar la señal utilizando el punto más superior de la curva de calibración, para encontrar la señal máxima, ajustar el quemador de modo horizontal, vertical y rotacional, posteriormente calibrar la bola de impacto (para abrir o cerrar el Venturi).
- Para elementos que tienen la señal demasiada alta como el Zinc, se reduce la sensibilidad girando el quemador en sentido horario.
- Luego enjuagar el nebulizador aspirando agua desionizada y hacer en OK en la caja de diálogos.
- Leer blancos instrumentales
- Leer la curva de calibración para verificar la linealidad de la curva

- Para verificar si la curva está bien construida se usará el estándar QC (solución que tiene diferente concentración y curva de calibración). Se realizará la verificación de la curva cada 20 muestras.
- Diluir las muestras que alcancen el punto máximo de la curva.
- Extinguir la llama, la lámpara, el equipo y extractor de gases.

**c) Ajuste del nebulizador**

Se realiza el ajuste del nebulizador cuando se realiza el mantenimiento, limpieza y cambio de partes.

- Encender la flama del equipo.
- Inhalar el blanco y pulsar en Auto Zero.
- Inhalar el estándar de cobre 5 ppm y girar suavemente la perilla hasta alcanzar la máxima absorbancia
- Enjuagar con agua desionizada, apagar la flama y cerrar los gases.

**d) Limpieza del equipo**

- Apagar la lámpara dejar enfriar.
- Dejar enfriar el quemador por 5 minutos
- Remover la cámara de nebulización, quitar la trampa y enjuagarla con agua.
- Unir todas las piezas y llenar trampa con agua des ionizada.
- Colocar al equipo de AA.

### Anexo 3: Cookbook para el análisis de calcio

9.46

Methods - Method1 of 3 (\*) (QC=On)

Measurement Optical SIPS Standards Calibration QC Tests Sampler Notes Cookbook

Tube	Sample Labels	Ca 422.7 Abs	Ca 422.7 Abs
1	20911684-001	0.0004	
2	20911684-002	1.6243a	0.6598
3	20911684-003	0.6304	
4	20911684-004	0.6300	
5	20911684-005	0.9293	0.1129
6	20911684-006	1.3507	0.2261
7	20911684-007	0.8432	0.1039
8	20911684-008	1.0654	0.1411
9	20911684-009	1.3479	0.2301
10	20911684-010	1.7083a	0.8612

Ca X19 (Flame) - analysis time to date:  
Worksheet Saved  
Analysis paused 6:44:42 PM 2021-06-02  
Operator stopped analysis whilst paused  
Worksheet Saved  
Worksheet Saved  
Worksheet opened 5:43:04 AM 2021-06-03  
Worksheet Saved  
Worksheet opened 6:40:14 PM 2021-06-03  
Worksheet Saved  
Worksheet opened 10:08:36 AM 2021-06-03  
Worksheet Saved  
Worksheet Saved  
Worksheet opened 4:19:54 PM 2021-06-08

Element cookbook

Calcium (Ca) Atomic No. 20

Flame type: N2O/Acetylene

Wavelength (nm)	Slit (nm)	Conc (mg/L) for 0.2 Abs	Lamp Intensity
422.7	0.5	0.8	100.0
239.9	0.2	160	10.0

INTERFERENCES  
Chemical interferences in the air-acetylene flame are pronounced and have been fairly well documented. These interferences which depress the calcium absorbance can be eliminated by the introduction of a releasing agent such as strontium (5000 mg/L) or lanthanum (10000 mg/L). Normally the addition of a releasing agent is used in conjunction with the practice of matching sample and standard solutions to obviate combined interference effects.

