

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS



TRABAJO DE SUFICIENCIA PROFESIONAL

“Comparación de técnicas analíticas y evaluación de factores físicoquímicos que afectan la determinación de cobre a partir de minerales”

PARA OBTENER EL TÍTULO PROFESIONAL DE

LICENCIADO EN QUÍMICA

Elaborado por:

JORGE LUIS CASTILLO VILLACORTA

0009-0006-6827-2223

Asesor:

LIC. HUGO CRISTHIAN GONTARUK COLLQUE

0009-0004-3543-9942

LIMA – PERÚ

2025

Citar/How to cite	Castillo Villacorta [1]
Referencia/Reference	[1] J. Castillo Villacorta, " <i>Comparación de técnicas analíticas y evaluación de factores fisicoquímicos que afectan la determinación de cobre a partir de minerales</i> " [Tesis de pregrado]. Lima (Perú): Universidad Nacional de Ingeniería, 2025.
Estilo/Style: IEEE (2020)	

Citar/How to cite	(Castillo, 2025)
Referencia/Reference	Castillo, J. (2025). <i>Comparación de técnicas analíticas y evaluación de factores fisicoquímicos que afectan la determinación de cobre a partir de minerales</i> [Tesis de pregrado, Universidad Nacional de Ingeniería]. Repositorio Institucional Cybertesis UNI.
Estilo/Style: APA (7ma ed.)	

Dedicatoria

A mi madre, quien, con su sabiduría y sacrificio, me ha enseñado el valor de la perseverancia y el esfuerzo. Gracias por ser mi apoyo y mi fuente de inspiración.

A mi novia, quien ha estado a mi lado con comprensión, motivación y cariño. Tu apoyo y fe en mí me han dado la fuerza necesaria para salir adelante. Gracias por ser mi compañera y fuente de alegría en este proceso.

A ambas, con todo mi amor y gratitud.

Resumen

El presente trabajo se enfoca en comparar las técnicas más usadas en la determinación de cobre en el laboratorio químico ubicado en el proyecto minero Quellaveco (Mariscal Nieto, Moquegua) administrado por SGS del Perú SAC.

Por ello, se describen los métodos de determinación de cobre en minerales mediante espectrometría de absorción atómica e ICP-OES y determinación de cobre en concentrados mediante volumetría, evaluando la influencia de variables operativas en la precisión y veracidad de los resultados. Se estudiaron factores como la masa de muestra, volumen de reactivos lixiviantes, temperatura de la plancha y bloque de digestión y condiciones del equipo, buscando determinar su impacto en la precisión de los métodos. Mediante un diseño experimental, se identificaron y se evaluaron variables críticas que afectan los resultados en cada método.

En la absorción atómica, se determinó que la masa de la muestra, volumen de ácido nítrico y la optimización del equipo de absorción son factores significativos. En el ICP-OES, la temperatura del bloque de digestión juega un rol importante. En cuanto a la volumetría se identificaron múltiples factores significativos como la masa de la muestra, el volumen de ácido clorhídrico y varias interacciones entre factores.

Los análisis revelaron que, aunque estos factores tienen un impacto considerable en los métodos analíticos, los procedimientos actuales ofrecen resultados confiables y repetibles dentro de los márgenes aceptados. Sin embargo, se recomienda una revisión periódica de las condiciones operativas, capacitación del personal, y mejoras en la estandarización de la preparación de muestras.

Palabras clave – Variables operativas, veracidad, precisión, estandarización.

Abstract

The present work focuses on comparing the most used techniques in the determination of copper in the chemical laboratory, it is located in the Quellaveco mining project (Mariscal Nieto, Moquegua) managed by SGS del Perú SAC.

For this reason, it describes the methods for determining copper in minerals using atomic absorption spectrometry and ICP-OES and determining copper in concentrates using volumetry, evaluating the influence of operational variables on the precision and veracity of the results. Factors such as sample mass, volume of leaching reagents, temperature of the plate and digestion block and equipment conditions were studied, seeking to determine their impact on the precision of the methods. Through an experimental design, critical variables that affect the results in each method were identified and evaluated.

In atomic absorption, it was determined that the sample mass, volume of nitric acid and the optimization of the absorption equipment are significant factors. In ICP-OES, the temperature of the digestion block plays an important role. As regards volumetry, multiple significant factors were identified, such as sample mass, volume of hydrochloric acid, and several interactions between factors.

The analyses revealed that, although these factors have a considerable impact on the analytical methods, current procedures offer reliable and repeatable results within the accepted margins. However, a periodic review of the operating conditions, training of personnel, and improvements in the standardization of sample preparation are recommended.

Key words – Operating variables, accuracy, precision, standardization.

Tabla de Contenido

Resumen	iv
Abstract	v
Capítulo I Introducción	7
Capítulo II Formulación del problema.....	9
1.1. Objetivo general.....	10
1.2. Objetivos específicos.....	10
Capítulo III Marco teórico	12
3.1 Métodos analíticos	13
3.1.1 Espectroscopia de absorción atómica (EAS)	13
3.1.2 Espectrometría de emisión de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)	15
3.1.3 Volumetría (Yodometría)	16
3.2 Preparación mecánica de la muestra.....	17
3.2.1 Tamaño de partícula.....	17
3.2.2 Homogeneidad de la muestra.....	17
3.3 Análisis químico	18
3.3.1 Método de digestión	18
3.3.2 Temperatura de digestión.....	19
3.3.3 Tiempo de digestión	19
3.4 Composición de la muestra	20
3.4.1 Tipo de mineral.....	20
3.4.2 Contenido de humedad	20
3.5 Validación de métodos	21
3.5.1 Veracidad	22
3.5.2 Precisión.....	23

3.5.3	Robustez	24
3.6	Comparación de métodos cuantitativos	26
3.6.1	t de Student pareada	26
3.6.2	Análisis de regresión	27
Capítulo IV Método y materiales		29
4.1	Determinación de cobre en muestras de minerales por absorción atómica	29
4.1.1	Equipo y materiales	30
4.1.2	Reactivos.....	30
4.1.3	Pesado de muestras.....	31
4.1.4	Digestión de muestras	31
4.1.5	Análisis instrumental.....	33
4.1.6	Cálculos.....	34
4.2	Determinación de cobre en muestras de concentrados de cobre por volumetría	34
4.2.1	Materiales y equipos.....	35
4.2.2	Reactivos.....	36
4.2.3	Pesado de muestras.....	36
4.2.4	Digestión de muestras	36
4.2.5	Acondicionamiento de la muestra	37
4.2.6	Valoración de la muestra	38
4.2.7	Estandarización de la solución de tiosulfato de sodio	39
4.2.8	Cálculos.....	40
4.3	Determinación de cobre en muestras de minerales por ICP-OES.....	41
4.3.1	Materiales y Equipos	42
4.3.2	Reactivos.....	42
4.3.3	Pesado de muestras.....	43
4.3.4	Digestión de muestras	43
4.3.5	Análisis instrumental.....	44

4.3.6	Cálculos.....	44
Capítulo V. Resultado y análisis.....		45
5.1	Comparación entre cobre por absorción atómica y cobre por OES	ICP-45
5.1.1	Análisis de concordancia	46
5.1.2	Análisis de regresión	53
5.2	Evaluación de factores fisicoquímicos que afectan la determinación de cobre ..	55
5.2.1	Factores relacionados a la preparación de la muestra	56
5.2.2	Factores relacionados al análisis químico.....	59
5.3	Aporte realizado durante el periodo de trabajo	78
Conclusiones		81
Recomendaciones		83
Referencias bibliográficas		84
Anexos		86

Lista de Tablas

Tabla 1: Composición mineralógica del mineral de alimentación a la planta	12
Tabla 2: Condiciones de recepción de muestras para determinación de cobre por AAS.....	29
Tabla 3: Volumen de ácido según tipo de muestras	32
Tabla 4: Volumen de aforo según tipo de muestras	32
Tabla 5: Condiciones para lectura por AAS	33
Tabla 6: Curva de calibración	33
Tabla 7: Condiciones de recepción de muestras para determinación de cobre por ICP-OES	34
Tabla 8: Condiciones de recepción de muestras para determinación de cobre por volumetría	41
Tabla 9: Interferentes de la técnica ICP-OES	42
Tabla 10: Curva de calibración cobre por ICP-OES	44
Tabla 11: Resultados de muestras de concentración baja de cobre medidos por absorción atómica e ICP-OES.....	47
Tabla 12: Resultados de muestras de concentración media de cobre medidos por absorción atómica e ICP-OES	49
Tabla 13: Resultados de muestras de concentración alta de cobre medidos por absorción atómica e ICP-OES.....	51
Tabla 14: Resultados regresión modelo lineal - excel	54
Tabla 15: Resultados divisores rotatorios	57
Tabla 16: Factores identificados para la determinación de cobre por absorción atómica	60
Tabla 17: Modelo de Plackett-Burman para 9 parámetros	61
Tabla 18: Condiciones experimentales y resultados hallados para el DOE	

(experimento 1).....	62
Tabla 19: Condiciones experimentales y resultados hallados para el DOE (experimento 2)	64
Tabla 20: Resultados de la prueba de veracidad y precisión para cobre por AAS	66
Tabla 21: Factores identificados para la determinación de cobre por absorción atómica	67
Tabla 22: Modelo de Plackett-Burman para 8 parámetros	67
Tabla 23: Condiciones experimentales y resultados hallados para el DOE	68
Tabla 24: Resultados de la prueba de veracidad y precisión para cobre por ICP-OES	70
Tabla 25: Factores identificados para la determinación de cobre por volumetría	71
Tabla 26: Modelo de Plackett-Burman para 8 parámetros	71
Tabla 27: Condiciones experimentales y resultados hallados para el DOE (experimento 1).....	72
Tabla 28: Condiciones experimentales y resultados hallados para el DOE (experimento 2)	75
Tabla 29: Resultados de la prueba de veracidad y precisión para cobre por AAS	78

Lista de Figuras

Figura 1: Proceso de Absorción de radiación.....	14
Figura 2: Proceso de Emisión de radiación	15
Figura 3: Jerarquía de las alternativas en la evaluación de la veracidad.....	22
Figura 4: Evaluación estadística análisis de concordancia rango bajo	48
Figura 5: Evaluación estadística análisis de concordancia rango medio	50
Figura 6: Evaluación estadística análisis de concordancia rango alto	52
Figura 7: Gráfico de dispersión entre Cu_ICP y Cu_AAS	54
Figura 8: Resultados regresión modelo lineal- MINITAB.....	55
Figura 9: Modelo para analisis de la homogeneidad	57
Figura 10: Evaluación estadística de homogeneidad de los divisores rotatorios	58
Figura 11: Evaluación estadística valor mínimo y valor de referencia AAS	62
Figura 12: Evaluación estadística valor máximo y valor de referencia AAS	64
Figura 13: Evaluación estadística robustez ICP-OES	69
Figura 14: Evaluación estadística valor mínimo y valor de referencia cobre volumétrico.....	73
Figura 15: Evaluación estadística valor máximo y valor de referencia cobre volumétrico.....	75

Capítulo I. Introducción

La determinación de metales en minerales es fundamental para diversas aplicaciones industriales y científicas, especialmente en la minería y la metalurgia. Entre estos metales, destaca el cobre por su relevancia económica y tecnológica. La correcta evaluación de su concentración en minerales no solo es crucial para la optimización de procesos extractivos, sino también para garantizar la calidad del producto final y minimizar los impactos ambientales.

