

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA**

**Facultad de Ciencias**

**Escuela Profesional de Química**



**INFORME DE COMPETENCIA PROFESIONAL  
PARA OPTAR EL TITULO DE  
LICENCIADO QUIMICA**

**VALIDACIÓN DEL MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DE  
METALES EN MUESTRAS DE EXPLORACIÓN POR  
ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA**

**Presentado por:**

**GLADYS ESCOBEDO TORRES**

**Asesor:**

**Lic. Ily M. Maza Mejía**

**LIMA – PERU**

**2013**

## RESUMEN

Se desarrolló en el laboratorio químico de la Cía. Minera Poderosa S.A., un método confiable de análisis por espectrometría de absorción atómica para analizar Cobre, Plomo y Zinc en muestras de prospección por perforación diamantina (DDH) para minerales auríferos.

La técnica analítica se desarrolló debido al nivel de importancia que tienen los resultados de estos análisis para la toma de decisiones de una compañía minera.

La confiabilidad de los resultados obtenidos para el cobre, plomo y zinc por este método se garantizó mediante un proceso de validación. Al ser un método interno del laboratorio, se determinó la exactitud, repetibilidad y reproducibilidad, que son suficientes para el objetivo de la aplicación; sin embargo también se determinó la linealidad, sensibilidad, límite de detección y límite de cuantificación.

Los resultados obtenidos fueron comparados con los emitidos por dos laboratorios de servicio bajo la técnica de ICP-MS, si bien es cierto son técnicas diferentes, esto nos da una aproximación de cuan ciertos son nuestros resultados. Salvo en el caso del zinc, el plomo y cobre presentan resultados similares que nos da una evidencia de que nuestro procedimiento es correcto.

## ABSTRAC

In Cia. Minera Poderosa S.A.'s Chemistry Laboratory developed a confident method for absorption atomic spectrometry analysis for Copper, Lead and Zinc in drill holding samples (DDH) for golden ores.

The analytical technique was developed because of the importance of getting results of this analysis for taking decision in a mining company.

The confident of the results getting for copper, lead and zinc for this method was guaranteed by a validation process. Being a laboratory internal method was getting precision, reputability and reproducibility are enough for the target of this application; however its determinate linearity, sensibility, detection limit and quantification limit too.

The results getting were compare against ones from two service laboratories with ICP-MS, although the both technique are different, these given us an approximation of the veracity of our results. Just only in the case of zinc, lead and copper show similar results giving us an evidence that our process is correct.

## AGRADECIMIENTOS

A mi asesora, Lic. Ily Maza, por depositar su confianza en mí, sus consejos, sugerencias y apoyo.

A mi amiga y concejera, Ing. Luz Mateu, por empujarme en todo momento a la culminación de este proyecto a lo largo del tiempo.

A la Compañía Minera Poderosa S.A., en donde colme con ansias mis expectativas profesionales y me dieron el apoyo necesario para la culminación de este trabajo.

A mi amada familia, quienes me apoyaron en todo momento, dándome ánimos y comprensión en los momentos difíciles y mucho amor y felicidad durante toda mi vida.

A todos mis amigos que participaron de manera directa e indirecta en el desarrollo de este trabajando, brindándome cariño, animo, amor tanto en los malos como los buenos momentos.

A ti, que estas en los cielos y me diste la oportunidad de hoy estar aquí cumpliendo uno de los sueños más importantes de mi vida, muchas gracias.

## DEDICATORIA

A mi mamá, Carmen Torres Soto,  
quien me enseñó que los sueños se hacen realidad a base de esfuerzo y  
perseverancia.

A mi amado hijo Jurgen,  
por enseñarme con su ejemplo que las cosas se deben concluir, sin importar el  
esfuerzo, sacrificio y tiempo.

A Ronald  
con quien mis sueños crecieron para hacerse realidad

A mi hermana Galy,  
quien supo apoyarme en todo instante.

En memoria de mis amados abuelos Digno y Juana,  
quienes vieron en mi el futuro y me dieron las alas para volar

En memoria de Carter, Hosha, Kitty, Drako y Sonja,  
quienes con su compañía y amor llenaron por completo mi vida de felicidad

## INDICE

Introducción	i
Justificación	ii
Objetivo	v
Capítulo 1: Marco Teórico	1
1.1. Espectrometría de Absorción Atómica	2
1.2. Análisis Cuantitativo por Absorción Atómica	2
1.3. Concentración Característica y Límites de Detección	5
1.3.1. Concentración Característica	6
1.3.2. Límite de Detección	7
1.4. Validación de Métodos Químicos	9
1.4.1 Validación de Método	10
1.4.2 Criterios	10
1.4.3 Diseño	12
1.4.4 Ejecución	13
1.4.5 Informe	13
1.4.6 Requisitos a cumplir en el proceso de validación	15
1.4.7 Acreditación y certificación	27
Capítulo 2: Metodología Experimental	29
2.1 Instrumentos	30
2.2 Reactivos y Preparación de Curvas de Calibración	30

2.3	Condiciones Estándar en Absorción Atómica	32
2.4	Desarrollo de la Metodología de Validación	32
2.4.1	Determinación de Cobre	32
2.4.2	Determinación de Plomo	35
2.4.3	Determinación de Zinc	36
2.5	Determinación de Cu, Pb y Zn en muestras de prospección	37
	Capítulo 3: Discusión de Resultados	39
3.1	Cobre	40
3.1.1	Validación del Método	40
3.1.2	Determinación de Cu en muestras de prospección	47
3.2	Plomo	49
3.2.1	Validación del Método	49
3.2.2	Determinación de Pb en muestras de prospección	56
3.3	Zinc	57
3.3.1	Validación del Método	57
3.3.2	Determinación de Zn en muestras de prospección	63
3.4	Discusión Integral del Método	65
	Capítulo 4: Conclusiones y Recomendaciones	67
	Bibliografía	69
	Anexos	72
	Glosario	80

## INTRODUCCION

La necesidad de conocer las condiciones geotécnicas al interior de un macizo rocoso han motivado el desarrollo de tecnologías diversas; así tenemos que, entre los métodos indirectos, la sísmica de refracción permite correlacionar las velocidades de las ondas sísmicas que atraviesan al macizo rocoso con su grado de conservación y fracturamiento, con cierto grado de confiabilidad, a bajo costo y con trabajos de corta duración; pero no permite conocer objetivamente las características constitutivas del macizo. Contrariamente, las galerías de exploración se constituyen en el procedimiento de exploración geotécnica que posibilita la observación al interior del macizo rocoso con el máximo detalle; sin embargo, los costos elevados que significan, disponen a las perforaciones diamantinas como un procedimiento para la obtención de muestras inalteradas de roca, para ser analizadas y/o ensayadas en el laboratorio.<sup>(1)</sup>

La exploración de macizos rocosos con perforación diamantina en los proyectos es actualmente de uso frecuente. La predicción del comportamiento de un macizo rocoso ante sollicitaciones de cargas; la estimación de la magnitud de la distensión de la masa rocosa debido a excavaciones al interior de una formación rocosa, etc., tienen la necesidad de información de las características físicas y mecánicas del macizo rocoso que interesa a las obras a proyectarse.

La calidad de información que se obtenga durante la exploración de macizos rocosos con fines geotécnicos, tiene como condición la recuperación de muestras de roca con las siguientes características: Inalterabilidad (intactas) y representatividad del tramo perforado, los que se consiguen con un alto porcentaje de recuperación, de manera que permitan identificar las características constitutivas de la roca y de sus discontinuidades. La perforación diamantina adecuadamente ejecutada, permite la obtención de muestras con tales características.



## JUSTIFICACION

Las compañías mineras basan muchas de sus operaciones en los resultados obtenidos del contenido de ciertos metales en los terrenos que ellas comprenden, por ende durante un proceso inicial de exploración de los yacimientos minerales, se habla de una actividad de alto riesgo económico, ya que supone inversiones a largo plazo que muchas veces se sustentan en precios del producto minero sujetos a altas oscilaciones. A su vez, la exploración supone también un elevado riesgo económico, derivado éste del hecho de que supone unos gastos que solamente se recuperan en caso de que la exploración tenga éxito y suponga una explotación minera fructífera. Sobre estas bases, es fácil comprender que la exploración supone la base de la industria minera, ya que debe permitir la localización de los recursos mineros explotables, al mínimo coste posible. <sup>(2)</sup>

La minería, entonces requiere de resultados precisos, rápidos y de muy alta calidad para tomar decisiones de gran envergadura, hablamos de millones de dólares americanos para que un proyecto concluya en su respectiva explotación del mineral o minerales de interés y sean beneficiados en las plantas y refinerías correspondientes.

Una de las técnicas más conocidas para realizar estas exploraciones es la Geoquímica consiste en realizar estudios del contenido de elementos químicos distribuidos en los sedimentos, rocas y suelos del área a investigar, dependiendo de estos resultados, hablamos de las posibles vetas de un mineral específico.

En el caso de hacer exploración para determinar contenidos de oro, lo que normalmente se requiere saber son los contenidos de mercurio (Hg), si son altos, se sigue con el arsénico (As), si son altos se continúa con el oro (Au) y la plata (Ag) finalmente, independientemente de la determinación de otros

elementos químicos, que variaran dependiendo de la composición química del mineral de zona.

Algunos minerales y sus productos oxidados solubles, que se encuentran en minerales de oro y plata son llamados cianicidas y son sustancias que consumen cianuro sin beneficio al proceso y que inhiben también la disolución del oro y la plata, ejemplo de esto son los minerales de arsénico, antimonio, cobre, hierro y zinc.

De aquí proviene la importancia de que los resultados cuantitativos sean lo más precisos que se pueda obtener, para lo cual se cuenta con diversas técnicas químicas que dependiendo de su precisión y viabilidad puedan ayudarnos.

El presente trabajo está basado en la necesidad que tiene el Laboratorio Químico de una compañía minera de contar con un método de análisis validado para la determinación de metales en muestras de prospección (DDH).

La cuantificación de estos metales sirve para que en el procesamiento del mineral, se sepa las cantidades de ellos, ya que muchos depósitos minerales sulfurados de Oro y Plata, que contienen pirita, pirrotita, calcopirita, arsenopirita, etc. son considerados económicamente no factibles por las bajas recuperaciones por el proceso de cianuración convencional y por el alto consumo de cianuro de sodio.

La mena aurífera que contiene minerales de hierro, cuando son tratadas mediante la cianuración, las especies de hierro tienden a descomponerse en la solución cianurada, entregando productos de descomposición que perjudican el proceso de disolución de los metales preciosos.

El Plomo dependiendo de su concentración puede mejorar la velocidad de lixiviación, además de la cantidad recuperada de oro, en particular en el procesamiento de minerales oxidados parcialmente; en el caso del Zinc, su

cuantificación es de vital importancia ya que para la precipitación del oro, se agrega en la parte final del proceso polvo de zinc.

## **OBJETIVO**

Validar un método interno de laboratorio para la determinación de cobre (Cu), plomo (Pb) y zinc (Zn) en muestras de prospección obtenidas por perforación diamantina (DDH) mediante la técnica de espectrofotometría de absorción atómica de flama.

### **Objetivos específicos**

- Desarrollar un método analítico sencillo, rápido y confiable para la determinación cuantitativa de Cu, Pb y Zn en muestras de prospección usando la técnica de espectrometría de absorción atómica por flama.
- Optimizar las variables químicas del método para alcanzar los mejores niveles de sensibilidad en las condiciones reales de un laboratorio de una empresa minera.
- Obtener resultados comparables a otras técnicas de análisis.

# Capítulo 1

*MARCO TEÓRICO*

### **1.1. Espectrometría de Absorción Atómica**

El valor de interés en las mediciones de absorción atómica es la cantidad de luz, a una longitud de onda dada, que es absorbida cuando pasa a través de una nube de átomos. Como el número de átomos en el camino del haz de luz se incrementa, la cantidad de luz absorbida se incrementa de una manera predecible. Al medir la cantidad de luz absorbida, la determinación cuantitativa de la cantidad del analito de interés presente puede realizarse. El uso de fuentes de luz especiales y una cuidadosa selección de la longitud de onda permite la determinación cuantitativa específica de un elemento en presencia de los demás. <sup>(3)</sup>

La nube de átomos requerida para las mediciones de absorción atómica es producida suministrando energía térmica suficiente a la muestra para disociar los compuestos químicos en átomos libres. Esto se consigue aspirando una solución de la muestra de interés en una llama que se encuentra alineada al haz de luz, bajo las condiciones apropiadas de la llama, la mayoría de los átomos permanecerán en el estado basal y absorberán luz en la longitud de onda analítica de una fuente de energía. La facilidad y velocidad a la cual se pueden hacer determinaciones precisas y exactas con esta técnica hacen que la absorción atómica sea uno de los métodos más populares para la determinación de metales.