< Back Next >

Ca Ca Ca

Ok Cancel Help

Ca Method 1 of 3  
Absorbance Integrate 0.8 s

100 Concentration N2O/Acetylene

Manual BC Off

Row 1 of 252  
Result rows: 17

Nota: Tomado de Software SpectrAA

#### Anexo 4: Indicadores para los estadísticos de Mandel

##### Indicadores para las estadísticas de h y k de Mandel en el nivel de significación de 1%

P	H	K								
		N								
		2	3	4	5	6	7	8	9	10
3	1,15	1,71	1,64	1,58	1,53	1,49	1,46	1,43	1,41	1,39
4	1,49	1,91	1,77	1,67	1,60	1,55	1,51	1,48	1,45	1,43
5	1,72	2,05	1,85	1,73	1,65	1,59	1,55	1,51	1,48	1,46
6	1,87	2,14	1,90	1,77	1,68	1,62	1,57	1,53	1,50	1,47
7	1,97	2,2	1,94	1,79	1,70	1,63	1,58	1,54	1,51	1,48
8	2,06	2,25	1,97	1,81	1,71	1,65	1,59	1,55	1,52	1,49
9	2,13	2,29	1,99	1,82	1,73	1,66	1,60	1,56	1,53	1,50
10	2,18	2,32	2,00	1,84	1,74	1,66	1,61	1,57	1,53	1,50
11	2,22	2,30	2,01	1,85	1,74	1,67	1,62	1,57	1,54	1,51
12	2,25	2,36	2,02	1,85	1,75	1,68	1,62	1,58	1,54	1,51
13	2,27	2,38	2,03	1,86	1,76	1,68	1,63	1,58	1,55	1,52
14	2,30	2,39	2,04	1,87	1,76	1,69	1,63	1,58	1,55	1,52
15	2,32	2,41	2,05	1,87	1,76	1,69	1,63	1,59	1,55	1,52
P = Número de etapas en un determinado nivel										
n = Número de duplicados dentro de cada etapa en ese nivel										

Nota: Tomada del Dr.J.Mandel

##### Indicadores para las estadísticas de h y k de Mandel en el nivel de significación de 5%

P	H	K								
		N								
		2	3	4	5	6	7	8	9	10
3	1,15	1,65	1,53	1,45	1,40	1,37	1,34	1,32	1,30	1,29
4	1,42	1,76	1,59	1,50	1,44	1,40	1,37	1,35	1,33	1,31
5	1,57	1,81	1,62	1,53	1,46	1,42	1,39	1,36	1,34	1,32
6	1,66	1,85	1,64	1,54	1,48	1,43	1,40	1,37	1,35	1,33
7	1,71	1,87	1,66	1,55	1,49	1,44	1,41	1,38	1,36	1,34
8	1,75	1,88	1,67	1,56	1,50	1,45	1,41	1,38	1,36	1,34
9	1,78	1,90	1,68	1,57	1,50	1,45	1,42	1,39	1,36	1,35
10	1,80	1,90	1,68	1,57	1,50	1,46	1,42	1,39	1,37	1,35
11	1,82	1,91	1,69	1,58	1,51	1,46	1,42	1,39	1,37	1,35
12	1,83	1,92	1,69	1,58	1,51	1,46	1,42	1,40	1,37	1,35
13	1,84	1,92	1,69	1,58	1,51	1,46	1,43	1,40	1,37	1,35
14	1,85	1,92	1,70	1,59	1,52	1,47	1,43	1,40	1,37	1,35
15	1,86	1,93	1,70	1,59	1,52	1,47	1,43	1,40	1,38	1,36
P = Número de etapas en un determinado nivel										
n = Número de duplicados dentro de cada etapa en ese nivel										