Este trabajo de suficiencia se centra en dos partes en primer lugar llevar a cabo una evaluación de la influencia de los factores fisicoquímicos que afectan la determinación de cobre para cada uno de los siguientes métodos:

- Determinación de cobre por absorción atómica
- Determinación de cobre por ICP-OES
- Determinación de cobre por volumetría

La identificación y comprensión de estos factores permitirá no solo mejorar la exactitud de las mediciones, sino también optimizar los procedimientos de análisis en función de las características de las muestras analizadas usualmente en el laboratorio.

En segundo lugar, se realiza la comparación entre dos técnicas analíticas utilizadas para la determinación de cobre en minerales (cobre por absorción atómica y cobre por ICP-OES), teniendo en cuenta que estas dos técnicas instrumentales podrían usarse indistintamente para la cuantificación de cobre en un mismo rango de concentración, en esta comparación no se incluye a la volumetría debido a que esta usualmente es usada para determinar cobre en muestras de concentrados, estas concentraciones normalmente se encuentran fuera del rango de aplicación de estas técnicas.

A través de esta comparación, se pretende proporcionar una visión integral que facilite la selección de técnicas analíticas más adecuadas y la interpretación de los resultados con mayor rigor, contribuyendo así al avance en el análisis de minerales y

a la mejora de los procesos relacionados con la extracción y procesamiento de cobre.

Capítulo II. Formulación del Problema

El cobre es uno de los metales más empleados en varias industrias a escala global, que abarcan el sector de la electrónica, la edificación y el sector energético. Por lo tanto, es necesario llevar a cabo su determinación con exactitud en los concentrados de minerales para garantizar la calidad del producto final, además de optimizar los procesos de producción que implican a este metal.

En la actualidad, se utilizan varios métodos analíticos en el laboratorio para su determinación, incluyendo la espectrometría de absorción atómica (EAS), la espectrometría de emisión de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) y la volumetría.

Cada una de estas técnicas posee propiedades particulares que pueden afectar la veracidad y precisión de los resultados obtenidos por estas técnicas. Por ende, resulta imprescindible evaluar el desempeño de estas técnicas en condiciones reales.

Dado que la precisión analítica se ve influenciada por elementos como la preparación de las muestras o las condiciones operativas del laboratorio, es necesario llevar a cabo una evaluación de estos antes de implementar los procedimientos en el laboratorio. De esta manera, es necesario implementar medidas como buenas prácticas de laboratorio o controles de ingeniería para reducir los impactos críticos que puedan influir en la exactitud de los resultados.

La variabilidad en la elaboración de procedimientos y en las condiciones del ambiente puede llevar a resultados inconsistentes, lo que puede poner en riesgo la confianza en los datos producidos, lo que puede influir en las decisiones operativas.

En este contexto, es imprescindible llevar a cabo una formación apropiada al personal técnico en el proceso de análisis, gestión de equipos e interpretación de resultados, con el fin de incrementar la eficacia de los métodos empleados y reducir el riesgo de equivocaciones en los análisis.

Además, la falta de protocolos estandarizados para la implementación de los

métodos analíticos puede resultar en comportamientos inconsistentes, lo cual puede impactar en la reproducibilidad y fiabilidad de los resultados.

Normas internacionales como la NTP ISO/IEC 17025, las especificaciones descritas por la American Society for Testing and Materials (ASTM) como es la ASTM E882 y los indicados en cada uno de los métodos de referencia como son la ASTM E2941, ASTM D4691, ASTM D1976 e ISO 10258, directrices nacionales publicadas por el instituto nacional de la calidad (INACAL) entre los que tenemos las directrices DA-acr-20d, DA-acr-06d, DA-acr-12d pueden ofrecer un marco de referencia para poder asegurar la calidad en los laboratorios de análisis químico.

Estas normas enfatizan la importancia de realizar la calibración de los equipos utilizados, además de establecer un riguroso control de calidad en los procedimientos analíticos que se llevan a cabo en el laboratorio.

El progreso tecnológico hace que la aplicación de métodos espectroscópicos posibilite una precisión y rapidez superiores en la identificación de metales, lo que debe ser complementado con una formación constante para el personal en la utilización de los equipos relacionados.

2.1. Objetivo General

Evaluar la influencia de los factores fisicoquímicos en la determinación de cobre en minerales de tres métodos analíticos (absorción atómica, ICP-OES y volumetría), y realizar una comparación entre dos de estas técnicas (absorción atómica e ICP-OES) para determinar la más adecuada en función de la concentración de cobre en muestras minerales.

2.2. Objetivos Específicos

Identificar y analizar los factores fisicoquímicos que influyen en la determinación de cobre mediante los métodos de absorción atómica, ICP-OES y volumetría.

Realizar una evaluación de robustez para los factores fisicoquímicos identificados en el proceso de analítico para cada uno de los métodos seleccionados,

con el fin de identificar las condiciones fisicoquímicas que afectan la precisión y veracidad de los resultados.

Realizar una comparación entre las técnicas de absorción atómica e ICP-OES en cuanto a su concordancia y correlación en el rango de concentración aplicable en muestras minerales.

Capítulo III. Marco Teórico

De manera general, el proceso de concentración del mineral en la planta de Quellaveco se realiza siguiendo los pasos siguientes.

El mineral se extrae del tajo y pasa por el chancador primario. Luego, a través de una faja de transporte de 3,5 kilómetros, llega hasta la planta concentradora de Papujune, que cuenta con la capacidad para procesar más de 127 500 toneladas de mineral diariamente.

El mineral de la región se compone principalmente de los siguientes compuestos de cobre (ver difractograma en anexo 1):

Tabla 1

Composición mineralógica del mineral de alimentación a la planta

Mineral	Formula Empírica
Calcocita	Cu_2S
Calcopirita	CuFeS_2
Covelita	CuS
Digenita	Cu_9S_5

Nota: Elaboración propia.

Posteriormente, este mineral atraviesa la región de los molinos de bolas y semiautógenos (SAG) para disminuir el tamaño de partícula del material a un producto más fino. En las celdas de flotación, la pulpa de mineral triturado se combina con reactivos colectores, como xantatos, que hacen que las partículas de cobre se adhieran a las burbujas de aire en la celda, estas burbujas llevan las partículas de cobre hacia la superficie, donde se forma una espuma concentrada de mineral. Luego, se añaden espumantes (como ésteres grasos) para estabilizar la espuma y facilitar la separación del mineral de cobre. Después de la flotación el concentrado de cobre se somete a un proceso de espesado, donde se separa el agua de la pulpa, concentrando más el mineral.

El concentrado de cobre se deshidrata mediante el uso de espesadores y filtros para disminuir la cantidad de agua, mientras que el concentrado seco se guarda en

depósitos o silos antes de ser trasladado y/o enviado para su control calidad.

En el transcurso del proceso, se llevan a cabo evaluaciones y ensayos para asegurar que la alimentación, los relaves y el concentrado de cobre producidos se ajusten a los criterios de calidad y a las especificaciones necesarias.

Estos ejemplares de mineral y concentrado se reciben en el laboratorio químico para medir el analito de cobre.

El estudio químico del contenido de cobre en ejemplares minerales enfrenta ciertos desafíos que complican la adquisición de resultados exactos y fiables. Primero, la diversidad en la composición de las muestras minerales y la existencia de otros elementos pueden interferir con los métodos analíticos convencionales, lo que puede impactar la precisión de las mediciones.

El cálculo del cobre en muestras minerales se ve afectado por diversos factores fisicoquímicos, uno de los más relevantes está vinculado al método de análisis. Por lo tanto, en la actualidad disponemos de varias técnicas instrumentales y químicas, cada una con sus propias propiedades, beneficios y restricciones.

3.1 Métodos analíticos

A continuación, se detallan los métodos analíticos empleados en el procedimiento de análisis durante la realización de este estudio:

3.1.1 Espectroscopia de absorción atómica (EAS)

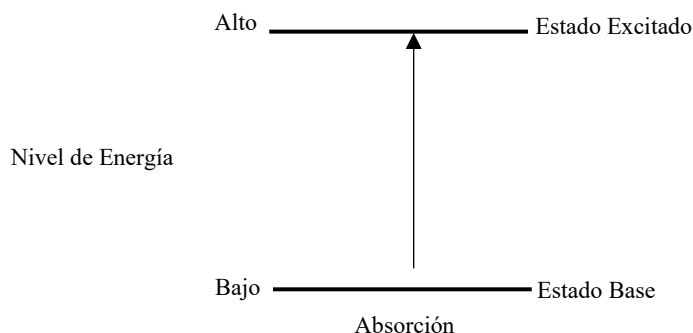
Esta técnica analítica se aplica para la identificación de elementos, está fundamentada en la absorción de energía por los átomos libres en su estado basal. Un átomo puede ser ilustrado como un núcleo central circundado por electrones orbitales, cada elemento químico posee una cantidad y ubicación específica de electrones.

Un átomo se halla en su estado más estable, también conocido como fundamental, cuando los electrones están en los niveles de energía más bajos. Cuando los átomos libres en su estado fundamental son expuestos a una fuente de energía a una longitud de onda

adecuada, esta energía es absorbida por los átomos, lo que provoca la promoción de los electrones a un nivel de energía más elevado.

Figura 1

Proceso de absorción de radiación



Nota: Elaboración propia.