### **1.2. Análisis Cuantitativo por Absorción Atómica**

El proceso de absorción atómica se muestra en la Figura N°1, la luz de la longitud de onda resonante de intensidad inicial,  $I_0$ , es enfocada en la flama que contiene los átomos en estado basal. La intensidad de luz inicial decrece una cantidad determinada por la concentración de átomos presentes en la flama. La luz es luego dirigida sobre el detector donde la intensidad reducida,

$I$ , es medida. La cantidad de luz absorbida es determinada comparando  $I$  a  $I_0$ .

(3)

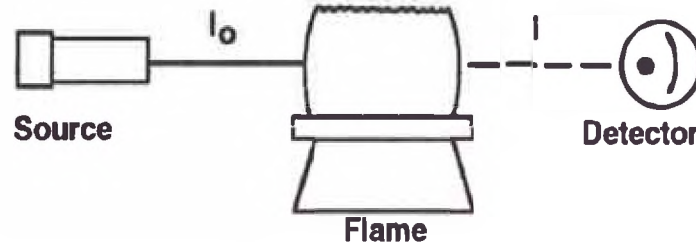


Figura N°1: El proceso de Absorción Atómica

Varios términos son usados para definir la cantidad de luz absorbida que tiene lugar. La “transmitancia” es definida como intensidad final entre la intensidad inicial.

$$T = I/I_0$$

La transmitancia es una indicación de la fracción inicial de la luz que pasa a través de la flama para caer en el detector. El “porcentaje transmitido” es simplemente la transmitancia expresada en términos de porcentaje.

$$\%T = 100 \times I/I_0$$

El “porcentaje de absorción” es del complemento del porcentaje de transmisión definido como el porcentaje de la intensidad inicial de la luz que es absorbido en la flama.

$$\%A = 100 - \%T$$

Estos términos son fáciles de visualizar en una base física. El cuarto termino, “absorbancia”, es puramente una cantidad matemática.

$$A = \log(I_0/I)$$

Absorbancia es el término más conveniente para caracterizar a la absorción de la luz en espectrometría de absorción, ya que esta cantidad sigue una relación lineal con la concentración. La ley de Beer define esta relación:

$$A = abc$$

donde “A” es la absorbancia; “a” es el coeficiente de absorción, una constante que es característica de la especie absorbida a una longitud de onda específica; “b” es el paso de luz interceptado por la especie absorbida; y “c” es la concentración de la especie absorbida. Esta ecuación simple establece que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de la especie absorbida para las condiciones instrumentales dadas.

Este comportamiento directamente proporcional entre la absorbancia y la concentración es observada en absorción atómica. Cuando la absorbancia de las soluciones estándar de concentración conocida del analito son medidas y los datos de absorbancia son graficados versus la concentración, se establece una relación de la calibración similar a la Figura N°2.

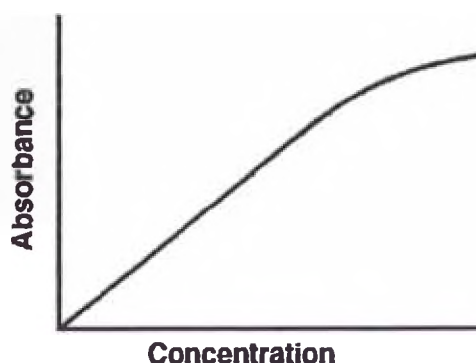


Figura N°2: Concentración vs absorbancia



Sobre la región donde se observa la relación de la ley de Beer, la calibración es una línea recta. Cuando la absorbancia y la concentración se incrementan, un comportamiento no ideal en el proceso de absorción puede causar una desviación de la linealidad tal como se muestra.

Después que una calibración es establecida, la concentración de una muestra desconocida puede ser determinada midiendo la absorbancia y comparando con la curva de calibración.

### 1.3. Concentración Característica y Límites de Detección

La concentración característica y el límite de detección son términos que describen la performance característica del instrumento para un analito dado. Mientras que ambos parámetros dependen de la absorbancia observada para el elemento, cada una define una especificación diferente, y la información a ser colectada de cada término también es diferente. <sup>(3)</sup>

#### 1.3.1. Concentración Característica

La “concentración característica” (alguna veces llamada “sensibilidad”) es una convención para definir la magnitud de la señal de absorbancia que podría producirse por una concentración dada del analito. Para absorción atómica por flama, este término es expresado como la concentración de un elemento en miligramos por litro (mg/L) requeridos para producir 1% de señal de absorción (0.0044 absorbancia).

$$\text{Conc. Cart.}^1 (\text{mg/L}) = \frac{\text{Conc. Std}^2 (\text{mg/L}) \times 0.0044}{\text{absorbancia medida}}$$

Tanto como sean hechas las mediciones en la región lineal de trabajo, la concentración característica de un elemento puede ser determinada

leyendo la absorbancia producida de una concentración conocida del elemento y usando la ecuación mencionada.

Existen varias razones prácticas para esperar conocer el valor de la concentración característica para un elemento. Conociendo la concentración característica esperada, por una simple medición de absorbancia de una concentración conocida y comparando los resultados con el valor esperado, permite al operador determinar si todas las condiciones del instrumento están optimizadas y si esta conforme a las especificaciones. Un valor de concentración característica conocida también permite predecir el rango de absorbancia que será obtenido de un rango de concentración conocida o determinar el rango de concentración que produciría niveles óptimos de absorbancia.

### **1.3.2. Limite de Detección**

Debería notarse que, mientras la magnitud de la señal de la absorbancia puede ser predicha de un valor dado por la concentración característica, ninguna información es dada acerca de cuan pequeña señal de absorbancia puede ser medida. Por eso, no es posible predecir la concentración mínima medible del valor de la concentración característica conocida. Para determinar esta cantidad, se debe considerar mayor información de la naturaleza de medición de la señal de absorbancia.

La concentración más baja medible podría ser determinada de la magnitud de la absorbancia observada para un elemento (concentración característica) y de la estabilidad de la señal. Una señal inestable o “ruido” hace más difícil distinguir cambios pequeños en absorbancia debido a diferencias en la concentración, de aquellas variaciones aleatorias debido al “ruido de la línea bases”. La

Figura N°3 ilustra el concepto del efecto de ruido en una cuantificación de pequeñas señales de absorbancia. La señal "A" y la señal "B" tienen la misma magnitud.

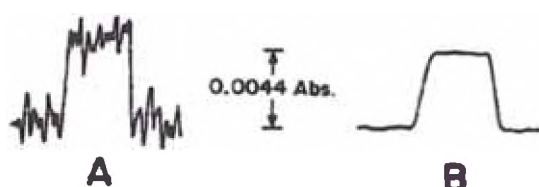


Figura N°3: Mediciones de AA cercanos al límite de detección.

Sin embargo, la menor variabilidad ("ruido") de la señal "B" permite detectar aun señales más pequeñas. La sensibilidad de las dos señales es la misma, pero hay una diferencia de límite de detección.

El termino de "límite de detección" incorpora la consideración de que el tamaño de señal y el ruido de la línea base que dan la indicación de la concentración más baja de un elemento pueden ser medidas. El límite de detección es definido por la IUPAC<sup>1</sup> como la concentración que se obtiene de una señal de absorbancia 3 veces la magnitud del ruido de la línea base. El ruido de la línea base puede ser estadísticamente cuantificado haciendo 10 o más replicas de la absorbancia del blanco, y determinar la desviación estándar de las mediciones. El límite de detección se define luego como la concentración que produce una señal de absorbancia tres veces la desviación estándar del blanco.

Mediciones rutinarias analíticas del límite de detección son difíciles, debido al hecho que, por definición, el ruido hace un porcentaje significativo de la señal total medida. Por definición, la precisión obtenida del límite de detecciones  $\pm 33\%$  RSD (desviación estándar

<sup>1</sup> IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

relativa) cuando se usa el criterio de tres desviaciones estándar. Por tanto, mientras sea posible distinguir el límite de detección de la concentración de cero, para una buena precisión es necesario limitar el trabajo rutinario analítico a concentraciones mayores que el límite de detección.

En la Tabla N°1 se puede apreciar algunos límites de detección teóricos propuestos por el fabricante.

**TABLA 1: Algunos límites de detección teóricos en AA**

Elemento	Flama acetileno-aire mg/L
Cu	0.004
Pb	0.015
Zn	0.001

#### **1.4. Validación de Métodos Químicos**

El objetivo de la validación es probar la aptitud de los métodos, así como la capacidad del personal y el laboratorio. La validación se apoya en los parámetros estadísticos del procedimiento.

Para el caso de metodologías de ensayo o de calibración desarrolladas por el laboratorio los métodos deben ser adecuados y totalmente validados antes de su uso. <sup>(4)</sup>

##### **1.4.1 Validación del Método**

Es el proceso para establecer las características de funcionamiento y limitaciones del método y la identificación de influencias que pueden cambiar estas características.

En química analítica, la validación de instrumental se usa para establecer si un instrumento en un momento dado puede operar de acuerdo con la especificación de diseño.

#### 1.4.2 Criterios

- a. Cuando se utiliza una norma, una norma modificada o un método interno, se debe proceder según la Tabla 2 <sup>(4)</sup>.

**TABLA 2: Tabla de criterios cuando se utiliza una norma, norma modificada o método interno.**

<b>Método Normalizado</b>	<b>Modificación de un Método Normalizado</b>	<b>Método Interno</b>
Comprobar que el Laboratorio domina el ensayo y lo utiliza correctamente.		
- Exactitud.	- Exactitud.	- Exactitud.
- Repetibilidad.	- Repetibilidad.	- Repetibilidad.
- Incertidumbre.	- Reproducibilidad	- Reproducibilidad
Límite de Detección (si la Norma lo indica).	No difieren del método original.	Son suficientes para el objetivo de aplicación.
Determinar:	Determinar:	Determinar:
- Intervalo de trabajo	- Intervalo de trabajo	- Selectividad
- Linealidad	- Linealidad	- Linealidad
- Recuperación	- Recuperación	- Exactitud
- Robustez	- Robustez	- Intervalo de trabajo
- Selectividad	- Selectividad Estabilidad	- Repetibilidad
- Estabilidad	- Reproducibilidad	- Reproducibilidad
- Reproducibilidad		- Estabilidad
		- Límite de detección
		- Límite de cuantificación
		- Recuperación
		- Robustez
		- Sensibilidad
		- Incertidumbre
Realizar Carta de control con los resultados de materiales de referencia.		
Controles Intralaboratorio y participar en interlaboratorios		

b. Según Categoría de Métodos (ver Tabla 3)

Categoría I: para la cuantificación de materia prima o principio activo en producto terminado.

Categoría II: para determinar impurezas en materia prima o compuestos de degradación en producto terminado; o para análisis de residuos en material biológico o alimentos.

Categoría III: para determinar las características de funcionamiento como disolución o liberación de droga.

**TABLA 3: Tabla de criterios según categoría de métodos.**

PARAMETROS	METODO CAT. I	METODO CAT. II		METODO CAT. III
		Cuantitativo	Test Límite	
Estabilidad	Si	Si	Si	*
Selectividad	Si	Si	Si	Si
Linealidad	Si	Si	No	*
Rango	Si	Si	*	*
Exactitud y recuperación	Si	Si	No	*
Precisión	Si	Si	Si	Si
MND	No	Si	Si	*
MNC	No	Si	Si	*
Estudio comparativo	Si*	*	*	
Robustez	Si	Si	Si	Si

### 1.4.3 Diseño

- ✓ Definición de la aplicación, propósito y alcance del método (considerando compuestos, matrices, tipo de información: cualitativa o cuantitativa, límites de detección y cuantificación, rango lineal, precisión y exactitud, etc.).