Nota: Tomada del Dr.J.Mandel

## Anexo 5: Valores para la prueba de Cochran

TABLA 4 - Valores críticos para la prueba de Cochran

P	N = 2		n = 3		n = 4		n = 5		n = 6	
	1%	5%	1%	5%	1%	5%	1%	5%	1%	5%
2	-	-	0,995	0,975	0,979	0,939	0,959	0,906	0,937	0,877
3	0,993	0,967	0,942	0,871	0,883	0,798	0,834	0,746	0,793	0,707
4	0,968	0,906	0,864	0,768	0,781	0,684	0,721	0,629	0,676	0,590
5	0,928	0,841	0,788	0,684	0,696	0,598	0,633	0,544	0,588	0,506
6	0,883	0,781	0,722	0,616	0,626	0,532	0,564	0,480	0,520	0,445
7	0,838	0,727	0,664	0,561	0,568	0,480	0,508	0,431	0,466	0,397
8	0,794	0,680	0,615	0,516	0,521	0,438	0,463	0,391	0,423	0,360
9	0,754	0,638	0,573	0,478	0,481	0,403	0,425	0,358	0,387	0,329
10	0,718	0,602	0,536	0,445	0,447	0,373	0,393	0,331	0,357	0,303
11	0,684	0,570	0,504	0,417	0,418	0,348	0,366	0,308	0,332	0,281
12	0,653	0,541	0,475	0,392	0,392	0,326	0,343	0,288	0,310	0,262
13	0,624	0,515	0,450	0,371	0,369	0,307	0,322	0,271	0,291	0,243
14	0,599	0,492	0,427	0,352	0,349	0,291	0,304	0,255	0,274	0,232
15	0,575	0,471	0,407	0,335	0,332	0,276	0,288	0,242	0,259	0,220
16	0,553	0,452	0,388	0,319	0,316	0,262	0,274	0,230	0,246	0,208
17	0,532	0,434	0,372	0,305	0,301	0,250	0,261	0,219	0,234	0,198
18	0,514	0,418	0,356	0,293	0,288	0,240	0,249	0,209	0,223	0,189
19	0,496	0,403	0,343	0,281	0,276	0,230	0,238	0,200	0,214	0,181
20	0,480	0,389	0,330	0,270	0,265	0,220	0,229	0,192	0,205	0,174
21	0,465	0,377	0,318	0,261	0,255	0,212	0,220	0,185	0,197	0,167
22	0,450	0,365	0,307	0,252	0,246	0,204	0,212	0,178	0,189	0,160
23	0,437	0,354	0,297	0,243	0,238	0,197	0,204	0,172	0,182	0,155
24	0,425	0,343	0,287	0,235	0,230	0,191	0,197	0,166	0,176	0,149
25	0,413	0,334	0,278	0,228	0,222	0,185	0,190	0,160	0,170	0,144
26	0,402	0,325	0,270	0,221	0,215	0,179	0,184	0,155	0,164	0,140
27	0,391	0,316	0,262	0,215	0,209	0,173	0,179	0,150	0,159	0,135
28	0,382	0,308	0,255	0,209	0,202	0,168	0,173	0,146	0,154	0,131
29	0,372	0,300	0,248	0,203	0,196	0,164	0,168	0,142	0,150	0,127
30	0,363	0,293	0,241	0,198	0,191	0,159	0,164	0,138	0,145	0,124
31	0,355	0,286	0,235	0,193	0,186	0,155	0,159	0,134	0,141	0,120
32	0,347	0,280	0,229	0,188	0,181	0,151	0,155	0,131	0,138	0,117
33	0,339	0,273	0,224	0,184	0,177	0,147	0,151	0,127	0,134	0,114
34	0,332	0,267	0,218	0,179	0,172	0,144	0,147	0,124	0,131	0,111
35	0,325	0,262	0,213	0,175	0,168	0,140	0,144	0,121	0,127	0,108
36	0,318	0,256	0,208	0,172	0,165	0,137	0,140	0,118	0,124	0,106
37	0,312	0,251	0,204	0,168	0,161	0,134	0,137	0,116	0,121	0,103
38	0,306	0,246	0,200	0,164	0,157	0,131	0,134	0,113	0,119	0,101
39	0,300	0,242	0,196	0,161	0,154	0,129	0,131	0,111	0,116	0,099
40	0,294	0,237	0,192	0,158	0,151	0,126	0,128	0,108	0,114	0,097

*p* = número de laboratorios en un determinado nivel  
*n* = número de resultados de ensayo por celda (véase 7.3.3.3)

## Anexo 6: Métodos estadísticos para la validación

Para obtener una rigurosa información de los resultados, se utilizan herramientas estadísticas que serán necesarios para asegurar los resultados analíticos.

Parámetro de validación	Pruebas estadísticas	Tipo de resultados	Criterio de medición	Decisión
Consistencia	Prueba de Mandel h	Distribución Paramétrica	$h < 5\%$	Los resultados son consistentes
	Prueba de Mandel k	Distribución Paramétrica	$k < 5\%$	Los resultados son consistentes
Variabilidad	Prueba de Cochran C	Distribución Paramétrica	$C < 5\%$	Resultados de analista son precisos
	Prueba de Grubs G	Distribución Paramétrica	$G < 5\%$	Analista sin resultados atípicos
Normalidad	Prueba de Anderson Darling	Distribución Paramétrica	$Pvalue > 0.05$	Datos son normales
Veracidad	T-Student	Distribución Paramétrica	$Tt > t_{experimental}$	El método es veraz
			$Tt < t_{experimental}$	El método no es veraz
	Mann-Whitney	Distribución no Paramétrica	$Pvalue \geq 0.05$	El método es veraz
			$Pvalue < 0.05$	El método no es veraz
Precisión	RSD de Horwitz	Distribución paramétrica	$RSD < RSD_{Horwitz}$	El método es preciso
	Prueba F	Distribución paramétrica	$Pvalue \geq 0.05$	El método es preciso
			$Pvalue < 0.05$	El método no es preciso
Selectividad	Prueba de Chi-Cuadrado	Distribución paramétrica	$\chi^2 < \chi^2_{Tabla}$	El método es selectivo
	Prueba de Verosimilitud (G-Test)	Distribución no paramétrica	$\chi^2 < \chi^2_{Tabla}$	El método es selectivo
Especificidad	T-Student	Distribución paramétrica	$Pvalue \geq 0.05$	El método es específico
			$Pvalue < 0.05$	El método no es específico
Robustez	Mann-Whitney	Distribución no paramétrica	$Pvalue \geq 0.05$	El método es específico
			$Pvalue < 0.05$	El método no es específico
	ANOVA	Distribución paramétrica	$Pvalue \geq 0.05$	El método es robusto
			$Pvalue < 0.05$	El método no es robusto
Kruskal-Wallis	Distribución no paramétrica	$Pvalue \geq 0.05$	El método es robusto	
		$Pvalue < 0.05$	El método no es robusto	