En la EAS, se mide la cantidad de luz absorbida en función de la longitud de onda. Cada sustancia química absorbe luz a una longitud de onda determinada. Para el cobre, la longitud de onda particular es de 324,8 nm. Considerando el caso del cobre, el principio fundamental de la espectroscopía de absorción atómica establece que cuando la muestra de cobre se atomiza (se transforma en átomos libres) en una llama, los átomos de cobre absorben luz proveniente de una fuente de radiación con una longitud de onda particular para el cobre. Según la ley de Lambert-Beer, la luz absorbida está directamente relacionada con la concentración de cobre en la muestra (la absorbancia está directamente relacionada a la concentración de las especies absorbentes, c , y la longitud de la trayectoria, b , del medio absorbente), tal como se expresa en la siguiente ecuación:

$$A = \log\left(\frac{P_o}{P}\right) = \epsilon bc$$

Donde:

ϵ es una constante de proporcionalidad llamada absortividad molar

Los beneficios de la EAS incluyen su elevada sensibilidad, ya que puede identificar concentraciones mínimas de cobre, su alta precisión gracias al correcto manejo de las condiciones operativas del equipo, su rapidez y su selectividad, dado que la longitud de onda es específica para cada elemento, reduciendo así las interferencias de otros

elementos. No obstante, es necesario una meticulosa preparación de las muestras para prevenir interferencias (la muestra debe estar en fase acuosa, lo que implica fases de digestión ácida). De igual manera, es necesario tener cautela con posibles interferencias espectrales de otros componentes que podrían estar presentes en la muestra.

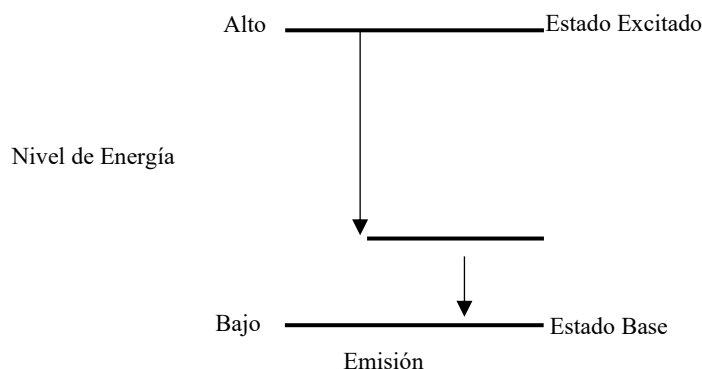
3.1.2 Espectrometría de emisión de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)

En este método analítico, se estimula la muestra a través de la aplicación de calor. La evaluación de la energía radiante liberada cuando el analito retorna del estado excitado a su estado basal proporciona datos acerca del elemento y su concentración. El resultado se manifiesta de forma gráfica a través de un espectro, que nos revela la radiación emitida en función de la longitud de onda o frecuencia.

La figura siguiente ilustra el procedimiento que tiene lugar en la espectroscopía de emisión:

Figura 2

Proceso de emisión de radiación



Nota: Elaboración propia.

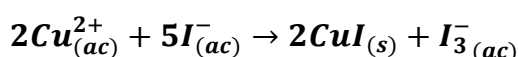
La ICP-OES es un método analítico empleado para establecer la composición elemental de las muestras, especialmente en soluciones acuosas. En este método, la muestra se expone a una temperatura cercana a 10 000 K en un plasma de argón. Este plasma provoca que la muestra emita iones positivos y electrones, generando así una fuente de emisión de luz potente. La intensidad de esta emisión se evalúa y emplea para establecer la cantidad de elementos que se encuentran en la muestra.

Una de las principales fortalezas del ICP-OES es su capacidad para examinar varios elementos al mismo tiempo, lo que economiza tiempo y resulta sumamente eficaz. Posee una sensibilidad elevada y un extenso espectro dinámico (esto es, puede registrar concentraciones que fluctúan en varios ordenes de magnitud), en contraste con el AAS, este método presenta menos interferencias ya que las elevadas temperaturas del plasma reducen significativamente la creación de compuestos que puedan interferir, lo que potencia la eficacia de este procedimiento. Similar a la EAS, la técnica de ICP-OES tiene la restricción de una meticulosa preparación de la muestra.

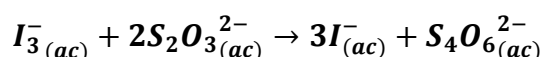
3.1.3 Volumetría (Yodometría)

Esta metodología se aplica para establecer la cantidad de cobre (II) soluble. Es un método de volumetría redox indirecta, en el que se añade un exceso de iones yoduro (I^-) a una solución que contiene el agente oxidante. Este reaccionará produciendo una cantidad equivalente de yodo (I_2) el que a su vez reacciona con los iones yoduro (I^-) formando el ion triyoduro (I_3^-), que se titula con una solución estandarizada de tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_3$) hasta alcanzar el punto de equivalencia, el cual se determina.

El cobre reacciona con el ion yoduro (I^-) según la siguiente ecuación:



El triyoduro (I_3^-) formado se valora con tiosulfato de sodio de concentración exactamente conocida, según la reacción:



Cuando se emplea la yodometría, se puede identificar el punto final cuando el color amarillo de la solución se desvanece. Este punto se puede apreciar de manera más clara al añadir una solución de almidón que crea un complejo de color azul oscuro con triyoduro (I_3^-). Este punto se logra cuando se pierde este color azul, lo que se logra al añadir un mínimo exceso de $Na_2S_2O_3$, este indicador se añade a la solución cuando se ha consumido la mayor cantidad de triyoduro (I_3^-). Si no se cumple con este requisito, el ion yoduro (I^-) se

absorbe sobre el indicador, lo que provoca una llegada muy pausada al punto final, además de dificultar su identificación.

El beneficio de emplear la volumetría reside en su sencillez y coste, dado que no se necesitan aparatos costosos como en situaciones previas. Sin embargo, es necesario manejar correctamente las condiciones y poseer un eficaz método para obtener resultados precisos y veraces.

Dentro de las limitaciones, cabe destacar las interferencias que presenta, dado que numerosos compuestos tienen la capacidad de oxidar el ion yoduro (I^-), lo que requiere una correcta preparación de la muestra. Además, en relación al punto final, este puede verse influenciado por la subjetividad en relación a cómo se observa el final (cambio de color).

3.2 Preparación mecánica de la muestra

Otro aspecto a considerar en la determinación del cobre es la preparación mecánica de la muestra (pretratamiento de la muestra), en la que podemos destacar los siguientes aspectos considerados durante la implementación de los procedimientos operativos para la determinación del cobre:

3.2.1 Tamaño de partícula

En cuanto al tamaño de la partícula, es importante considerar que a medida que la preparación de la muestra es más pequeña o fina, se produce una disolución más acelerada del mineral. Esto se debe a que el menor tamaño de la partícula incrementa la exposición del mineral al agente lixiviante, dado que la velocidad de disolución del mineral se relaciona directamente con el área de superficie de contacto.

3.2.2 Homogeneidad de la muestra

Dado que la fase de pulverizado y subdivisión garantizan una repartición homogénea del mineral en las muestras estudiadas, esta fase se realiza a través de un divisor rotatorio para minimizar los efectos de segregación que puedan presentarse.

Para determinar la relevancia y el impacto de este elemento en la determinación del cobre, es imprescindible llevar a cabo un test de homogeneidad para confirmar que los resultados logrados son representativos de la muestra, de manera que este elemento no sea relevante al informar sobre una concentración de cobre.

3.3 Análisis químico

En relación con la fase de análisis, también se han reconocido algunos elementos que se han considerado al definir los procedimientos:

3.3.1 Método de digestión

Esta es una de las fases cruciales para determinar el cobre en minerales, dado que es en este punto donde el mineral se descompone para liberar el cobre para su análisis futuro. En esta fase, el mineral se transforma de estado sólido a una solución acuosa a través de la aplicación de reactivos químicos.

La digestión ácida es uno de los procedimientos más habituales para disolver las muestras sólidas de minerales. En los procedimientos mencionados, empleamos ácidos fuertes para desintegrar la matriz de la muestra y liberar los elementos de interés.

A continuación, se detallan los ácidos más habituales empleados en los procesos de digestión:

Ácido nítrico (HNO_3): Es el ácido más utilizado por su capacidad para oxidar numerosos metales y minerales, funciona como un agente oxidante, disolviendo metales y transformando los minerales presentes en la muestra en una forma que sea soluble. Resulta sumamente efectivo para disolver óxidos y sulfuros metálicos. No obstante, no resulta eficaz para disolver silicatos y ciertas sustancias inorgánicas resistentes.

Ácido clorhídrico (HCl): Usualmente se utiliza en mezcla con otros ácidos para incrementar la solubilidad de determinados compuestos metálicos. Además, suministra iones cloruro que pueden formar complejos solubles con ciertos metales. No obstante, la formación de cloruros volátiles puede generar interferencias espectrales con la EAS.

Ácido fluorhídrico (HF): Este ácido tiene la capacidad de disolver silicatos y otras sustancias que otros ácidos no son capaces de disolver. Es extremadamente corrosivo y tóxico, necesita de aparatos especiales y medidas de seguridad rigurosas.

Ácido perclórico (HClO_4): Se aplica cuando el ácido nítrico no basta para oxidar todos los compuestos que poseen el analito de interés.

3.3.2 Temperatura de digestión

Este parámetro influye de manera considerable en la eficacia del proceso digestivo:

Altas temperaturas: Esta tiene el potencial de agilizar la reacción de digestión, permitiendo así una disolución más exhaustiva del cobre y otros elementos relevantes de la muestra. No obstante, resulta crucial regular la temperatura para prevenir la volatilización de compuestos de cobre o la degradación de elementos sensibles.

Baja temperatura: Esta puede disminuir o hacer más lento el proceso de digestión, además puede que la reacción no se complete, provocando una liberación parcial del cobre.

Así pues, para llevar a cabo una digestión correcta, se emplean aparatos que facilitan un control exacto de la temperatura, lo que contribuye a asegurar que la digestión sea homogénea y completa sin pérdidas notables de analito.

3.3.3 Tiempo de digestión

Similar a la temperatura de digestión, este también es un indicador crucial, por lo que es necesario considerar las siguientes variables:

Tiempo prolongado: Garantiza una digestión total, particularmente para matrices resistentes, pero puede incrementar el peligro de pérdidas debido a la volatilización.

Tiempo óptimo: Es crucial encontrar un balance entre un tiempo adecuado para la digestión completa y la minimización de pérdidas o descomposición de analitos.