- ✓ Definición de los parámetros de rendimiento y criterio de aceptación (deberá respetarse en el proceso de diseño los criterios que para cada tipo de análisis se describen en la presente instrucción).
- ✓ Diseño de los experimentos de validación.
- ✓ Descripción de las características relevantes requeridas para el equipamiento.
- ✓ Calificación de los materiales, estándares y reactivos.
- ✓ El protocolo de validación deberá ser evaluado y autorizado para su ejecución por el Supervisor, Jefe de Departamento o Jefe de Laboratorio según corresponda a la estructura del organismo y sus misiones y funciones.

#### **1.4.4 Ejecución**

- ✓ Realización de los experimentos de pre-validación.
- ✓ Ajuste de los parámetros del método y/o los criterios de aceptación si fuera necesario.
- ✓ Realización de los experimentos de validación interna en forma completa
- ✓ Desarrollo los Procedimientos Operativos Estandarizados (POE) para ejecutar el método en la rutina.
- ✓ Definición del tipo y frecuencia de pruebas adecuadas para el sistema y/o control de calidad analítico (CCA) para controles de rutina.

#### **1.4.5 Informe**

El profesional responsable deberá documentar los experimentos y resultados de la validación en el informe considerando:

- ✓ El objetivo y alcance del método (aplicabilidad, tipo).
- ✓ Tipo de compuestos y de matriz.
- ✓ Detalle de drogas, reactivos, estándares de referencia, y preparación de muestras de control.
- ✓ Lista de equipos y requisitos de funcionamientos y rendimiento.

- ✓ Procedimientos para los controles de calidad de estándares y drogas usadas.
- ✓ Parámetros del método.
- ✓ Parámetros críticos determinados para la comprobación de robustez (cuando corresponda).
- ✓ Detalle de las condiciones y de la implementación de los experimentos incluyendo la preparación de la muestra.
- ✓ Procedimientos estadísticos y cálculos representativos.
- ✓ Procedimientos para el control de calidad en la rutina.
- ✓ Gráficos representativos, registros (cromatogramas, espectrogramas, etc.) y curvas de calibración.
- ✓ Criterios de aceptación de los datos.
- ✓ Incertidumbre esperada para los resultados de la medida.
- ✓ Criterio para la revalidación.
- ✓ Consideraciones de seguridad.
- ✓ Persona que desarrolló e inicialmente validó el método.
- ✓ Resumen y conclusiones.

El Supervisor, Jefe de Departamento o Jefe de Laboratorio, según corresponda evaluará el informe: Se confrontan los parámetros estadísticos obtenidos, o bien las medidas de validación (cartas de control, ensayos de interoperación) con lo establecido.

#### **1.4.6 Requisitos a cumplir en el proceso de validación:**

##### **a) Linealidad y Sensibilidad con Patrones**

Antes de la preparación de los patrones se debe efectuar el control de pureza de los solventes correspondientes, cuando se considere necesario.

Se deben analizar todos los patrones convenientemente agrupados.



Para estudiar la linealidad y sensibilidad de respuesta se trabajará con distintas concentraciones (entre cuatro y siete), realizando varios replicados (entre cuatro y seis).

Se grafica respuesta (área o relación de áreas en el caso de utilizar patrón interno) en función de la masa de la sustancia utilizada y se efectúa el tratamiento estadístico de los datos, determinado ordenada al origen, pendiente (sensibilidad), coeficiente de correlación y coeficiente de variación porcentual para cada nivel de concentración.

El coeficiente de correlación, preferentemente, debe ser mayor o igual que 0.995 (aunque puede encontrarse entre 0.980 y 0.990 según el método analítico).

- b) Precisión, Repetibilidad, Reproducibilidad y Selectividad con Material de Referencia (MR) o Muestras Fortificadas (en el caso de análisis de residuos y cuando no se disponga de MR).

Se debe analizar, blanco de reactivos, blanco de muestras y MR para todas las sustancias en diferentes niveles de concentración según el método analítico que se aplique. Los replicados deben ser distribuidos en días distintos.

- c) Selectividad

La selectividad da una indicación de cuan fuertemente un resultado es afectado por otros componentes de la muestra.

- d) Exactitud

Es el grado de concordancia entre el resultado de ensayo y el valor de referencia. Se obtiene determinando la veracidad y la precisión.

e) Veracidad

Es el grado de concordancia entre el valor medio obtenido de una serie de mediciones y el valor de referencia, se expresa como sesgo.

Para la evaluación de este parámetro se realiza el análisis de un material de referencia certificado, preferentemente con una matriz semejante al de la muestra. Sólo en el caso de no existir un material adecuado se puede realizar un ensayo de recuperación.

Cuando sea posible, se realizan un mínimo de 10 repeticiones del ensayo tres días consecutivos. Se compara el promedio de los valores obtenidos ( $X$ ) con el valor de referencia certificado (MRC), teniendo en cuenta la incertidumbre asociada a ese material.

El módulo de la diferencia da como resultado el sesgo del método:

$$s = X - MRC$$

f) Precisión

Es la proximidad entre resultados de análisis independientes obtenidos bajo condiciones estipuladas.

Depende sólo de la distribución de los errores aleatorios y no se relaciona con el valor verdadero o valor especificado. Se computa como desviación estándar de los resultados de los análisis.

g) Repetibilidad

Puede determinarse de una manera interna. Para ello es necesario tener en cuenta que:

- Deben determinarse suficientes resultados

- Todos los pasos del método (incluidos la toma y preparación de la muestra, así como la calibración) deben realizarse n-veces.

#### h) Reproducibilidad

Su determinación es posible por ensayo de intercomparación o cuando se cuenta con distintos analistas, distintos equipos, etc.

Se determina Recuperación Porcentual (R%) para cada MR y  $CV\%^2$  para cada nivel de concentración.

Se grafica concentración hallada en función de la concentración de referencia. Se efectúa el tratamiento estadístico de los datos, determinando ordenada al origen pendiente (recuperación promedio) y coeficiente de correlación. Determinar recuperación % y CV%.

#### i) Incertidumbre de los resultados

Es un parámetro de identificación central e imprescindible para preparar una acreditación según la Norma ISO 17025. Incluye los errores sistemáticos y aleatorios.

Los laboratorios deben tener y aplicar procedimientos para estimar la incertidumbre de medición, deben identificar todos los componentes de la incertidumbre, entre ellas pueden encontrarse:

- ✓ definición incompleta del mensurando
- ✓ definición imperfecta del mensurando
- ✓ muestreo
- ✓ preparación de muestras
- ✓ condiciones ambientales
- ✓ desviaciones personales en la lectura de instrumentos analógicos

---

<sup>2</sup> Porcentaje de coeficiente de varianza

- ✓ límites en la discriminación o resolución del instrumento
- ✓ valores inexactos de los patrones y materiales de referencia utilizados
- ✓ valores inexactos de constantes y otros parámetros obtenidos de fuentes externas y utilizados en el algoritmo para la obtención de datos

Para su determinación y especificación existen varias posibilidades:

- ✓ Indicación acerca de la repetibilidad.
- ✓ Resultados de las cartas de control.
- ✓ Resultado de intercomparaciones.
- ✓ Evaluación por miembros del personal experimentados, competentes y, por lo tanto, autorizados.

j) Indicación acerca de la Repetibilidad:

Una posibilidad es procesar en total 25 fortificados correspondientes a 5 (cinco) niveles de concentración por quintuplicado, por lo tanto se dispone de 25 valores de Recuperación Porcentual (R %).

Calcular la desviación estándar relativa DSR, según:

$$DSR = \frac{DS_{(R\%)}}{R\%(Prom)}$$

Donde:

$DS_{(R\%)}$ : desviación estándar de las R%

$R\%(Prom)$ : recuperación promedio

Calcular la Incertidumbre expandida (U) para

- ✓ una medida "c"
- ✓ DSR
- ✓ "k"

$$U = DSR \times k \times c$$

El valor de k es 2 para un nivel de confianza de 95%.

La Incertidumbre Porcentual también puede ser determinada a partir de por lo menos 25 valores experimentales de R% correspondientes a análisis de rutina, según el mismo procedimiento.

k) Elaboración de una carta de control analizando un material de referencia.

Es la herramienta de elección para el control interno de rutina de métodos utilizados frecuentemente. Las cartas de control no son adecuadas para métodos que se utilicen menos de alrededor de tres veces al mes.

Para ello se analiza una muestra de control (muestra de retención de una muestra real o un material de referencia certificado o no) junto con las muestras del análisis y el resultado se registra en la carta de control.

Las variantes más importantes son:

- Carta de control de un sólo valor
- Carta de control del blanco
- Carta de control para recuperación

El procedimiento es en principio el mismo para todos los casos. La diferencia se encuentra en el factor que se controla (contenido de la sustancia, blanco o bien porcentaje de recuperación).

### l) Límite de Detección (LD)

Es necesario solamente cuando deben tomarse decisiones cuantitativas, es decir, si la sustancia está presente o no. Los procedimientos de determinación posibles son:

- 3 veces la dispersión, expresada como desviación estándar, a partir de mediciones repetidas del blanco.
- 2,5 a 5 veces la relación señal/ ruido del equipo de medida que utiliza.
- La concentración CL o la cantidad QL, es la medida más pequeña XL que se puede detectar con seguridad razonable:

$$XL = X_{bl} + k S_{bl}$$

X bl: media de las medidas de las muestras blanco (MB)

S bl: desviación estándar de las medidas de la MB

K : factor numérico de acuerdo al nivel de Concentración.

Cuando se considere necesario los valores obtenidos para LD deben ser confirmados experimentalmente, fortificando muestras de la misma matriz a los niveles de concentración respectivos y efectuando su análisis con el mismo número de replicados que en la validación correspondiente.

### m) Límite de Cuantificación (LC)

Se emplea cuando se realizan determinaciones de sustancias a nivel de residuos.

En esencia se encuentran en la literatura dos formas para determinarla:

- De manera análoga al límite de detección, en el cual el límite de cuantificación es como mínimo tres veces el límite de detección, según cada caso.
- Como 6 ó 10 veces la DS del blanco 3 veces el LD.

Los límites de cuantificación son las características de realización que marcan la capacidad de un proceso de medidas químico para cuantificar la sustancia adecuadamente. La concentración LC, es la medida más pequeña que se puede cuantificar adecuadamente:

$$LC = kQ \times SQ$$

Donde:

LC es el límite de cuantificación

SQ es la desviación estándar en ese punto

kQ es el factor cuya inversa multiplicada por el RSD iguala al cuantificando seleccionado

El valor por defecto que expresa para k Q es 10

#### n) Robustez

El objetivo de la prueba de robustez es optimizar el método analítico y describir que bajo las condiciones establecidas (incluidas sus tolerancias) se pueden obtener resultados suficientemente exactos con una alta seguridad, de manera que el procedimiento funcione confiablemente si se utiliza en otros laboratorios o después de intervalos largos de tiempo.

Un método es más robusto entre menos dependan los resultados del ensayo de una modificación en las condiciones de éste. Al desarrollar un nuevo método analítico debe determinarse la modificación de los resultados por el cambio en las condiciones del ensayo.

- De manera análoga al límite de detección, en el cual el límite de cuantificación es como mínimo tres veces el límite de detección, según cada caso.
- Como 6 ó 10 veces la DS del blanco 3 veces el LD.

Los límites de cuantificación son las características de realización que marcan la capacidad de un proceso de medidas químico para cuantificar la sustancia adecuadamente. La concentración LC, es la medida más pequeña que se puede cuantificar adecuadamente:

$$LC = kQ \times SQ$$

Donde:

LC es el límite de cuantificación

SQ es la desviación estándar en ese punto

kQ es el factor cuya inversa multiplicada por el RSD iguala al cuantificando seleccionado

El valor por defecto que expresa para k Q es 10

#### n) Robustez

El objetivo de la prueba de robustez es optimizar el método analítico y describir que bajo las condiciones establecidas (incluidas sus tolerancias) se pueden obtener resultados suficientemente exactos con una alta seguridad, de manera que el procedimiento funcione confiablemente si se utiliza en otros laboratorios o después de intervalos largos de tiempo.

Un método es más robusto entre menos dependan los resultados del ensayo de una modificación en las condiciones de éste. Al desarrollar un nuevo método analítico debe determinarse la modificación de los resultados por el cambio en las condiciones del ensayo.