Nota: Adaptado de *Manual de Química analítica II*, Facultad de Ingeniería Química (2008)

## Anexo 7: Norma ISO 9001: 2015

**NORMA  
INTERNACIONAL****ISO 9001**Quinta edición  
2015-09-15Traducción oficial  
Official translation  
Traduction officielle

---

**Sistemas de gestión de la calidad —  
Requisitos***Quality management systems — Requirements**Systèmes de management de la qualité — Exigences*

Publicado por la Secretaría Central de ISO en Ginebra, Suiza, como traducción oficial en español avalada por el *Grupo de Trabajo Spanish Translation Task Force (STTF)*, que ha certificado la conformidad en relación con las versiones inglesa y francesa.

Número de referencia  
ISO 9001:2015 (traducción oficial)

© ISO 2015

## Anexo 8: Norma ISO 17025: 2017

NORMA  
INTERNACIONAL

ISO/IEC  
17025

Traducción oficial  
Official translation  
Traduction officielle

Tercera edición  
2017-11

---

**Requisitos generales para la  
competencia de los laboratorios de  
ensayo y calibración**

*General requirements for the competence of testing and calibration  
laboratories*

*Exigences générales concernant la compétence des laboratoires  
d'étalonnages et d'essais*

Publicado por la Secretaría Central de ISO en Ginebra, Suiza, como traducción oficial en español avalada por el *Translation Management Group*, que ha certificado la conformidad en relación con las versiones inglesa y francesa.



Número de referencia  
ISO/IEC 17025:2017  
(traducción oficial)

© ISO/IEC 2017

**Anexo 9: Norma NTP-ISO/IEC 17025: 2017**

---

**NORMA TÉCNICA  
PERUANA**

---

**NTP-ISO/IEC 17025  
2017**

---

Dirección de Normalización - INACAL  
Calle Las Camelias 817, San Isidro (Lima 27)

Lima, Perú

**Requisitos generales para la competencia de los laboratorios  
de ensayo y calibración**

General requirements for the competence of testing and calibration laboratories

(EQV. ISO/IEC 17025:2017 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories)

**2017-12-27  
3ª Edición**

R.D. N° 057-2017-INACAL/DN. Publicada el 2018-01-03

Precio basado en 49 páginas

I.C.S.: 03.120.20

**ESTA NORMA ES RECOMENDABLE**

Descriptor: Evaluación de la conformidad, competencia, laboratorio de ensayo, laboratorio de calibración

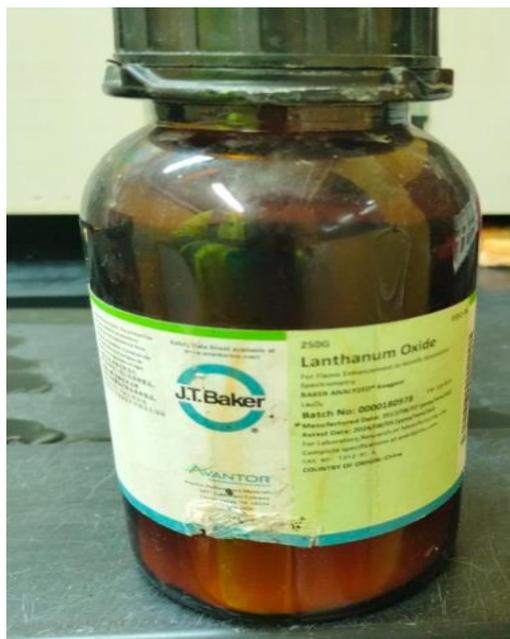
© ISO/IEC 2017 - © INACAL 2017

**Anexo 10: Fotos de los ensayos realizados en el laboratorio ALS Perú S.A****Figura 1: Preparación de las muestras****Figura 2: Materiales de Referencia Certificada**

**Figura 3: Proceso de lectura de muestras en el área de AAS**



**Figura 4: Reactivos**



**Figura 5: Capacitación al personal a mi cargo**