3.4 Composición de la muestra

Un elemento de igual relevancia que los previos es la composición de la muestra, ya que impacta en la selección del método de preparación, el método analítico empleado y la interpretación de los resultados. Entre los factores que debemos tener en cuenta en este aspecto se incluyen:

3.4.1 Tipo de mineral

Los minerales pueden contener cobre en diversas formas, incluyendo:

Minerales sulfurados: Como la calcopirita (CuFeS_2), que es una de las fuentes más comunes de cobre.

Minerales oxidados: Como la cuprita (Cu_2O).

Minerales silicatados: Donde el cobre puede estar presente en minerales como la crisocola ($\text{Cu}_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

Cada tipo de mineral requiere diferentes enfoques para la digestión y el análisis debido a su distinta reactividad química.

Matriz mineral:

La matriz en la que se encuentra el cobre puede contener diversos elementos y compuestos que pueden interferir con su detección y cuantificación:

Otros metales: Como el hierro (Fe), zinc (Zn), plomo (Pb) y arsénico (As), que pueden causar interferencias espectrales y químicas.

Compuestos orgánicos: Presentes en algunas muestras que pueden complicar la digestión y requerir oxidantes adicionales.

Silicatos y aluminosilicatos: Que son difíciles de disolver y pueden requerir ácidos fuertes como ácido fluorhídrico (HF) para una digestión completa.

3.4.2 Contenido de humedad

El peso seco y la concentración aparente de cobre en la muestra podrían ser afectados por la humedad, al secar adecuadamente estas muestras antes de la digestión,

es posible obtener resultados más precisos.

En párrafos anteriores se ha descrito aquellos parámetros fisicoquímicos que afectan la determinación de cobre en minerales, para poder evaluar si estos parámetros son o no significativos para cada método que se describe en el presente trabajo, se utiliza la prueba de robustez, la que se define como:

“...medida de su capacidad para permanecer no afectado por pequeñas variaciones premeditadas de los parámetros del método. La robustez proporciona una indicación de la fiabilidad del método durante su uso normal”. (Eurachem, 2016, p. 38)

3.5 Validación de métodos

El propósito de la validación de métodos es asegurar que un método pueda producir resultados fiables considerando las condiciones existentes en el laboratorio.

El proceso de validación determina las restricciones de los métodos, como, por ejemplo, cuando no se pueden utilizar matrices, o los niveles de concentración donde no se obtienen resultados fiables.

En el proceso de validación se analizan factores como el equipo de laboratorio, la instrumentación, la clase de reactivos, entre otros.

Los procedimientos que se aplican en el laboratorio deben ser adecuados para poder alcanzar el objetivo propuesto. Aunque los procedimientos químicos pueden tener distintas metas, la mayoría busca determinar la concentración de uno o varios analitos que se encuentran en la muestra.

Dado que estos hallazgos facilitan la toma de decisiones significativas que pueden impactar la integridad de individuos y ecosistemas, o pueden tener repercusiones económicas, es imprescindible que los procedimientos analíticos utilizados sean apropiados, que sea reconocida la fiabilidad del resultado obtenido, y que las pruebas producidas se encuentren adecuadamente registradas.

La fiabilidad de los resultados obtenidos de un método se mide basándose en sus parámetros de rendimiento, como el sesgo, la precisión, la selectividad, entre otros.

Los parámetros de desempeño deben ser elegidos en base a los requerimientos los mismos que deben estar especificados en función del alcance del método, en el siguiente trabajo nos centraremos en la evaluación de la veracidad, precisión y robustez,

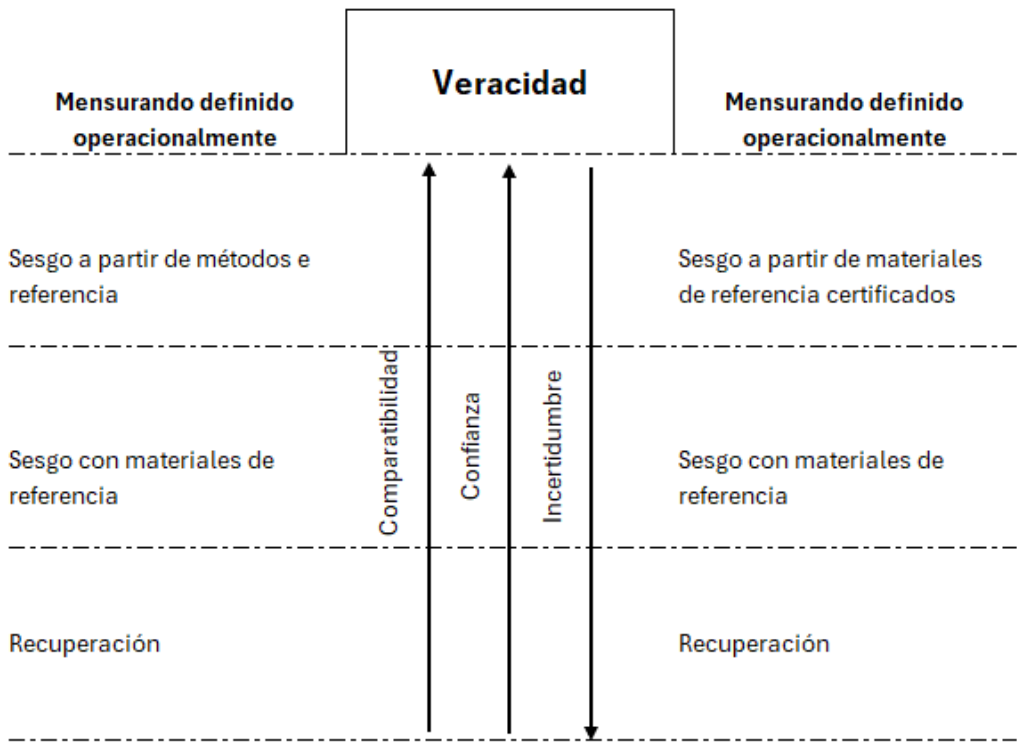
3.5.1 Veracidad

Se puede interpretar la veracidad como la cercanía o coincidencia que hay entre la expectativa de un resultado de medición (como la media de un número infinito de valores medidos de manera repetida) y un valor de referencia.

Para medir este parámetro, hay diversas opciones disponibles, las cuales presentan una jerarquía en términos de confiabilidad, comparabilidad e incertidumbre. La figura siguiente muestra un esquema que organiza esta jerarquía.

Figura 3

Jerarquía de las alternativas en la evaluación de la veracidad



Nota: Tomado de “Validación de métodos de análisis químico cuantitativo. Instituto nacional de Metrología de Colombia”.

La evaluación de la veracidad normalmente se efectúa mediante la evaluación del sesgo:

En este trabajo se realiza la evaluación del sesgo utilizando un material de referencia certificados y/o preparado inhouse y validado mediante pruebas interlaboratorio, la incertidumbre asociada al material de referencia se debe involucrar dentro de la evaluación del sesgo, puesto que el valor de referencia o asignado se encuentra dentro del intervalo de valores asociado a la incertidumbre.

Teniendo en cuenta la incertidumbre para evaluar el sesgo se emplea la siguiente ecuación, donde nos indica que el sesgo se debe encontrar entre los límites definidos por la incertidumbre estándar del material de referencia ($u(MR)$) y la desviación estándar (s) del experimento de evaluación del sesgo:

$$-2\sqrt{u(MR)^2 + s^2} \leq \bar{x}_i - u \leq 2\sqrt{u(MR)^2 + s^2}$$

Es decir:

$$\Delta_m = |\bar{x}_i - u| \leq 2\sqrt{u(MR)^2 + s^2}$$

En donde:

$u(MR)$: Incertidumbre estándar del Material de Referencia

s : Desviación estándar

$\bar{x}_i$: Valor promedio

Δ_m : Diferencia con respecto al valor verdadero

3.5.2 Precisión

La precisión es definida por el Vocabulario Internacional de Metrología como: “la proximidad entre las indicaciones o los valores medidos obtenidos en mediciones repetidas de un mismo objeto, o de objetos similares, bajo condiciones específicas” (JCGM 200, 2012, p. 29).

La precisión se expresa en función de la dispersión de los resultados,

generalmente como la desviación estándar y depende de las condiciones en las que se lleve a cabo el estudio:

Repetibilidad (s_r)

Intermedia (s_i)

Reproducibilidad (s_R)

La precisión se evalúa considerando como límite la máxima variación permisible para el método, la cual se puede expresar como el coeficiente de variación (CV), y este valor se puede determinar mediante la ecuación de Horwitz.

La ecuación de Horwitz, es un valor límite que fue sugerido por el químico analítico William Horwitz, quién tras analizar el comportamiento de diferentes resultados interlaboratorios propuso una ecuación que establece un coeficiente de variación en función de la fracción másica del analito (C):

$$\%CV_R = 2 \cdot C^{-0,15}$$

Donde, % CVR corresponde al valor máximo del coeficiente de variación que se puede obtener en condiciones de reproducibilidad y “C” corresponde a la concentración expresada en fracción másica.

Luego, Thompson modificó esta ecuación en ciertas expresiones más simplificadas que han permitido la estimación del máximo % CV en condiciones diferentes a la reproducibilidad como son las condiciones de repetibilidad (% CVr) y de precisión intermedia (% CVi):

$$\%CV_r = C^{-0.15}$$

$$\%CV_i = 1.5 \cdot C^{-0.15}$$

3.5.3 Robustez

La robustez de un método analítico se refiere a la habilidad de replicar un método bajo diversas circunstancias, sin que se observen variaciones notables en los resultados obtenidos. La evaluación de la robustez del método señala el impacto de las variaciones

en la precisión y veracidad del método, basándose en variables propias del mismo.

El resultado de la robustez, al ser incluida en la precisión del método analítico, señala que tanto los parámetros del método deben ser regulados. Identificar los elementos que tienen un impacto significativo puede resultar en un método más consistente, una estimación más precisa de la incertidumbre y un control más efectivo de las variables.

Teniendo en cuenta que la prueba de robustez tiene como objetivo evaluar los diversos factores que pueden afectar los resultados de medición, normalmente en el análisis de robustez, se escogen varios factores del procedimiento de medición, los cuales se analizan en un periodo que se espera que puedan suceder en las condiciones habituales de operación del método. Luego, se examina la información recogida y se procede a identificar los elementos que podrían afectar el desempeño del método. Lo previamente mencionado permite:

- Potenciar un sistema de control de variables más eficiente.
- Mejorar la exactitud del método.
- Determinar los factores que afectan el método y tomar en cuenta estos en

el presupuesto de incertidumbre.