Las condiciones que afectan el método de medición son por ejemplo:

- Laboratorio, lugar de la medición.
- Personal.
- Aparatos.
- Reactivos, disolventes, estándares, etc.
- Caudal de la fase móvil.
- pH de la fase móvil (por Ej. en HPLC).
- Gradiente de temperatura (por Ej. en GC).

Modificaciones pequeñas a estas condiciones deben afectar muy poco o nada al resultado del análisis.

Pueden modificarse algunas condiciones del análisis y seguir las afectaciones a los resultados o a los parámetros estadísticos.

Un aspecto importante de la robustez es la estabilidad de todas las muestras, estándares y reactivos, tanto en el almacenamiento como durante las condiciones de ensayo. En este caso pueden ser parámetros a probar:

- Sensibilidad a la temperatura.
- Sensibilidad a la luz.
- Hidrólisis. Ej. por la humedad del aire.
- Facilidad de oxidación.
- Descomposición química.
- Efectos catalíticos, Ejemplo: por las paredes del contenedor.
- Adsorción, Ejemplo: durante la filtración de disoluciones con trazas.
- Precipitación, Ejemplo: al dejar mucho tiempo una disolución.

Para determinar la robustez de un procedimiento analítico se utiliza el procedimiento de Youden y Steiner, que permite evaluar siete variables con el análisis de sólo ocho muestras.

- Las variables deben ser elegidas estratégicamente.
- Cada variable se estudia mediante un valor (o cualidad cuando esto no es posible) alto (A, B,...G) y otro bajo (a, b,...g) y se diseñan ocho pruebas según el ejemplo de la Tabla 1. Los resultados se representan con letras desde s hasta z.
- A partir de los resultados puede calcularse el efecto de cada una de las variables haciendo la media de los cuatro análisis que contienen la variable en su valor más alto (mayúsculas) y aquellos que corresponden al valor más bajo (minúsculas). Así, el efecto de cambio del Factor “A” a “a” se mide por la diferencia:

$$(s + t + u + v)/4 - (w + x + y + z)/4$$

- Es decir, la media de los resultados (s+t+u+v) equivale a “A” porque las seis variables restantes presentes en estos cuatro resultados se anulan entre sí como consecuencia de que existen siempre dos mayúsculas y dos minúsculas de cada variable. Análogamente, la media de los resultados (w+x+y+z) equivale a “a”.
- Se calcula el efecto de cada uno de los factores. Finalmente el efecto de cambio de "G" a "g" se mide por la diferencia (s+v+x+y)/4 - (t+u+w+z)/4.
- Al comparar los dos valores medios se conoce la influencia de la variable en el estudio.
- Para cualquier otra variable se puede proceder de manera similar, como muestra la Tabla 4.

**TABLA 4: Test de Robustez de Youden para un método analítico**

VALOR DE LAS VARIABLES	ANALISIS							
	1	2	3	4	5	6	7	8
A,a	A	A	A	A	A	A	a	A
B,b	B	B	B	B	B	B	b	B
C,c	C	C	C	C	C	C	C	C
D,d	D	D	D	D	D	D	D	D
E,e	E	E	E	E	E	E	E	E
F,f	F	F	F	F	F	F	f	F
G,g	G	G	G	G	G	G	G	G
Resultados	S	T	U	V	W	X	y	Z

- Estableciendo las siete comparaciones posibles (A-a,...G-g) puede conocerse el efecto de cada variable; cuanto mayor sea la diferencia, mayor influencia tendrá dicha variable en el método analítico. Si cualquiera de estas diferencias entre los promedios de subgrupos de cuatro es mayor que  $(2)^{1/2}$  DS entre los replicados llevados a cabo en las mismas condiciones, es indicación de que el método es sensible a los cambios del factor involucrado.

Estas variables recibirán especial atención al redactar el método, remarcando la necesidad de un estricto control para obtener resultados de calidad.

Nota 1: Los factores a estudiar no deben ser necesariamente siete; puede considerarse un número menor de variables. Esto no afectará el balance del diseño del experimento siempre que se lleven a cabo los ocho ensayos indicados.

Nota 2: una información adicional de este test de Youden es que la desviación estándar de los resultados s a z constituye una medida excelente de la imprecisión previsible del método cuando se utiliza para el análisis de rutina, ya que este procedimiento introduce

deliberadamente el tipo de variación en las variables que puede esperarse que ocurra durante el empleo normal del método.

o) Participación en intercomparaciones

Deben tomarse en cuenta los siguientes puntos:

- Las intercomparaciones dan información valiosa solamente cuando las muestras se manejan de la misma manera que las muestras de un análisis normal.
- Las intercomparaciones se realizan en intervalos de tiempo largos. De ahí que no sean suficientes para el aseguramiento de calidad rutinario, sino que funcionan como complemento de las cartas de control, por ejemplo: Cuanto más distintas sean las matrices de las muestras de intercomparación y las del análisis, menos información dan las intercomparaciones para el análisis rutinario.
- La interpretación de los resultados de intercomparaciones debe realizarse con el mayor cuidado, especialmente en el caso de resultados aberrantes o desviaciones, para obtener las máximas posibilidades de mejora.
- Si no se organizan intercomparaciones oficiales o provenientes de proveedores reconocidos, se pueden realizar en su lugar comparaciones con otros laboratorios

p) Sensibilidad

Puede considerarse como el gradiente de la curva de respuesta del instrumento, es decir el cambio en la unidad de respuesta que corresponde a un cambio en la concentración del analito.

#### **1.4.7 Acreditación y Certificación**

a) Acreditación

Es el procedimiento por el cual un organismo con autoridad otorga un reconocimiento formal de que un organismo, o una persona, es competente para llevar a cabo tareas específicas (Guía ISO/IEC 2: 1996).

#### b) Certificación

Es el procedimiento por el cual una tercera parte asegura por escrito que un producto, proceso o servicio está conforme con los requisitos especificados (Guía ISO/ IEC 2: 1996).

#### c) Conclusiones

La implementación del aseguramiento de la calidad y la validación de metodología para análisis químicos:

- ✓ Ayuda y beneficia la organización
- ✓ Mejora la planificación
- ✓ Señala los aspectos críticos del método
- ✓ Ayuda a prevenir errores y variables
- ✓ Asegura la documentación y recolección de datos
- ✓ Los problemas potenciales pueden ser identificados y eliminados
- ✓ Mejora la eficiencia, brinda satisfacción al cliente porque le ayuda a resolver un problema y confiar en los resultados
- ✓ Promueve la calidad y validez de los datos de ensayo mediante un sistema por el cual pueden ser auditados y/o reconstruido. Posibilita la Acreditación del Laboratorio, facilita la aceptación internacional de los datos de ensayo y el comercio.

# Capítulo 2

---

*METODOLOGÍA*

## 2.1 Instrumentos

- Las medición de las muestras se realizó con el espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer modelo AAnalyst 700 (N/S 7000S7090501) con lámparas Lumina de cátodo hueco de Cobre (N/S 00003F5F83D), Plomo (N/S 000004889A74) y Zinc (N/S 000004B102C7) y el software AAwinlab 32.
- El agua destilada se obtuvo del destilador Barnstead y el agua desionizada del sistema purificador de agua Elga modelo PureLab con resistividad 15uS y sistema de pre-filtrado.
- Balanza de Precisión Sartorius modelo CPA3202S con exactitud 0.01g.

## 2.2 Reactivos y Preparación de Curvas de Calibración

Seguidamente se presenta una lista de reactivos empleados durante el desarrollo de este trabajo, bajo las condiciones con que se trabaja en el laboratorio químico objeto de este informe.

**TABLA 5: Lista de reactivos empleados.**

Nombre	Formula	CAS	Marca	Grado
Acido Clorhídrico	HCl		Proquiresa	PA
Acido Nítrico	HNO <sub>3</sub>		Proquiresa	PA
Estándar de Cobre*	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	UN 3264	Merck	Certipur
Estándar de Plomo*	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	UN 3264	Merck	Certipur
Estándar de Zinc*	Zn (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	UN 3264	Merck	Certipur
* 1000 mg/L <sup>+</sup> en HNO <sub>3</sub> 0.5mol/L. Trazable a SRM <sup>3</sup> de Nist <sup>4</sup>				

<sup>3</sup> Standard Reference Materials

<sup>4</sup> National Institute of Standards and Thechnology

Las **curvas de calibración** fueron preparados con estándares certificados y la preparación de diluciones se realizó con agua desionizada.

Las diluciones estándar de cobre, plomo y zinc se prepararon por dilución de sus respectivos estándares en un medio del 10% de HCl. (Tabla 6, Tabla 7 y Tabla 8)

**TABLA 6: Preparación de la curva de calibración de cobre**

Cu			
Conc.	1001 ± 2 mg/L		
Lote	0C467334		
Medio	10% HCl		
Concentracion Inicial mg/L	Vol. De alicuota ml	Volumen final ml	Concentracion Final mg/L
1000	10	100	100
100	10	100	10
100	3	100	3
100	2	100	2
10	10	100	1
10	5	100	0.50
10	2.5	100	0.25

**TABLA 7: Preparación de la curva de calibración de plomo**

Pb			
Conc.	1001 ± 2 mg/L		
Lote	0C344225		
Medio	10%HCl		
Concentracion Inicial mg/L	Vol. De alicuota ml	Volumen final ml	Concentracion Final mg/L
1000	10	100	100
100	10	100	10
100	5	100	5
100	5	200	2.5
10	10	100	1
10	5	100	0.50



**TABLA 8: Preparación de la curva de calibración de zinc**

<b>Zn</b>			
<b>Conc.</b>	<b>1001 +/- 2mg/L</b>		
<b>Lote</b>	<b>0C499583</b>		
<b>Medio</b>	<b>10% HCl</b>		
<b>Concentracion Inicial mg/L</b>	<b>Vol. De alicuota ml</b>	<b>Volumen final ml</b>	<b>Concentracion Final mg/L</b>
1000	10	100	100
100	10	100	10
10	10	100	1
10	8	100	0.80
10	6	100	0.60
10	4	100	0.40
10	2	100	0.20

### 2.3 Condiciones Estándar en Absorción Atómica

La Tabla 9, resume las condiciones estándar con las que se trabajó en absorción atómica para el cobre, plomo y zinc. <sup>(5)</sup>

**TABLA 9: Condiciones estándar en absorción atómica**

	<b>Longitud de Onda (nm)</b>	<b>Slit (nm)</b>	<b>Ruido Relativo</b>	<b>Concentracion Caracteristica (mg/L)</b>	<b>Concentracion Caracteristica Check (mg/L)</b>	<b>Rango Lineal</b>
<b>Cu</b>	324.8	0.7	1.0	0.077	4.0	5.0
<b>Pb</b>	283.3	0.7	0.43	0.45	20.0	20.0
<b>Zn</b>	213.9	0.7	1.0	0.018	1.0	1.0

### 2.4 Desarrollo de la Metodología de Validación

#### 2.4.1 Determinación de Cobre

Para el análisis de Cobre por espectrometría de absorción atómica se estableció los siguientes parámetros de trabajo del equipo:

Corriente de la Lámpara (i)	15
Energía de la lámpara	69
Slit	0.7H
Modo de medición	AA-BG
Medición	Time Average
Tiempo de lectura (seg)	2.0
Repeticiones	3
Combinación de gses:	
Acetileno (L/min)	1.8
Aire (L/min)	16.5

Este procedimiento asegura la confiabilidad de los resultados obtenidos mediante el método de análisis implementado. En este informe se ha establecido la linealidad, precisión, exactitud, límites de detección y límites de cuantificación como los parámetros de validación a considerar.

- **Linealidad y Sensibilidad**

Para evaluar el rango de trabajo, se utilizó los estándares de 0.25, 0.50, 1.00, 2.00 y 3 mg/L, se realizaron 10 días de mediciones. A partir de los datos obtenidos se estableció el tipo de curva más conveniente para nuestro análisis.

- **Precisión: Repetibilidad**

Se trabajó con dos disoluciones de concentración conocida preparadas a partir del estándar de 1000 mg/L para ser analizadas por el mismo analista, instrumento y en el mismo día.