En este contexto, la evaluación de la robustez requiere siempre los siguientes pasos:

- Elección e identificación de los factores operativos para su evaluación.
- Elegir los niveles de los factores (generalmente se evalúan 2 o 3 niveles

para cada factor).

- Elegir el diseño de experimento apropiado, en función del número de

variables y la categoría de las mismas.

- Ejecución del diseño de experimentos. Este procedimiento se conoce como

evaluación de la robustez.

- Determinación de los impactos de los factores sobre la(s) respuesta(s) del

método, para establecer cuáles factores poseen efectos experimentalmente relevantes en

el estudio experimental.

- Análisis de los resultados. En esta parte se deben identificar los efectos estadísticamente significativos.

3.6 Comparación de métodos cuantitativos

La comparación de métodos cuantitativos de medición implica el análisis de muestras utilizando el método de referencia, con el objetivo de determinar su rendimiento analítico, y también utilizando otro método que sea efectivo o ya existente en el laboratorio.

El objetivo de una comparación de métodos es establecer que las medidas de ambos procedimientos están lo suficientemente próximas de forma que uno pueda sustituir al otro con suficiente exactitud.

El método habitual para llevar a cabo estos estudios consiste en llevar a cabo observaciones simultáneas por ambos métodos en la misma muestra, contrastar los resultados obtenidos e investigar las fuentes de error o sesgo analítico.

Es necesario examinar la concordancia o nivel de acuerdo entre ambos métodos, es decir, el análisis estadístico del comportamiento de las diferencias entre las mediciones, lo que en circunstancias ideales se manifestaría en que las diferencias se situarían en el valor de 0. En otras palabras, las medidas logradas mediante un método u otro proporcionarán el mismo resultado.

Un método para medir la concordancia es:

3.6.1 t de Student pareada

Para la comparación de métodos, se emplean observaciones emparejadas o pareadas, dado que a menudo resulta bastante difícil o imposible comparar los resultados con un estándar conocido. Por lo que, en un estudio de concordancia, no interesa la media de las lecturas de cada instrumento o método, sino que los valores individuales y cada lectura del método estándar debe ser repetida por el nuevo método. Esto lleva a la prueba t pareada que se emplea para contrastar diferencias de medias cuando las observaciones

se han obtenido en pares y, por ende, son dependientes.

Así pues, es necesario identificar las diferencias individuales y llevar a cabo el análisis de estas diferencias. Se considera dependientes (o relacionados) los datos en una prueba t pareada, ya que cada valor en la primera medición está emparejado con un valor en la segunda medición. En particular, en el caso específico que se está estudiando, las mediciones se alinean con cada uno de los métodos y las muestras provienen de la misma persona.

La base de esta prueba se fundamenta en que, si ambos métodos que se comparan producen resultados idénticos, la diferencia entre ambos debería ser en promedio 0. En este contexto, se cuentan con pares de observaciones donde cada par es independiente de los otros pares, este estadístico se calcula mediante el software MINITAB.

3.6.2 Análisis de regresión

El modelo de regresión lineal tradicional, también conocido como regresión lineal ordinaria (OLR, por sus siglas en inglés), se determina minimizando la suma de los residuos al cuadrado en la dirección de la variable. Estos residuos son las distancias o diferencias entre los valores observados con el valor sobre la recta de forma perpendicular, también conocida como el método de mínimos cuadrados, mediante el ajuste a un modelo de regresión simple:

$$y = \alpha + \beta x + \varepsilon$$

Donde α representa el parámetro que corresponde a la intersección, β , a la pendiente y ε , el error aleatorio.

Varios autores han mencionado el análisis de regresión lineal como un método frecuentemente empleado para examinar datos en la comparación de métodos. Esto se debe a que si se puede establecer una relación lineal entre el método a evaluar y el método de referencia, entonces la pendiente e intersección de dicha línea pueden ofrecer estimaciones de los errores sistemáticos proporcionales y constantes entre ambos

métodos, esperando que la regresión libre de errores entre todos los pares del conjunto de datos presentará una pendiente de 1 y una intersección de 0, lo que representa un componente fundamental del análisis conocido como prueba de identidad útil para determinar que la pendiente no varía significativamente de 1 y que el intercepto no varía significativamente de 0.

Capítulo IV. Método y Materiales

En este capítulo describiremos las metodologías aplicadas para determinar cobre en muestras minerales.

En cada uno de los métodos se empieza por describir las condiciones en las que se debe recibir la muestra luego del proceso de preparación de muestras de modo tal que se minimicen el efecto de estos factores, así como una revisión de los interferentes que pueden afectar los resultados analíticos. Finalmente, se describen los materiales y reactivos usados, así como el procedimiento de digestión y lectura, los procedimientos se desarrollan teniendo en cuenta tanto las buenas prácticas de laboratorio como lineamientos de seguridad.

4.1 Determinación de cobre en muestras de minerales por absorción atómica

Las muestras deben recibirse de acuerdo con las especificaciones establecidas en la siguiente tabla:

Tabla 2

Condiciones de recepción de muestras para determinación de cobre por AAS

Tipo de Muestra	Tamaño de Partícula	Empaque	Masa
Muestra Turno	95% Malla ASTM # - 140	Sobre de Aluminio	>200 g
Muestra Geología	95% Malla ASTM # - 140	Sobre de Aluminio	>80 g

Nota: Elaboración propia.

Las interferencias identificadas son:

Interferencia de matriz: El exceso de ácido fluorhídrico (HF) en la digestión produce resultados falsos de cobre en el equipo de absorción atómica, ya que causa inestabilidad en el mismo y produce deterioro de algunas piezas; por tal motivo, durante la digestión, se debe asegurar su eliminación, para lo cual digestar la muestra hasta sequedad durante la digestión con este ácido.

Temperatura de la muestra: La diferencia de temperaturas de las muestras con respecto a la de los estándares de calibración, produce resultados falsos de cobre,

debido al efecto de la viscosidad de la muestra, para eliminar esta interferencia tanto las muestras como los estándares son acondicionados a la misma temperatura antes de ser analizadas.

4.1.1 Equipo y materiales

- Balanza analítica, resolución 0.0001 g
- Navecilla para pesado de muestras
- Espátula
- Gradilla
- Tubo de teflón de 100 mL
- Dispensadores digitales
- Digestor de bloques
- Lunas de reloj
- Piceta / pistola de bajo flujo
- Agua de osmosis
- Fiola de 500, 1000 mL
- Agitador magnético
- Tubos de ensayo de 10 mL
- Centrifuga
- Baño maría
- Equipo de absorción atómica Agilent 280FS

4.1.2 Reactivos

- Ácido clorhídrico (HCl, 37% - 38%, ACS)
- Ácido fluorhídrico (HF, 40% - 50%, PA)
- Ácido nítrico (HNO₃, 67% - 70%, ACS)
- Ácido perclórico (HClO₄, 69% - 72%, PA)
- Agua de ósmosis

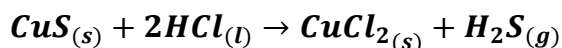
4.1.3 Pesado de muestras

Empleando una navecilla para pesado y una espátula, pesar entre 0,4950 g a 0,5050 g de muestra y transferir a un tubo de teflón de 100 mL contenido en una gradilla.

4.1.4 Digestión de muestras

Colocar la gradilla que contienen los tubos de teflón sobre la plataforma de la campana de extracción de gases para proceder a adicionar reactivos.

Añadir a cada tubo de teflón 3 mL de solución A (60% HF /40% HCl) y colocar la gradilla en el digestor de bloques a una temperatura aproximada de 180°C hasta sequedad (aproximadamente 20 minutos), poner a enfriar sobre la plataforma de la cabina de extracción de gases, las reacciones esperadas son las siguientes:



Luego añadir 5mL de ácido nítrico (HNO₃), 3mL de ácido perclórico (HClO₄) por las paredes del tubo de teflón y colocar lunas de reloj, digestar hasta total eliminación de gases nitrosos, considerar como punto final un estado semipastoso o pastoso. Considerar un tiempo de digestión aproximado de 60 minutos. En esta etapa el ácido nítrico (HNO₃) ayuda a completar a oxidar cualquier sulfuro residual y en conjunto con el ácido perclórico (HClO₄) permiten eliminar posible materia orgánica restante, para así asegurar una digestión completa y limpia de la muestra.

Adicionar al tubo de teflón ácido clorhídrico (HCl) para un medio final de 2%, agregar lentamente el ácido para lavar las paredes del tubo de teflón y agregar 5 mL de agua. Dejar digestar en el digestor de bloques hasta total disolución de sales (aproximadamente 5 minutos).

Tabla 3*Volumen de ácido según tipo de muestras*

Tipo de Muestra	Volumen HCl (mL)
Muestra Turno (Relave)	10
Muestra Turno (Alimentación)	20
Muestra Geología	10

Nota: Elaboración propia.

Con una piceta/ pistola de bajo flujo, adicionar agua de osmosis a la muestra (5 mL Aproximadamente) y dejar hervir por aproximadamente 5 minutos.

Retirar la gradilla del digestor de bloques y enfriar las muestras bajo campana, hasta temperatura ambiente.

Transferir la solución contenida en los tubos de teflón a una fiola clase “A” y aforar con agua de osmosis.

Tabla 4*Volumen de aforo según tipo de Muestras*

Tipo de Muestra	Volumen HCl (mL)	Volumen Aforo (mL)
Muestras Turno (Relave)	10	500
Muestras Turno (Alimentación)	20	1000
Muestras Geología	10	500

Nota: Elaboración propia.

Homogenizar en agitadores magnéticos por 3 minutos aproximadamente.

Vaciar cuidadosamente una alícuota de la solución a un tubo de ensayo contenido en una gradilla.

Colocar los tubos de las muestras en la centrifuga para decantar los sólidos (procurar el equilibrio de peso al colocar los tubos en la centrifuga), luego acondicionar las muestras en un baño maría a temperatura de 33 ± 5 °C (aproximadamente 15 segundos). El propósito de acondicionar la temperatura de las muestras, es evitar la variabilidad producida en el equipo de absorción atómica por efecto de la temperatura

la cual afecta directamente a la viscosidad de la muestra

4.1.5 Análisis instrumental

Realizar la lectura teniendo en cuenta los siguientes parámetros:

Tabla 5

Condiciones para lectura por AAS

Instrumento		Calibración	
Longitud de Onda (nm)	327,4	Longitud de Onda (nm)	327,4 (Curva 1)
Longitud de Onda (nm)	324,8	Longitud de Onda (nm)	324,8 (Curva 2)
Ancho de Slit (nm)	0,5	Modo de calibración	Concentración
Tipo de Señal	AAS	Ecuación	Racional nuevo
Tipo de Llama	Aire / C ₂ H ₂	Réplicas	3
Tipo de Quemador (cm)	10	Unidades de Calibración	mg/L
Corriente de Lámpara (mA)	4	Unidades de las muestras	mg/L
Tipo de Lámpara	Cátodo Hueco	Cifras decimales	3
Corrector de Fondo	Desactivado	Max cifras decimales	4
Modo de muestreo	Manual	Tiempo de lectura	2.0
Modo de instrumento	Absorbancia	Tiempo de retardo	2.0

Nota: Elaboración propia.

La curva de calibración que se debe preparar es la siguiente:

Tabla 6

Curva de Calibración

Estándares	Cu (nm)	
	327.4	324.8
STD 1 (ppm)	0	0
STD 2 (ppm)	1	10
STD 3 (ppm)	3	20
STD 4 (ppm)	6	40
STD 5 (ppm)	12	60

Nota: Elaboración propia.

4.1.6 Cálculos

Determinación de contenido de Cobre en la muestra:

$$\%Cu = \frac{\frac{Volumen(mL)}{Peso\ de\ muestra\ (g)}}{10000} \times Concentración\left(\frac{mg}{L}\right)$$

4.2 Determinación de cobre en muestras de concentrados de cobre por volumetría

Las muestras deben recibirse de acuerdo con las especificaciones establecidas en la siguiente tabla:

Tabla 7

Condiciones de recepción de muestras para determinación de cobre por ICP-OES

Tipo de Muestra	Tamaño de Partícula	Empaque	Masa
Muestra Despacho Cu	95% Malla ASTM # - 140	Sobre de Aluminio	>200 g
Muestra Turno	95% Malla ASTM # - 140	Sobre de Aluminio	>80 g

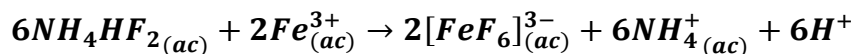
Nota: Elaboración propia.

Se deben eliminar los compuestos que se encuentran normalmente asociados con el cobre en la naturaleza, entre estos tenemos hierro, arsénico y antimonio.

Estos elementos normalmente se luego del proceso de digestión se encontrarán en sus estados de oxidación más altos, lo que puede generar la oxidación del ion yoduro causando una interferencia positiva.

En el caso del hierro esta interferencia se evita con la adición de bifloruro de amonio (NH_4HF_2)

La presencia de hierro puede resultar en resultados altos y falsos de cobre, el hierro se elimina enmascarándolo, esto se logra con la adición de fluoruro de sodio (NaF), el cual forma iones complejos con el hierro (III), según la reacción:



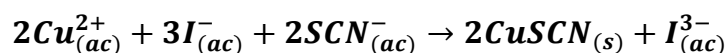
A diferencia del hierro el antimonio y el arsénico no oxidan al ion yoduro (I^-)

excepto en soluciones muy acidas, por lo que al ajustar con una solución amortiguadora alrededor de un pH 3.5 se elimina esta interferencia. Para este propósito se adiciona bifloruro de amonio (NH_4HF_2).

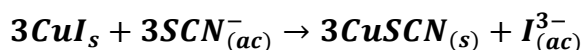
Además, se ha identificado que el ion triyoduro (I_3^-) se adsorbe en la superficie del yoduro de cobre (CuI), lo que puede ocasionar puntos finales falsos. Para evitar que esto suceda se debe agregar tiocianato de potasio (KSCN) justo antes de alcanzar el punto final.

Las razones son las siguientes:

El tiocianato de cobre (CuSCN) es menos soluble que el yoduro de cobre (CuI) y la reacción se puede completar aun su presencia:



El tiocianato de cobre (CuSCN) se puede formar sobre la superficie de las partículas de yoduro de cobre (KI) que ya han precipitado:



El ión tiocianato (SCN^-) se adsorbe con mayor fuerza que el ion triyoduro (I_3^-) en la superficie del tiocianato de cobre (CuSCN), por lo que el triyoduro (I_3^-) es desplazado de la superficie lo que mejora la reacción con el tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Es importante tener en cuenta que el tiocianato no se debe agregar hasta que la mayor parte del triyoduro (I_3^-) se haya titulado, de lo contrario este podría oxidarse a tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$).

4.2.1 Materiales y equipos

- Balanza analítica, resolución 0.0001 g
- Navecilla para pesado de muestras
- Espátula
- Matraz erlenmeyer de 250 mL
- Plancha de calentamiento
- Agua de osmosis

- Bureta digital
- Dispensadores digitales
- Dispensador universal para titulación: Dosimat Plus 865
- Piceta / pistola de bajo Flujo
- Agitador magnético

4.2.2 Reactivos

- Ácido clorhídrico (HCl, 37% - 38%, ACS)
- Ácido perclórico (HClO₄, 69% - 72%, PA)
- Ácido nítrico (HNO₃, 67% - 70%, ACS)
- Agua de osmosis
- Hidróxido de amonio (NH₄OH, 28% – 30%, ACS)
- Ácido acético (CH₃COOH, 100%, ACS)
- Bifloruro de amonio (NH₄HF₂, PA)
- Tiosulfato de sodio pentahidratado (Na₂S₂O₃·5H₂O, ACS)
- Yoduro de potasio (KI, Reag. Ph EUR)
- Almidón (GR para análisis ISO)
- Tiocianato de amonio (NH₄SCN, ACS)
- Urea (CH₄N₂O, Reag. Ph EUR)

4.2.3 Pesado de muestras

Empleando una navecilla para pesado y una espátula, pesar entre 0,4950 g a 0,5050 g de muestra y transferir a los matraces erlenmeyer de 250 mL.

4.2.4 Digestión de muestras

Colocar los matraces sobre la plataforma de la campana de extracción, añadir a cada muestra 5 mL de ácido clorhídrico (HCl) y 4 mL de ácido perclórico (HClO₄), agitar lentamente para mezclar las muestras con los ácidos.

Llevar a la plancha de calentamiento (programar la temperatura de la plancha

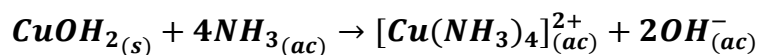
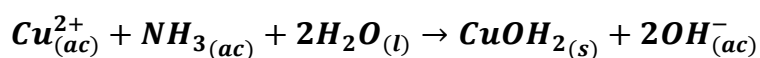
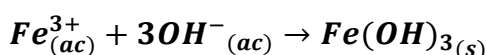
a 340°C) dejar digestar hasta presencia de humos blancos, retirar cuando la muestra se encuentre en estado pastoso o casi a sequedad.

Dejar enfriar en la plataforma de la campana, agregar aproximadamente 50 mL de agua de osmosis (de preferencia caliente) a la muestra, dejar hervir aprox. 2 minutos.

Retirar los matraces de la plancha de calentamiento y dejar enfriar sobre la plataforma de la campana de extracción a temperatura ambiente.

4.2.5 Acondicionamiento de la muestra

Empleando una bureta digital, agregar gota a gota hidróxido de amonio (NH₄OH) hasta total precipitación del hierro (precipitado de hidróxido férrico - café pardo), lo cual se confirma con una leve coloración azul en la solución (primer cambio de coloración), debido a la formación del complejo amoniacal de cobre.



Nota 4: La coloración azul en la solución no debe ser muy intensa, evitar agregar el hidróxido de amonio (NH₄OH) en exceso a fin de no afectar la detección del punto final en la etapa de valoración de la muestra, el exceso de amoniaco genera resultados altos (sesgo positivo).

Adicionar aproximadamente 8 mL de ácido acético glacial (CH₃COOH) para disolución del hidróxido férrico, la solución toma una coloración café pardo.

Agregar de 8 mL de solución de bifluoruro de amonio (NH₄HF₂) al 25% para la formación del complejo de hierro (incolore), la solución pierde la coloración café pardo y se observa una coloración celeste cuya intensidad es proporcional a la cantidad de cobre presente en la muestra.

4.2.6 Valoración de la muestra

Enrasar la bureta digital con 50 mL de la solución de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) estandarizada.

Agregar al matraz que contiene la muestra, 10 mL de solución de yoduro de potasio (KI) al 30 %, agitar suavemente y con la ayuda de una piceta lavar las paredes del matraz con agua de osmosis (la solución toma un color amarillo oscuro cuya intensidad es proporcional a la cantidad de yodo formado).

Empleando la bureta digital, valorar con la solución de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) estandarizada hasta que la intensidad del color amarillo baje y torne a un color amarillo tenue.

Agregar aproximadamente 5mL de indicador de almidón al 1% (la solución se torna color azul).

Continuar con la valoración hasta que la coloración azul del indicador se atenúe.

Adicionar aproximadamente 3mL de solución de tiocianato de amonio (NH_4SCN) al 25 %, observar que la coloración azul de la solución se intensifica nuevamente, enjuagar las paredes con agua de osmosis.

Nota 5: Si no se observara la coloración azul de la muestra, es un indicativo de que el punto final de la titulación ya ocurrió en el paso anterior, por lo tanto, se debe repetir el ensayo.

Completar la valoración de la muestra con la solución de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), gota a gota hasta el primer cambio de coloración de azul a blanco o crema.

Nota 6: si la coloración de la muestra tornara a un color amarillento esto podría deberse a un exceso de amoniaco en la etapa de acondicionamiento de la muestra.

Registrar el valor del volumen dispensado por la bureta digital (gasto en mL).

4.2.7 Estandarización de la solución de tiosulfato de sodio

Pesar entre 0,1000 g a 0,2500 g de cobre electrolítico por triplicado, transferir el cobre electrolítico pesado a matraz de 250 mL.

Trasladar los matraces a la sala de digestión y colocarlos sobre la plataforma de la campana de extracción de gases.

Adicionar a cada vaso 10 mL de ácido nítrico concentrado (HNO_3).

Dejar digerir sin aplicar calor por aproximadamente 5 minutos, sobre la plataforma de la campana (esta etapa permite minimizar la generación de gases nitrosos).