- **Precisión: Reproducibilidad**

Trabajada con dos disoluciones de concentración conocida preparadas a partir del estándar de 1000 mg/L para ser analizadas por 3 analistas diferentes, mismo equipo y diferentes días.

$$LDI^5 = \frac{(STD)(3)(DS)}{X}$$

El límite de cuantificación, se obtiene de la siguiente manera:

$$LCI^6 = 3.3LDI$$

#### 2.4.2 Determinación de Plomo

Para el análisis de Plomo por espectrometría de absorción atómica se estableció los siguientes parámetros de trabajo del equipo:

Corriente de la Lámpara (i)	10
Energía de la lámpara	86
Slit	0.7H
Modo de medición	AA-BG
Medición	Time Average
Tiempo de lectura (seg)	2.0
Repeticiones	3
Combinación de gases:	
Acetileno (L/min)	1.9
Aire (L/min)	16.9

El procedimiento de validación fue similar al mostrado para el cobre, tomándose en cuenta: Linealidad y Sensibilidad, Precisión: Repetibilidad y Reproducibilidad, Exactitud: Veracidad (Error Absoluto), Límite de Detección (Ver Anexo 2) y Límite de Cuantificación.

<sup>5</sup> Límite de detección instrumental, se define como la concentración del elemento que producirá un cociente de la señal/ruido de 3. Así, considera la amplitud de la señal y el ruido de la línea de fondo, además la concentración más baja que se puede distinguir claramente a partir del cero.

<sup>6</sup> Límite de Cuantificación Instrumental, se puede definir como la cantidad más pequeña de un analito que se pueda cuantificar confiablemente por el instrumento. Generalmente se acuerda la cuantificación como la señal para una concentración igual a 10 veces la desviación estándar del blanco. Esto se llama el límite de la cuantificación o límite de la determinación.

### 2.4.3 Determinación de Zinc

Para el análisis de Zinc por espectrometría de absorción atómica se tiene en cuenta los siguientes parámetros de trabajo del equipo:

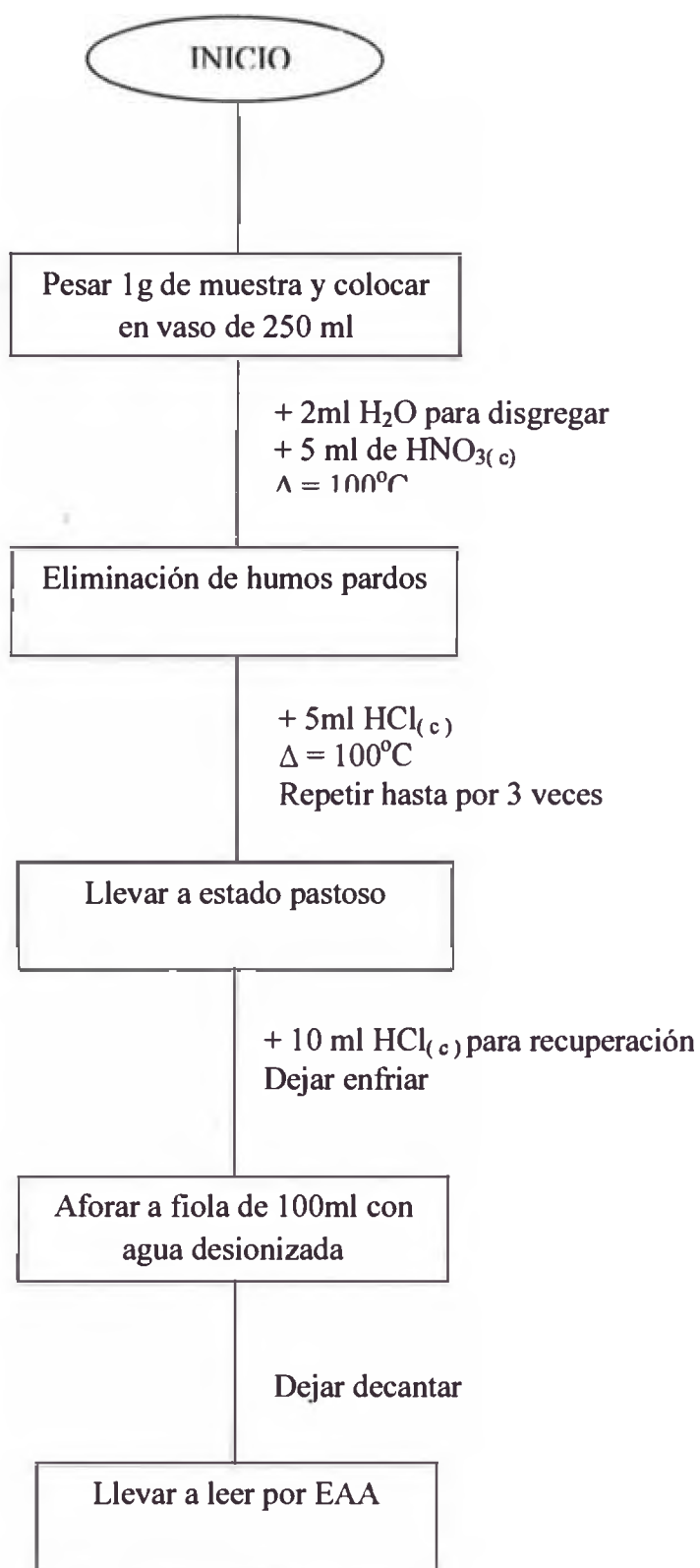
Corriente de la Lámpara (i)	17
Energía de la lámpara	36
Slit	0.7H
Modo de medición	AA-BG
Medición	Time Average
Tiempo de lectura (seg)	2.0
Repeticiones	3
Combinación de gases:	
Acetileno (L/min)	1.8
Aire (L/min)	17

El procedimiento de validación fue similar al mostrado para el cobre y plomo, considerándose Linealidad y Sensibilidad, Precisión: Repetibilidad y Reproducibilidad, Exactitud: Veracidad (Error Absoluto), Límite de Detección (Ver Anexo 3) y Límite de Cuantificación.

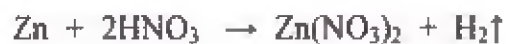
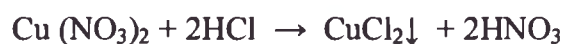
### 2.5 Determinación de Cobre, Plomo y Zinc en muestras de prospección

Para la aplicación del método de determinación de cobre, plomo y zinc, se trabajó con 4 muestras DDH provenientes de las diferentes labores del proceso operativo de prospección.

El proceso de preparación de la muestra se realizó como se detalla a continuación:



Las reacciones químicas que se presentan en el proceso son de oxido reducción:



# Capítulo 3

---

## *DISCUSION DE RESULTADOS*

### 3.1 Cobre

#### 3.1.1 Validación del Método

- Linealidad y Sensibilidad

Para la determinación de este criterio se tomó en cuenta las condiciones estándar para AA (Tabla 9), donde 5 mg/L deben producir 0.200 unidades de absorbancia <sup>(5)</sup> con nebulizador estándar (acero); sin embargo en nuestro caso se hizo uso de un nebulizador de alta sensibilidad (Pt/Ir) y perla de impacto de cerámica mejorando la sensibilidad en 5 veces, pero disminuyendo el rango de trabajo<sup>(5)</sup>.

Para cumplir con la ley de Lamber-Beer (definido en el punto 1.2 del capítulo 1), se estableció como límite superior 3 mg/L, asegurando así que todos los estándares (Tabla 6) cayeran dentro del rango lineal.

Los resultados de la curva de calibración en el modo lineal (ecuación de primer orden) del EAA se aprecian en la Tabla 10 y la curva en la figura N°4.

**TABLA 10: Curva de Calibración Lineal del Cobre**

Lineal					
	Señal Media (Abs)	Conc. Ingresada mg/L	Conc. Calculada mg/L	DS	%RSD
Blanco	0.0000	0.000	0	0	71.7
Estándar 1	0.0519	0.250	0.318	0	2.4
Estándar 2	0.0920	0.500	0.564	0	0.8
Estándar 3	0.1737	1.000	1.064	0	0.6
Estándar 4	0.3319	2.000	2.033	0	0.4
Estándar 5	0.4791	3.000	2.934	0	0.5
<b>Coefficiente Correlación</b>	<b>0.997100</b>				
<b>Pendiente</b>	<b>0.16310</b>				



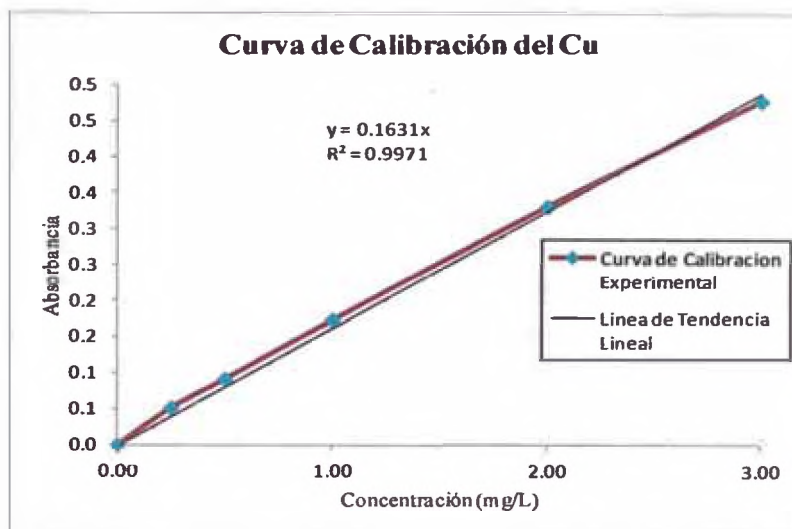


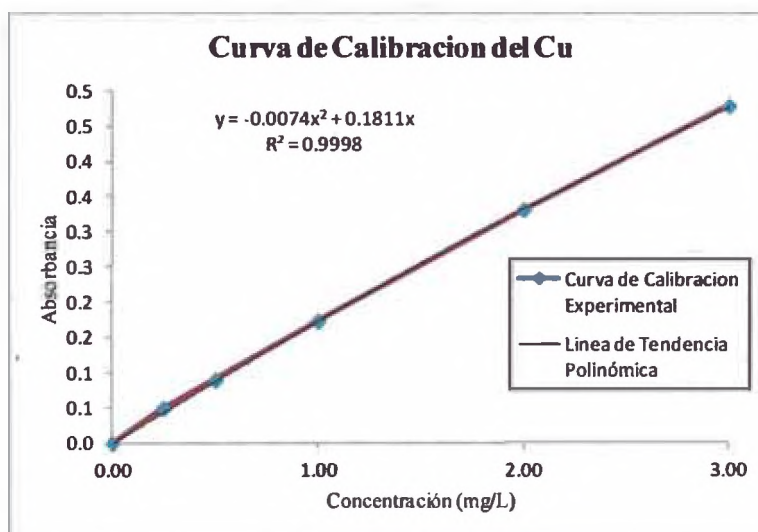
Figura N°4: Curva Lineal de Calibración del Cobre

De los resultados obtenidos, se obtuvo que el coeficiente de correlación experimental fue de 0.99710, no cumpliendo con el criterio de tolerancia de ser  $>0.998$ ; sin embargo el %RSD en cada estándar cayó dentro de la tolerancia de  $<5\%$ . Por tanto la curva de calibración con una ecuación cuadrática de primer orden no cumple con el criterio de linealidad; en cuanto a la sensibilidad, que está delimitada por pendiente de la curva de calibración, fue de 0.1631.

Por tanto bajo esta perspectiva, se evaluó la linealidad en el modo de curva con una ecuación cuadrática de segundo orden, cuyos resultados se pueden apreciar en la Tabla 11 y la curva de calibración en la figura N°5.

**TABLA 11: Curva de Calibración No Lineal del Cobre**

No Lineal				
	Señal Media (Abs)	Conc. Ingresada mg/L	DS	%RSD
Blanco	0.0000	0.000	0.0005	206.5
Estándar 1	0.0500	0.250	0.0007	1.35
Estándar 2	0.0900	0.500	0.0009	1.01
Estándar 3	0.1730	1.000	0.0013	0.76
Estándar 4	0.3310	2.000	0.0013	0.39
Estándar 5	0.4780	3.000	0.0028	0.59
<b>Coefficiente Correlación</b>	<b>0.999800</b>			
<b>Pendiente</b>	<b>0.18110</b>			



**Figura N°5: Curva No Lineal de Calibración del Cobre**

Los resultados muestran que el coeficiente de correlación de la curva arroja el valor de 0.9998 y el %RSD son inferiores al 5%, con lo cual se establece que la curva de calibración en el modo no lineal (ecuación cuadrática de segundo orden) cumple con el criterio de linealidad y al presentar mayor pendiente (0.1811) en la curva de calibración

comparada con la curva de calibración lineal indica que es más sensible.