Colocar los matraces a la plancha de calentamiento seteada a una temperatura aproximadamente de 340 °C y dejar digerir hasta estado pastoso (semiseco), la muestra no debe llegar a sequedad por riesgo de cristalización.

Retirar los matraces de la plancha de calentamiento y dejar enfriar levemente.

Agregar a cada vaso aproximadamente 5 mL de solución de urea al 10% y con la ayuda de una piceta lavar las paredes del vaso con agua ósmosis.

Nuevamente colocar sobre plancha de calentamiento a 150 °C hasta ebullición incipiente.

Agregar a cada muestra, aproximadamente 50 mL de agua ósmosis (de preferencia caliente) y mantener en la plancha a 150 °C hasta que el volumen de la solución se reduzca a 50 mL aproximadamente (aprox. 15 minutos).

Retirar los matraces de la plancha de calentamiento y dejar enfriar a temperatura ambiente (aproximadamente 15 minutos).

Empleando una bureta analógica, agregar, gota a gota, hidróxido de amonio (NH_4OH) hasta que la solución se torne de color azul intenso.

Adicionar aproximadamente 8 mL de ácido acético glacial (CH_3COOH)

Agregar de 8 mL de solución de bifluoruro de amonio (NH_4HF_2) al 25 %, se observa una coloración azulada cuya intensidad es proporcional a la cantidad de cobre

presente en la muestra.

Enrazar la bureta digital con 50 mL de la solución de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) estandarizada.

Agregar al matraz que contiene la muestra, 10 mL de solución de yoduro de potasio (KI) al 30 %, agitar suavemente y con la ayuda de una piceta lavar las paredes del matraz con agua de osmosis (la solución toma un color amarillo oscuro cuya intensidad es proporcional a la cantidad de yodo formado).

Colocar el matraz sobre el agitador magnético de la bureta digital y regular la agitación para evitar salpicaduras de la muestra.

Empleando la bureta digital, adicionar solución de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) hasta que la intensidad torne de amarillo a un color amarillo tenue.

Agregar aproximadamente 5 mL de indicador de almidón al 1% (la solución se torna color azul).

Continuar con la valoración hasta que la coloración azul del indicador se atenúe.

Adicionar aproximadamente 3mL de solución de tiocianato de amonio (NH_4SCN) al 25 %, observar que la coloración azul de la solución se intensifica nuevamente.

Completar la valoración de la muestra con la solución de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), gota a gota hasta el primer cambio de coloración de azul a blanco.

Registrar el volumen.

Nota 8: Se requiere por lo menos 3 resultados válidos con una variabilidad no mayor a 0,0010 unidades para estimar el factor promedio de la solución.

4.2.8 Cálculos

Determinación del Factor de cálculo de tiosulfato de sodio

$$\text{Factor} = \frac{\text{Peso de cobre electrolítico} * \text{Pureza}}{\text{Volumen de tiosulfato de sodio}} * 100$$

Determinación del contenido de cobre en la muestra

$$\% \text{Cobre} = \frac{\text{Volumen Tiosulfato Sodio} * \text{Factor Promedio}}{\text{Peso Muestra}} * 100$$

4.3 Determinación de cobre en muestras de minerales por ICP-OES

Las muestras deben recibirse de acuerdo con las especificaciones establecidas en la siguiente tabla:

Tabla 8

Condiciones de recepción de muestras para determinación de cobre por volumetría

Tipo de Muestra	Tamaño de Partícula	Empaque	Masa
Muestra Geología	95% Malla ASTM # - 140	Sobre de Aluminio	>80 g

Nota: Elaboración propia.

Principalmente se identifican las siguientes interferencias:

Interferencias espectrales: pueden ser categorizadas como solapamiento de una línea espectral a partir de otro elemento, solapamiento sin resolver de una banda molecular espectral, contribución de fondo a partir del fenómeno continuo o recombinación que provienen de luz extraviada con líneas de emisión de elementos con alta concentración.

Las interferencias físicas: son efectos asociados con la nebulización de la muestra y los procesos de transporte.

Para la corrección de estas interferencias debemos tener en cuenta:

Tabla 9*Interferentes de la técnica ICP-OES*

Interferencias	Corrección de Interferencia
	Elección de longitud de onda recomendada por el fabricante
Interferencia Espectral	Corrección de Fondo
	Corrección Inter elemento espectral
Interferencia Física	Uso de Estandar Interno

Nota: Elaboración propia.

4.3.1 Materiales y Equipos

- Balanza analítica, resolución 0,0001 g
- Navecilla para pesado de muestras
- Espátula
- Gradilla
- Tubo de teflón
- Luna de reloj
- Digestor de bloques
- Digitubos 50 mL
- Agitador orbital
- Piceta / pistola de bajo flujo
- Equipo ICP-OES Agilent 5900

4.3.2 Reactivos

- Ácido clorhídrico (HCl, 37% - 38%, ACS)
- Ácido perclórico (HClO₄, 69% - 72%, PA)
- Ácido nítrico (HNO₃, 67% - 70%, ACS)
- Acido fluorhídrico (HF, 40% - 50%, PA)
- Agua de osmosis

4.3.3 Pesado de muestras

Empleando una navecilla para pesado y una espátula, pesar entre 0,4950 g a 0,5050 g de muestra y transferir a un tubo de teflón de 100 mL contenido en una gradilla.

4.3.4 Digestión de muestras

Colocar la gradilla que contienen los tubos de teflón sobre la plataforma de la campana de extracción de gases para proceder a adicionar reactivos.

Añadir a cada tubo de teflón 3 mL de ácido perclórico (HClO_4) y 5 mL de ácido nítrico concentrado (HNO_3), agitar suavemente la gradilla conteniendo los tubos de teflón para asegurar que la muestra entre en total contacto con los reactivos.

Colocar la gradilla en la plataforma del digestor de bloques, luego colocar las lunas de reloj y digestar la muestra a una temperatura de 180 por aproximadamente 15 minutos.

Retirar las lunas de reloj y continuar la digestión hasta estado pastoso (casi sequedad). Considerar un tiempo de digestión de aproximadamente 50 minutos.

Retirar la gradilla que contiene los tubos de teflón, y dejar temperar.

Añadir a cada tubo de teflón 10 mL de la solución A, agitar suavemente el rack.

Colocar la gradilla en la plataforma del digestor de bloques y digestar la muestra a una temperatura de 180 °C. Continuar la digestión hasta sequedad. Retirar al rack del digestor de bloques.

Agregar lentamente 5 mL de agua y 12,5 mL de ácido clorhídrico (HCl) para lavar las paredes del tubo de teflón. Colocar nuevamente en el digestor de bloques y hervir por aproximadamente 5 minutos solo para re disolver el residuo.

Nota 9: Mantener las muestras recalentando más del tiempo asignado puede causar la volatilización del ácido clorhídrico (HCl) resultando en la pérdida de plata (Ag) a través de precipitación.

Retirar la gradilla del digestor de bloques y enfriar las muestras bajo campana, hasta temperatura ambiente.

Transferir la solución contenida en los tubos de teflón a digitubos de 50 mL y aforar con agua de osmosis.

Colocar la gradilla en el agitador orbital por 15 min a 240 rpm.

Vaciar cuidadosamente una alícuota de la solución en un tubo de ensayo contenido en una gradilla.

Centrifugar los tubos por 2 min a 2500 rpm.

Retirar los tubos de la centrifuga ordenadamente y llevar la gradilla a la sala instrumental de ICP-OES.

4.3.5 Análisis instrumental

Calibrar el instrumento sobre el rango de concentración establecido para cobre:

Tabla 10

Curva de Calibración cobre por ICP-OES

Estándares	Cu (ppm)
Estándar 1	0
Estándar 2	50
Estándar 3	500

Nota: Elaboración propia.

Realizar la lectura en el equipo ICP.

4.3.6 Cálculos

$$\%Cobre = \frac{Concentración\ (ppm) * Volumen}{10000 * Masa\ de\ la\ muestra}$$

Capítulo V. Resultado y Análisis

Respecto al tema asignado en el presente trabajo, este capítulo se divide en dos partes. En la primera parte se realizará una comparación entre los métodos por absorción atómica e ICP-OES que son métodos cuyo uso puede ser indistinto para la cuantificación de cobre en los mismos rangos de concentración. En la segunda parte se realiza una evaluación de los factores fisicoquímicos que pueden afectar la determinación de cobre en los métodos descritos en el capítulo anterior.

5.1 Comparación entre cobre por absorción atómica y cobre por ICP-OES

Lo que se pretende evaluar en esta sección es si la medida de ambos métodos están lo suficientemente cerca de tal forma que uno pueda reemplazar al otro con la suficiente precisión.

Mediante la comparación de métodos evaluaremos el desempeño analítico, para determinar que pueden obtenerse los mismos resultados para una muestra dada. Esta evaluación se lleva a cabo utilizando un diseño pareado, en el cual cada muestra debe ser analizada por ambos métodos, la forma usual de efectuar estos estudios es realizar simultáneamente observaciones por ambos métodos en la misma muestra, comparar los valores obtenidos e investigar las fuentes de error o sesgo analítico; específicamente, se debe obtener información sobre la naturaleza proporcional y constante del error.

Esta comparación la llevamos de manera rutinaria diariamente mediante una evaluación de la precisión de los resultados por ICP-OES y absorción atómica comparando la diferencia promedio relativa (DPR) versus un criterio estimado usando el método de Thompson-Howarth.

En el presente trabajo la comparación se realizará mediante un análisis de concordancia y un análisis de regresión lineal.

5.1.1 Análisis de concordancia

Este análisis se lleva a cabo mediante la t de Student pareada en tres niveles de concentración. Dado que el diseño es pareado se debe verificar la normalidad de la diferencia de resultado entre los métodos comparados, en tal sentido primero se lleva a cabo una evaluación de la normalidad mediante la prueba de Anderson – Darling, teniendo en cuenta las siguientes hipótesis:

Ho: Los datos provienen de una distribución normal

Ha: Los datos no provienen de una distribución normal

Si el p_{valor} es mayor a 0,05 se concluirá que los datos provienen de una distribución normal, caso contrario no provienen de una distribución normal. El rango de concentración que se reporta para ambos métodos es de 0,010 % a 5,000 %. Por lo que la evaluación de concordancia la realizaremos en tres niveles de concentración divididos en rango bajo, rango medio y rango alto. Las evaluaciones de normalidad y t de Student pareada se realizan usando el software MINITAB.