- Precisión: Repetibilidad

La repetibilidad se evaluó utilizando la ecuación de Horwitz<sup>(7)</sup>:

$$\%RSD = 0.5 \times 2^{1-0.5 \log C}$$

obtuvimos los valores teóricos de %RSD para las diluciones de concentración conocida que se preparó para este trabajo (con concentración de 0.100 mg/L y 0.050 mg/L) que se aprecian en la Tabla 12:

**TABLA 12: Valores Teóricos de %RSD**

<b>Conc. mg/L</b>	<b>% RSD Teórico</b>
0.100	11.3137
0.050	12.5533

Los resultados de la Tabla 13, nos muestra los resultados experimentales de las muestras de estudio; al ser comparados con los valores teóricos, se pudo determinar que el criterio de repetibilidad se cumple.

**TABLA 13: Valores experimentales para evaluación de repetibilidad.**

Muestra	0.100 ppm	
	Conc. Muestra mg/L	Blanco Correc. señal
Media	0.110	0.022
DS	0.004	0.0005
%RSD	3.51	2.27

Muestra	0.050 ppm	
	Conc. Muestra mg/L	Blanco Correc. señal
Media	0.090	0.015
DS	0.004	0.006
%RSD	4.44	3.58

- Precisión: Reproducibilidad

La reproducibilidad se evalúa usando la ecuación de Horwitz<sup>(7)</sup> :

$$\%RSD = 2^{1-0.5\log C}$$

obtenemos los valores teóricos de %RSD para las muestras de estudio con concentración de 0.100 mg/L ppm y 0.050 mg/L (preparadas del estándar de Cobre de 10000 mg/L) en la Tabla 14:

**TABLA 14: Valores Teóricos de %RSD**

Conc. mg/L	%RSD Teórico
0.100	22.6274
0.050	25.1066

Los resultados de la Tabla 15, nos muestra los resultados experimentales de las muestras de estudio; al ser comparados con los

valores teóricos, se pudo determinar que el criterio de reproducibilidad se cumple.

**TABLA 15: Valores experimentales para evaluación de reproducibilidad.**

Muestra	0.100 ppm	
	Conc. Muestra mg/L	Blanco Correc. señal
Media	0.103	0.023
DS	0.002	0.001
%RSD	1.59	2.94

Muestra	0.050 ppm	
	Conc. Muestra mg/L	Blanco Correc. señal
Media	0.083	0.015
DS	0.006	0.0005
%RSD	7.23	3.33

- Exactitud: Veracidad (Error Absoluto)

Conocida también como sesgo, se determinó haciendo mediciones en un analito de concentración conocida cuyos resultados se ven en la Tabla 15.

Para evaluar el sesgo<sup>(8)</sup>, se realizó la prueba t, en la cual  $t_{obs} < t_{crit}$ :

$$t_{calc} = \frac{|Xa - X|}{DS \times \sqrt{n}}$$

Donde:

$t_{calc}$  = t observado o calculado

$Xa$  = Valor esperado o valor certificado en concentración

$X$  = Promedio de valores leídos u observados en concentración

DS = Desviación estándar

n = Numero de lecturas o valores observados.

Se estableció si existía una diferencia significativa entre el valor obtenido experimentalmente y el valor referencial. Entonces, se determinó el  $t$  teórico o crítico para  $n-1$  ( $3-1=2$ ), un valor  $\alpha = 0,05$  y 2 colas, dando un valor de 4.303 (Anexo 4), cumpliéndose así que el  $t_{\text{calc}} < t_{\text{crit}}$  en ambos casos, ya que  $0,867 < 4.303$  y  $3.179 < 4.03$ . Es decir; no hay diferencias significativas, por tanto la veracidad es aceptable (Tabla 16).

**TABLA 16: Valores obtenidos para la evaluación del sesgo.**

	0.100 mg/L	0.050 mg/L
Media	0.103	0.083
DS	0.002	0.006
sesgo	0.003	0.033
n	3	3
$t_{\text{calc}}$	0.8671	3.1792
$t_{\text{crit}}$	4.303	4.303

- **Limite de Detección y Limite de Cuantificación**

Después de hacer la corrida total de muestras y blancos, se pudo apreciar en el Anexo 1 que los valores de los blancos pueden contribuir aleatoriamente a la señal instrumental. Estas fluctuaciones pueden interferir con el proceso de medición, razón por la cual no es posible asegurar que los resultados obtenidos alrededor del valor promedio de medidas del blanco, sean efectivamente del analito en la muestra.

Por esta razón, para minimizar el error que circunda al LDI se utiliza el LC, asegurándose así que la detección del analito se reporta con un nivel aceptable de precisión, repetibilidad y veracidad.

Con base en estos resultados se estableció el límite inferior del rango de trabajo igual al límite de cuantificación, 0,045 mg/L. Puesto que, a

partir de este valor se trabaja en una zona más segura de cuantificación.

**TABLA 17: Valores obtenidos para el Límite de Detección y del Límite de Cuantificación**

LDT	0.004 mg/L	Límite de Detección Teórico
LDI	0.014 mg/L	Límite de Detección Instrumental
LC	0.045 mg/L	Límite de Cuantificación

### 3.1.2 Determinación de Cobre en muestras de Prospección

Los resultados del análisis de las muestras de cobre se resumen en la Tabla 18.

**TABLA 18: Resultados del análisis de muestras, mediante el método propuesto.**

Muestra	Fecha	Media	DS	%DSR
Muestra 1	07-jul	19.8	0.005	0.6
Muestra 2	03-ago	5.5	0.003	0.5
Muestra 3	03-ago	184.2	0.002	0.7
Muestra 4	07-jul	382.8	0.007	0.5

La medición de estas concentraciones presenta una baja dispersión de los resultados alrededor de la media, pues la desviación estándar relativa calculada es menor al 1%. Sobre la base de estos valores se puede afirmar que la precisión del método para determinar la concentración del cobre es alta.

Los resultados obtenidos mediante el método propuesto han sido comparados con los obtenidos en dos laboratorios de servicio internacionales (SGS del Perú S.A.C. que cuenta con la certificación ISO 9001-2008 y ALS Perú S.A que cuentan con la certificación ISO 17025-2005), mediante la técnica de ICP-MS para muestras ácidas (método validado), siendo los resultados los que se muestran en la Tabla 19:

**TABLA 19: Comparación de resultados de las muestras.**

Muestra	Fecha	SGS	ALS	Laboratorio <sup>7</sup>
		LD = 0.5	LD = 0.2	LD = 0.04
		LS <sup>8</sup> = 10000	LS = 10000	LS = 10000
		mg/L	mg/L	mg/L
Muestra 1	07-jul	19.5	18	19.8
Muestra 2	03-ago	4.4	4.4	5.5
Muestra 3	03-ago	182.6	189	184.2
Muestra 4	07-jul	368.5	366	382.8

En esta comparación, se pudo establecer que nuestros resultados se asemejan más a los obtenidos por un laboratorio de servicio, las variaciones son mas notorias en concentraciones bajas, en los otros casos se encuentran por debajo del 4%, esto debido a que la técnica de ICP-MS es mucho más sensible que la de AA.

## 3.2 Plomo

### 3.2.1 Validación del Método

- Linealidad y Sensibilidad

Al igual que el caso del cobre, para la determinación de este criterio se tomo en cuenta el rango lineal establecido para AA (Tabla 9) de 20 mg/L.

Cumpliendo con la ley de Lamber-Beer, (definido en el punto 1.2 del capítulo 1), se estableció como límite superior 10 mg/L, asegurando así que todos los estándares (Tabla 7) cayeran dentro del rango lineal (5)

<sup>7</sup> Laboratorio en donde se realizo el trabajo

<sup>8</sup> Límite superior

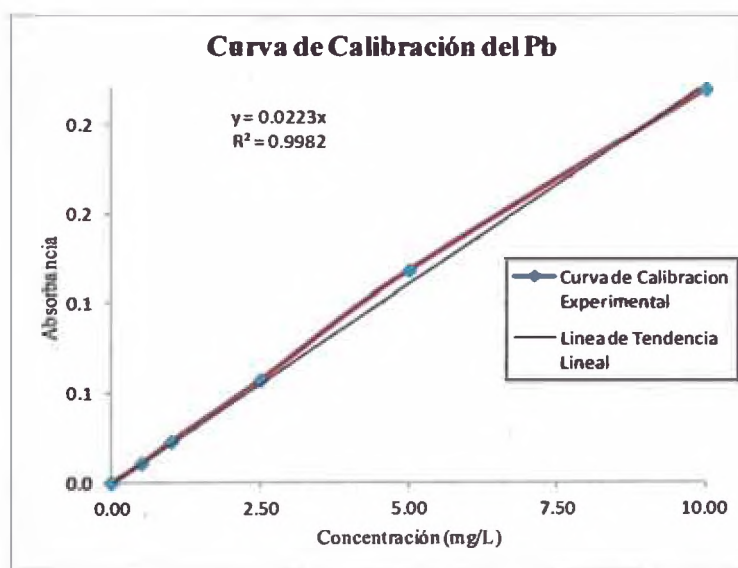


Los resultados de la curva de calibración en el modo lineal del EAA se aprecian en la Tabla 20 y la curva en la figura N°6.

**TABLA 20: Curva de Calibración Lineal del Plomo**

**Lineal**

	Señal Media (Abs)	Conc. Ingresada mg/L	Conc. Calculada Conc. mg/L	DS	%RSD
Blanco	0.0000	0.000	0.000	0	37.5
Estándar 1	0.0109	0.500	0.479	0	5.4
Estándar 2	0.0230	1.000	1.009	0	1.5
Estándar 3	0.0574	2.500	2.521	0	1.0
Estándar 4	0.1185	5.000	5.225	0	0.3
Estándar 5	0.2196	10.000	9.745	0	0.4
<b>Coefficiente Correlación</b>	<b>0.998200</b>				
<b>Pendiente</b>	<b>0.02230</b>				



**Figura N°6: Curva Lineal de Calibración del Plomo**

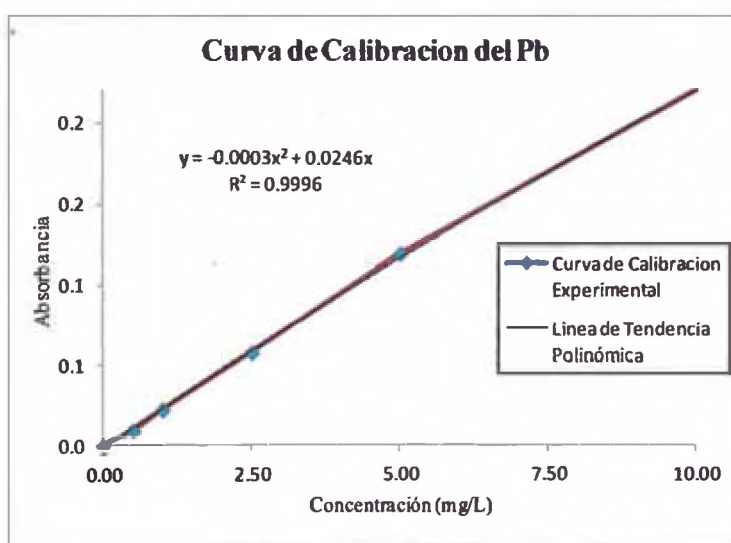
De los resultados obtenidos, se obtuvo que el coeficiente de correlación experimental es de 0.99820, cumpliendo con el criterio de tolerancia de  $> 0.998$ ; sin embargo el %RSD en uno de los estándares es  $> 5\%$ . Por tanto la curva de calibración en el rango lineal del EAA

no cumple con el criterio de linealidad. . En cuanto a la sensibilidad, que esta limitada por pendiente de la curva de calibración, es de 0.02230.

Por tanto se evaluo en el modo de curva no lineal del EAA, cuyos resultados se ven en la Tabla 21 y la curva en la figura N°7.

**TABLA 21: Curva de Calibración No Lineal del Plomo**

No Lineal				
	Señal Media (Abs)	Conc. Ingresada mg/L	DS	%RSD
Blanco	0.0000	0.000	0.0004	150.2
Estándar 1	0.0100	0.500	0.0005	1.45
Estándar 2	0.0231	1.000	0.0009	1.00
Estándar 3	0.0580	2.500	0.0014	0.78
Estándar 4	0.1188	5.000	0.0013	0.38
Estándar 5	0.2201	10.000	0.0015	0.60
<b>Coefficiente Correlación</b>	<b>0.999600</b>			
<b>Pendiente</b>	<b>0.02460</b>			



**Figura N°7: Curva No Lineal de Calibración del Plomo**

Los resultados muestran que el coeficiente de correlación de la curva es de 0.9996 y el %RSD son inferiores a 5%, con lo cual se establece que la curva de calibración en el modo no lineal cumple con el criterio de linealidad y al presentar mayor pendiente (0.02460) en la curva de calibración comparada con la curva de calibración lineal indica que es más sensible.

- **Precisión: Repetibilidad**

Al igual que en el caso del cobre, usando la ecuación de Horwitz<sup>(7)</sup>, obtenemos los valores teóricos de %RSD para las disoluciones preparadas para este trabajo partiendo del estándar de 1000 mg/L de Plomo (Tabla 22):

**TABLA 22: Valores Teóricos de %RSD**

<b>Conc. mg/L</b>	<b>% RSD Teórico</b>
1.000	8.0000
0.500	8.8766

Los resultados de la Tabla 23, nos muestra los resultados experimentales de las muestras preparadas; al ser comparados con los valores teóricos, se pudo determinar que el criterio de repetibilidad se cumple.

**TABLA 23: Valores experimentales para evaluación de repetibilidad.**

<b>1.000 ppm</b>		
	<b>Conc. Muestra mg/L</b>	<b>Blanco Correc. señal</b>
<b>Media</b>	1.009	0.000
<b>DS</b>	0.001	0.000
<b>%RSD</b>	0.099	99.9

<b>Muestra</b>	<b>0.500 ppm</b>	
	<b>Conc. Muestra mg/L</b>	<b>Blanco Correc. señal</b>
<b>Media</b>	0.499	0.000
<b>DS</b>	0.001	0.000
<b>%RSD</b>	0.200	9.99

- **Precisión: Reproducibilidad**

Usando la ecuación de Horwitz<sup>(7)</sup>, obtenemos los valores teóricos de %RSD para las muestras de estudio (Tabla 24):

**TABLA 24: Valores Teóricos de %RSD**

<b>Conc. mg/L</b>	<b>%RSD Teórico</b>
1.000	16.0000
0.500	17.7532

Los resultados de la Tabla 25, nos muestra los resultados experimentales de las disoluciones utilizadas; al ser comparados con los valores teóricos, se pudo determinar que el criterio de reproducibilidad se cumple.

**TABLA 25: Valores experimentales para evaluación de reproducibilidad.**

Muestra	1.000 ppm	
	Conc. Muestra mg/L	Blanco Correc. señal
Media	1.004	0.001
DS	0.004	0.008
%RSD	0.37	4.01

Muestra	0.500 ppm	
	Conc. Muestra mg/L	Blanco Correc. señal
Media	0.497	0.001
DS	0.006	0.004
%RSD	1.25	2.97

- Exactitud: Veracidad (Error Absoluto)

Se determinó haciendo uso de disoluciones preparadas a partir del estándar de 1000 mg/L de Plomo cuyos resultados se ven en la Tabla 25.

Se estableció si existía una diferencia significativa entre el valor obtenido experimentalmente y el valor referencial. Entonces, se determinó el  $t$  teórico o crítico para  $n-1$  ( $3-1=2$ ), un valor  $\alpha = 0,05$  y 2 colas, dando un valor de 4.303 (Anexo 4), cumpliéndose así que el  $t_{\text{calc}} < t_{\text{crit}}$  en ambos casos, ya que  $0,578 < 4.303$  y  $0.385 < 4.03$ . Es decir; no hay diferencias significativas, por tanto la veracidad es aceptable (Tabla 26).

**TABLA 26: Valores obtenidos para la evaluación del sesgo.**

	1.000 mg/L	0.500 mg/L
Media	1.004	0.497
DS	0.004	0.006
sesgo	0.004	0.004
n	3	3
t <sub>calc</sub>	0.578	0.385
t <sub>crit</sub>	4.303	4.303

- **Limite de Detección y Limite de Cuantificación**

En el Anexo 2, se aprecia que los valores de los blancos son constantes (0.001 unidades de absorbancia) por tanto dichas fluctuaciones no necesariamente interfieren con el proceso de medición, sin embargo los valores obtenidos para las muestras control presentan absorbancias muy bajas, cercanas al blanco por lo cual no es posible asegurar que los resultados obtenidos alrededor del valor promedio de medidas del blanco, sean efectivamente del analito en la muestra.

Por esta razón, para minimizar el error se utiliza el LC, asegurándose así que la detección del analito se reporta con un nivel aceptable de precisión, repetibilidad y veracidad.

Con base en estos resultados se estableció el límite inferior del rango de trabajo sea igual al límite de cuantificación 0,153 mg/L. Puesto que, a partir de este valor se trabaja en una zona más segura de cuantificación.

**TABLA 27: Valores obtenidos para el Límite de Detección y del Límite de Cuantificación**

LDT	0.015 mg/L	Limite de Detección Teórico
LDI	0.047 mg/L	Limite de Detección Instrumental
LC	0.153 mg/L	Limite de Cuantificación

### 3.2.2 Determinación de Plomo en muestras de prospección

Los resultados del análisis de las muestras de plomo se resumen en la Tabla 28.

**TABLA 28: Resultados del análisis de muestras, mediante el método propuesto.**

Muestra	Fecha	Media	DS	%DSR
Muestra 1	07-jul	54.0	0.002	0.4
Muestra 2	03-ago	181.8	0.005	0.7
Muestra 3	03-ago	64340	0.003	1.7
Muestra 4	07-jul	47.2	0.003	0.6

La medición de tres de las muestras presentan una baja dispersión de los resultados alrededor de la media, pues la desviación estándar relativa calculada es menor al 1%, la muestra 3 presenta una dispersión mayor. Sobre la base de estos valores se puede afirmar que la precisión del método para determinar la concentración del plomo es moderadamente alta.

Los resultados obtenidos mediante este método fueron comparados con los obtenidos en dos laboratorios de servicio (SGS del Perú S.A.C. y ALS Perú S.A.) mediante la técnica de ICP-MS, siendo los resultados los que se muestran en la Tabla 29:

**TABLA 29: Comparación de resultados de las muestras.**

Muestra	Fecha	SGS	ALS	Laboratorio
		LD = 0.2	LD = 0.2	LD = 0.14
		LS = 10000	LS = 10000	LS = 10000
		mg/L	mg/L	mg/L
Muestra 1	07-jul	42.4	43.8	54.0
Muestra 2	03-ago	157.2	175	181.8
Muestra 3	03-ago	>10000	>10000	64340.0
Muestra 4	07-jul	24.5	14.2	47.2

En esta comparación, se aprecia que cada laboratorio presenta valores resultantes muy dispersos, esto debido entre otros a que la longitud de onda del plomo que se encuentra en el rango UV, lo que hace que exista una mayor inestabilidad.

### 3.3 Zinc

#### 3.3.1 Validación del Método

- Linealidad y Sensibilidad

Al igual que el caso del cobre, para la determinación de este criterio se tomo en cuenta el rango lineal establecido para AA (Tabla 9) de 1 mg/L.

Los resultados de la curva de calibración en el modo lineal del EAA se aprecian en la Tabla 30 y la curva en la figura N°8.



TABLA 30: Curva de Calibración Lineal del Zinc

## Lineal

	Señal Promedio (Abs)	Conc. Ingresada mg/L	Conc. Calculada mg/L	DS	%RSD
Blanco	0.0000	0.000	0	0	137.2
Estándar 1	0.4510	0.500	0.505	0	0.8
Estándar 2	0.6500	0.750	0.725	0	0.3
Estándar 3	0.8052	1.000	0.950	0	1
<b>Coefficiente de Correlación</b>	<b>0.993000</b>				
<b>Pendiente</b>	<b>0.83760</b>				

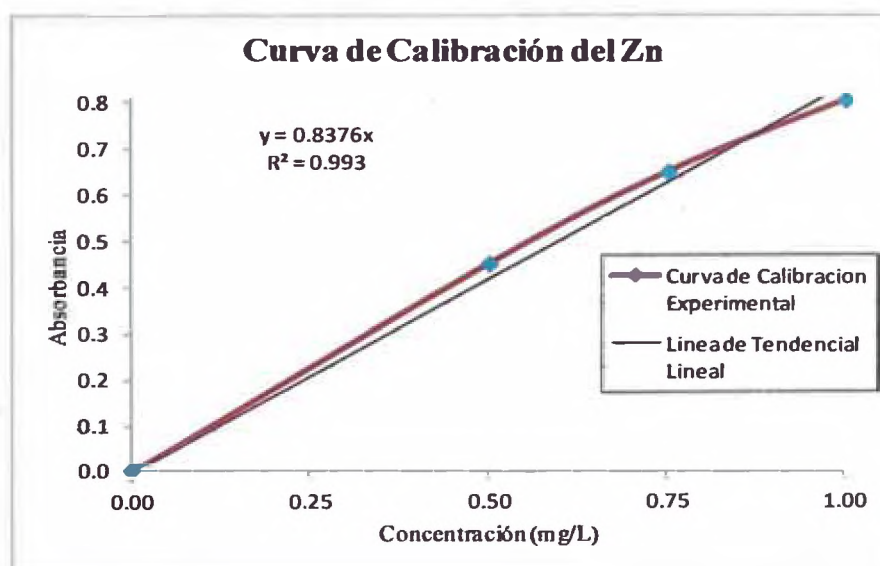


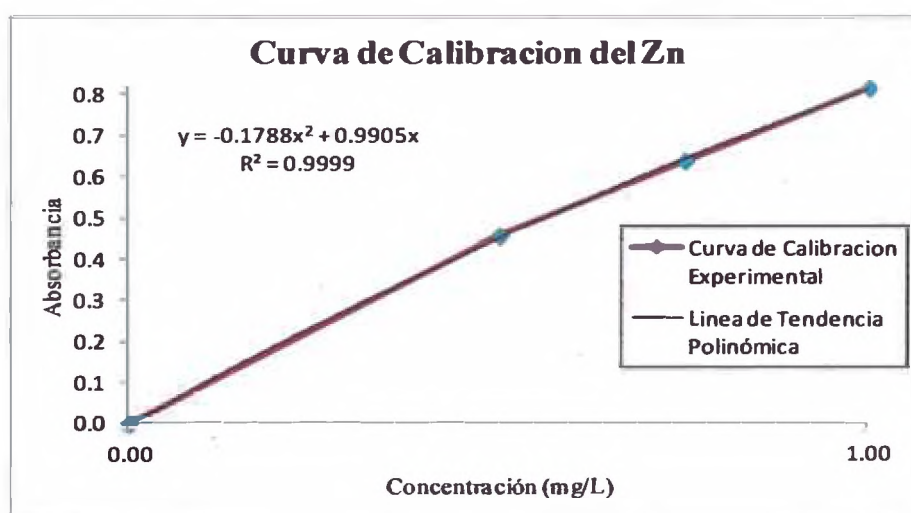
Figura N°8: Curva Lineal de Calibración del Zinc

De los resultados obtenidos, se obtuvo que el coeficiente de correlación experimental es de 0.99300, no cumpliendo con el criterio de tolerancia de  $> 0.998$ ; sin embargo el %RSD en cada estándar cae dentro de la respuesta de  $< 5\%$ . Por tanto la curva de calibración en el rango lineal del EAA no cumple con el criterio de linealidad y presenta una sensibilidad de 0.83760.

Por tanto se evaluó los estándares en el modo de curva no lineal del EAA, cuyos resultados se ven en la Tabla 31 y la curva en la figura N°9.

**TABLA 31: Curva de Calibración No Lineal del Zinc**

<b>No Lineal</b>				
	Señal Media (Abs)	Conc. Ingresada mg/L	DS	%RSD
Blanco	0.0000	0.000	0	999.9
Estándar 1	0.4547	0.500	0	1
Estándar 2	0.6368	0.750	0	0.4
Estándar 3	0.8138	1.000	0.01	1.7
<b>Coefficiente de Correlación</b>	<b>0.999900</b>			
<b>Pendiente</b>	<b>0.9905</b>			



**Figura N°6: Curva Lineal de Calibración del Plomo**

Los resultados muestran que el coeficiente de correlación de la curva es de 0.9999 y el %RSD son inferiores a 5%, con lo cual se establece que la curva de calibración en el modo no lineal cumple con el criterio

de linealidad, esto se aprecio desde el momento que la curva de calibracion que se creo se encuentra en el rango no lineal y su sensibilidad es mayor (0.9905) que en el caso lineal.

- Precisión: Repetibilidad

Al igual que en el caso del cobre y del plomo, usando la ecuación de Horwitz(7), obtenemos los valores teóricos de %RSD para las disoluciones preparadas de concentración 0.100 y 0.250 mg/L (Tabla 32):

**TABLA 32: Valores Teóricos de %RSD**

Conc. mg/L	%RSD Teórico
0.250	9.8492
0.100	11.3137

Los resultados de la Tabla 33, nos muestra los resultados experimentales de las disoluciones que se utilizaron; al ser comparados con los valores teóricos, se pudo determinar que el criterio de repetibilidad se cumple.

**TABLA 33: Valores experimentales para evaluación de repetibilidad.**

Muestra	0.250 ppm	
	Conc. Muestra mg/L	Blanco Correc. señal
Media	0.255	0.018
DS	0.003	0.005
%RSD	1.176	28

Muestra	0.100 ppm	
	Conc. Muestra mg/L	Blanco Correc. señal
Media	0.103	0.025
DS	0.002	0.006
%RSD	1.94	24

- Precisión: Reproducibilidad

Usando la ecuación de Horwitz<sup>(7)</sup>, obtenemos los valores teóricos de %RSD para las muestras de estudio (Tabla 35):

**TABLA 34: Valores Teóricos de %RSD**

Conc. mg/L	%RSD Teórico
0.250	19.6840
0.100	22.627

Los resultados de la Tabla 35, nos muestra los resultados experimentales de las disoluciones; al ser comparados con los valores teóricos, se pudo determinar que el criterio de reproducibilidad se cumple.

**TABLA 35: Valores experimentales para evaluación de reproducibilidad.**

Muestra	0.250 ppm	
	Conc. Muestra mg/L	Blanco Correc. señal
Media	0.253	0.015
DS	0.002	0.006
%RSD	0.81	40

Muestra	0.100 ppm	
	Conc. Muestra mg/L	Blanco Correc. señal
Media	0.101	0.025
DS	0.002	0.005
%RSD	2.03	20

- Exactitud: Veracidad (Error Absoluto)

Se determinó haciendo mediciones en un analito de concentración conocida cuyos resultados se ven en la Tabla 35.

Se estableció si existía una diferencia significativa entre el valor obtenido experimentalmente y el valor referencial. Entonces, se determinó el  $t$  teórico o crítico para  $n-1$  ( $3-1=2$ ), un valor  $\alpha = 0,05$  y 2 colas, dando un valor de 4.303 (Anexo 4), cumpliéndose así que el  $t_{\text{calc}} < t_{\text{crit}}$  en ambos casos, ya que  $0,578 < 4.303$  y  $0.289 < 4.03$ . Es decir; no hay diferencias significativas, por tanto la veracidad es aceptable (Tabla 36).

**TABLA 36: Valores obtenidos para la evaluación del sesgo.**

	0.250 mg/L	0.100 mg/L
Media	0.253	0.101
DS	0.003	0.002
sesgo	0.003	0.001
n	3	3
$t_{\text{calc}}$	0.578	0.289
$t_{\text{crit}}$	4.303	4.303

- Límite de Detección y Límite de Cuantificación

En el Anexo 3, se apreció que los valores de los blancos son bastante constantes, sin embargo solo se consiguieron después de limpiar con agua desionizada por espacio de 1 minuto entre cada lectura, por tanto con dichas fluctuaciones no es posible asegurar que los resultados obtenidos alrededor del valor promedio de medidas del blanco, sean efectivamente del analito en la muestra.

Además las lecturas de ambos puntos de control, tienen también mucha fluctuación entre las medidas, esto es debido a que el zinc es un elemento

espectrofotométricamente inestable debido a su longitud de onda que se encuentra en el rango UV, pero a la vez es muy sensible.

Por esta razón, para minimizar el error se utilizó el LC, asegurándose así que la detección del analito se reporta con un nivel aceptable de precisión, repetibilidad y veracidad.

Con base en estos resultados se estableció el límite inferior del rango de trabajo sea igual al límite de cuantificación 0,026 mg/L. Puesto que, a partir de este valor se trabaja en una zona más segura de cuantificación.

**TABLA 37: Valores obtenidos para el Límite de Detección y del Límite de Cuantificación**

LDT	0.0015 mg/L	Límite de Detección Teórico
LDI	0.008 mg/L	Límite de Detección Instrumental
LC	0.026 mg/L	Límite de Cuantificación

### 3.3.2 Determinación de Zinc en muestras de Prospección

Los resultados del análisis de las muestras de zinc se resumen en la Tabla 38.

**TABLA 38: Resultados del análisis de muestras, mediante el método propuesto.**

Muestra	Fecha	Media	DS	%DSR
Muestra 1	07-jul	35.0	0.006	1.2
Muestra 2	03-ago	140.0	0.004	2.3
Muestra 3	03-ago	210200	0.007	3.5
Muestra 4	07-jul	91.2	0.003	1.4

La medición de tres de las muestras presentan una dispersión de los resultados alrededor de la media, pues la desviación estándar relativa calculada es mayor al 1%, Sobre la base de estos valores se puede afirmar

que la precisión del método para determinar la concentración del zinc es baja.

Los resultados obtenidos mediante este método fueron comparados con los obtenidos en dos laboratorios de servicio mediante la técnica de ICP-MS, siendo los resultados los que se muestran en la Tabla 39.

Dichos resultados nos mostraba que existe una importante diferencia positiva en una de las muestras, probablemente debido a contaminación de la misma y/o alguna falla en el sistema en el proceso de análisis.

**TABLA 39: Comparación de resultados de las muestras.**

Muestra	Fecha	SGS	ALS	Laboratorio
		LD = 1	LD = 0.2	LD = 0,026
		LS = 10000	LS = 10000	LS = 10000
		mg/L	mg/L	mg/L
Muestra 1	07-jul	41	39	35
Muestra 2	03-ago	157	165	140
Muestra 3	03-ago	>10000	>10000	210200
Muestra 4	07-jul	35	14	91.2

### 3.4 DISCUSION INTEGRAL DEL METODO

El proceso de validación del método de análisis se realizó haciendo uso de herramientas estadísticas como ha sido el caso de la t-student para la evaluación de la veracidad. Con esto se pudo identificar en que cantidad se contribuyeron a la variabilidad de los resultados cuando se estimaba la concentración del analito. Sin un control estadístico, no sería correcto iniciar el proceso de validación.

Para que nuestro método funcionara bien se tomo en cuenta los siguientes cuidados para eliminar los errores sistemáticos del método:

- La calidad de los resultados tuvo una relación directa con la clase y limpieza del material de vidrio. Lamentablemente por la naturaleza del laboratorio, se usaron pipetas graduadas en vez de las volumétricas, aunque todo el material de vidrio ha sido clase A. Estos fueron lavados con agua y detergente común, para luego ser enjuagado con ácido nítrico al 10 %, para luego ser enjuagados con agua destilada.
- Los estándares utilizados son debidamente certificados, sin embargo los ácidos utilizados aunque son PA, son de fabricación nacional.
- Las ventajas del empleo de esta técnica son la rapidez y simpleza del análisis, además de ser un método validado que serviría para refrendar los resultados emitidos.
- La espectroscopia de absorción atómica, es una técnica de análisis rápida y precisa para elementos de interés, valida hasta un 10%, que rara vez producen interferencias entre elementos.
- Al realizar un buen ataque de muestra, en él se puede realizar múltiples análisis que son reproducibles y comparables a los obtenidos por un método de referencia, como es en el ICP-MS.
- El cobre es un elemento dócil para su análisis, sin embargo en el caso del zinc, debido a que su longitud de onda se encuentra en el rango UV, existe variabilidad en los resultados.



# Capítulo 4

---

*CONCLUSIONES*

- Se implementó, optimizó y validó, satisfactoriamente, el método la determinación cuantitativa de cobre, plomo y zinc en muestras de prospección mediante espectrofotometría de absorción atómica por flama. El método propuesto es sencillo, rápido y confiable.
- Se optimizaron variables como tiempos de análisis, mezcla de gases, etc. para mejorar la sensibilidad de la técnica.
- El proceso de validación del método fue aplicado satisfactoriamente y se evaluaron todos los parámetros establecidos. Los resultados obtenidos fueron la evidencia de la confiabilidad del método.
- El método desarrollado para la determinación cuantitativa de cobre y plomo demostró resultados comparables a los obtenidos por otras técnicas instrumentales como la ICP-MS.

## *RECOMENDACIONES*

- Si bien es cierto el pesado de las muestras se realizó con una balanza de precisión (dos dígitos) y aunque esto no tuvo influencia en los criterios de validación, es recomendable hacer uso de una balanza analítica.
- A pesar de que sea suficiente para el objetivo de aplicación el comprobar el dominio de la exactitud, repetibilidad y reproducibilidad según la FAO (2005), sería conveniente el determinar todos los criterios de medición como es el caso de la incertidumbre, a pesar que dentro del diseño del plan de trabajo de la validación no fuera considerado previamente.
- Es muy frecuente pensar que el criterio de linealidad arroja siempre una recta; la realidad es que no siempre es así, en la mayoría de casos se arroja curvilíneas, pero su verificación requiere una tolerancia mayor a 0.998 en %RSD.
- La comparación de los resultados que se realizó mediante absorción atómica e ICP-MS, pueden ser comparadas fácilmente ya que lo que se comparo son metales en su totalidad y no especies aisladas.
- Este trabajo es un buena aproximación del proceso de validación parta un método de trabajo interno.

---

*BIBLIOGRAFIA*

1. AREVALO Ortiz, Ciro (1992). La perforación diamantina en la exploración geotécnica de macizos rocosos: Seminario Taller de Mecánica de Suelos y Exploración Geotécnica. Primera edición. CISMID-FIC-UNI. Perú. Pág.5.
2. VALLARMO, José (2011). Inversiones mineras para el 2011: Soluciones Avanzadas Facilitando la acción. Consulta: 20 de febrero 2012. <http://www.solucionesavanzadas.cl/blog/gestion/91-gestion/1455-inversiones-mineras-para-2011>
3. BEATY, Richard D. and Kerber, Jack D. (1993). Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry. Second edition. The Perkin – Elmer Corporation. USA. Pág. 1.3-1.8.
4. FAO (2005). “Desarrollo de un sistema integral de aseguramiento de calidad para laboratorios de análisis de alimentos en América del Sur”, Taller Subregional sobre Aseguramiento de Calidad y Validación de Metodología para Análisis Químicos. Colombia. Pág. 1-85.
5. Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrometry, Perkin Elmer, Inc, 2000, Singapore. Pág. 49-54, 69, 96, 126
6. QUINO, Israel; Ramos, Oswaldo y Guisbert, Elvira (2007). Determinación del Límite de Detección Instrumental (LDI) y Límite de Cuantificación Instrumental (LCI) en elementos traza de aguas subterráneas. Revista Boliviana de Química, Vol 24, N°1, 2007. Bolivia. Pág. 53-57.
7. RIVERA Orozco y Rodríguez Báez, María del Rosario (2010). Uso de la Ecuación de Horwitz en Laboratorios de Ensayos NMX-EC-17025-IMNC-2006: Simposio de Metrología 2010. CENAM. México. Pág. 1-8.
8. SANDOVAL, Soraya (2010). Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición: “Aspectos generales sobre la validación de métodos”. Sección Metrología Ambiental y de Alimentos, Departamento de Salud Ambiental. Chile. Pág. 1-67.