Rango bajo: La siguiente tabla muestra resultados en concentración baja medidos por ICP-OES y absorción atómica:

Tabla 11

Resultados de muestras de concentración baja de cobre medidos por absorción atómica e ICP-OES

n	ID MUESTRA	Cu_AAS (%)	Cu_ICP (%)	Diferencia (%)
1	QECM24_000088A	0,054	0,054	0,000
2	QECM24_000090A	0,054	0,054	0,000
3	QECM24_000097A	0,056	0,052	-0,004
4	QECM24_005697A	0,053	0,055	0,002
5	QECM24_004428A	0,054	0,054	0,000
6	QECM24_007208A	0,054	0,054	0,000
7	QECM24_006686A	0,055	0,053	-0,002
8	QECM24_006725A	0,055	0,053	-0,002
9	QECM24_004295A	0,056	0,052	-0,004
10	QECM24_013479A	0,055	0,053	-0,002
11	QECM24_017123A	0,053	0,055	0,002
12	QECM24_018305A	0,053	0,055	0,002
13	QECM24_021918A	0,054	0,054	0,000
14	QECM24_021994A	0,054	0,054	0,000
15	QE24_009376X	0,054	0,054	0,000
16	QE24_009418X	0,056	0,052	-0,004
17	QECM24_023244A	0,052	0,056	0,004
18	QECM24_022925A	0,055	0,053	-0,002
19	QECM24_026443A	0,055	0,053	-0,002
20	QECM24_027618A	0,056	0,052	-0,004
21	QECM24_000089A	0,054	0,055	0,001
22	QECM24_000094A	0,055	0,054	-0,001
23	QECM24_000096A	0,056	0,053	-0,003
24	QECM24_004455A	0,055	0,054	-0,001
25	QECM24_011891A	0,053	0,056	0,003
26	QECM24_005922A	0,056	0,053	-0,003
27	QECM24_006718A	0,056	0,053	-0,003
28	QECM24_007229A	0,056	0,053	-0,003
29	QECM24_012289A	0,053	0,056	0,003
30	QECM24_011891A	0,053	0,056	0,003

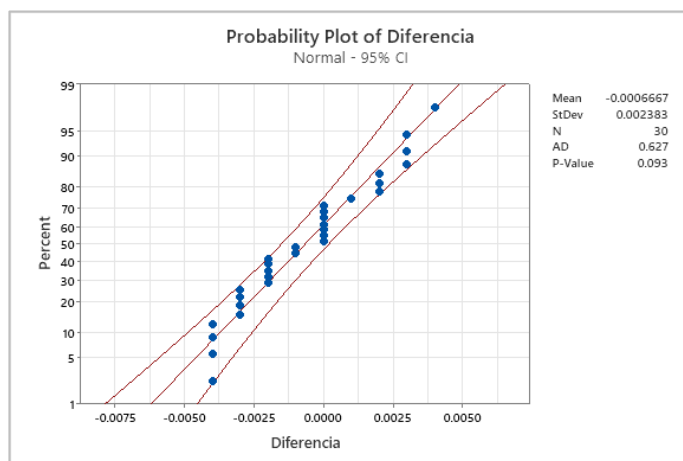
Nota: Elaboración propia a partir de los datos del presente estudio.

Las evaluaciones realizadas para el análisis de estos resultados implican en primer lugar realizar la prueba de normalidad y luego una evaluación pareada con la cual concluiremos si existen o no diferencias significativas entre ambos métodos a este nivel de concentración.

Figura 4

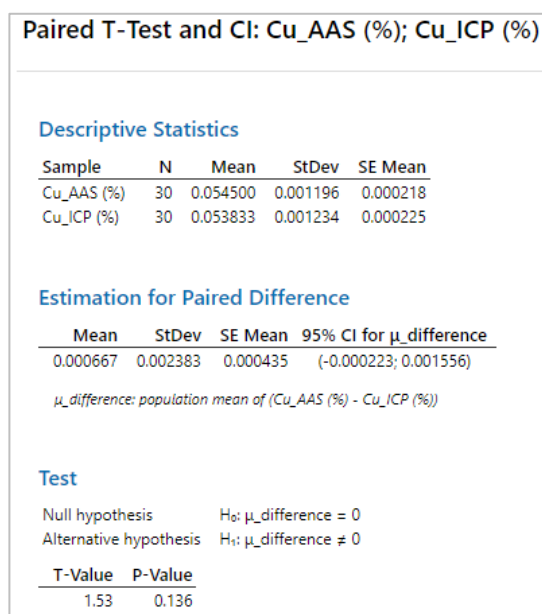
Evaluación estadística análisis de concordancia rango bajo

a) Prueba de normalidad de Anderson- Darling (AD): Nivel bajo



Nota: Elaboración propia a partir de los datos del presente estudio.

b) Prueba T-pareada: Nivel Bajo



Nota: Elaboración propia a partir de los datos del presente estudio.

El p_{valor} para ambas pruebas es mayor a 0,05 por lo tanto en cada caso no se rechaza la hipótesis nula, es decir, para cada prueba se concluye:

Prueba de normalidad: Las diferencias entre los resultados tienen una distribución normal.

Prueba de t student pareada: No existen diferencias significativas entre los resultados reportados por ICP-OES y absorción atómica.

Rango medio: La siguiente tabla muestra resultados en concentración media medidos por ICP-OES y absorción atómica:

Tabla 12

Resultados de muestras de concentración media de cobre medidos por absorción atómica e ICP-OES

n	ID MUESTRA	Cu_AAS (%)	Cu_ICP (%)	Diferencia (%)
1	QECM24_027374A	0,486	0,492	0,006
2	QECM24_023146A	0,487	0,491	0,004
3	QE24_012755X	0,490	0,488	-0,002
4	QECM24_005391A	0,489	0,49	0,001
5	QECM24_014689A	0,493	0,486	-0,007
6	QE24_008081X	0,494	0,485	-0,009
7	QECM24_021158A	0,501	0,478	-0,023
8	QECM24_026657A	0,487	0,492	0,005
9	QECM24_023344A	0,491	0,488	-0,003
10	QECM24_024365A	0,491	0,488	-0,003
11	QECM24_004783A	0,483	0,497	0,014
12	QECM24_015075A	0,49	0,49	0,000
13	QECM24_024415A	0,487	0,493	0,006
14	QE24_012720X	0,492	0,488	-0,004
15	QECM24_001811A	0,494	0,487	-0,007
16	QECM24_006877A	0,494	0,487	-0,007
17	QECM24_024933A	0,492	0,489	-0,003
18	QECM24_026757A	0,494	0,487	-0,007
19	QECM24_001799A	0,492	0,491	-0,001
20	QECM24_001809A	0,494	0,489	-0,005
21	QECM24_013833A	0,49	0,493	0,003
22	QECM24_025430A	0,489	0,494	0,005
23	QECM24_006082A	0,496	0,488	-0,008
24	QECM24_012936A	0,493	0,491	-0,002
25	QECM24_014241A	0,496	0,488	-0,008
26	QE24_011093X	0,488	0,496	0,008
27	QECM24_020666A	0,491	0,493	0,002
28	QECM24_018949A	0,495	0,489	-0,006
29	QECM24_024117A	0,492	0,492	0,000
30	QECM24_001792A	0,49	0,495	0,005

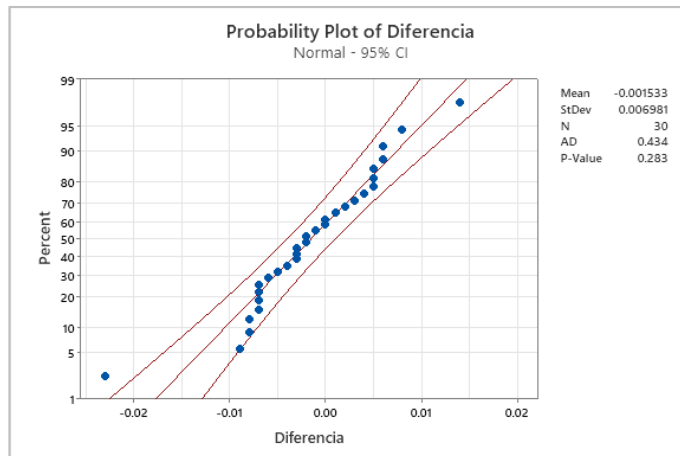
Nota: Elaboración propia a partir de los datos del presente estudio.

A continuación, se presentan los resultados hallados con MINITAB:

Figura 5

Evaluación estadística análisis de concordancia rango medio

a) Prueba de normalidad de Anderson- Darling (AD): Nivel medio



Nota: Elaboración propia a partir de los datos del presente estudio.

b) Prueba T-pareada: Nivel medio

Paired T-Test and CI: Cu_AAS (%); Cu_ICP (%)

Descriptive Statistics

Sample	N	Mean	StDev	SE Mean
Cu_AAS (%)	30	0.491367	0.003605	0.000658
Cu_ICP (%)	30	0.489833	0.003742	0.000683

Estimation for Paired Difference

Mean	StDev	SE Mean	95% CI for $\mu_{\text{difference}}$
0.00153	0.00698	0.00127	(-0.00107; 0.00414)

$\mu_{\text{difference}}$: population mean of (Cu_AAS (%) - Cu_ICP (%))

Test

Null hypothesis	$H_0: \mu_{\text{difference}} = 0$
Alternative hypothesis	$H_1: \mu_{\text{difference}} \neq 0$

T-Value	P-Value
1.20	0.239

Nota: Elaboración propia a partir de los datos del presente estudio.

El p_{valor} para ambas pruebas es mayor a 0,05 por lo tanto en cada caso no se rechaza la hipótesis nula, es decir, para cada prueba se concluye:

Prueba de normalidad: Las diferencias entre los resultados tienen una distribución

normal.

Prueba de t student pareada: No existen diferencias significativas entre los resultados reportados por ICP-OES y absorción atómica.

Rango alto: La siguiente tabla muestra resultados en concentración media medidos por ICP-OES y absorción atómica:

Tabla 13

Resultados de muestras de concentración alta de cobre medidos por absorción atómica e ICP-OES

n	ID MUESTRA	Cu_AAS (%)	Cu_ICP (%)	Diferencia (%)
1	QECM24_007050A	2,002	1,961	-0,041
2	QECM24_024959A	1,962	2,002	0,040
3	QE24_011557X	2,015	1,978	-0,037
4	QECM24_017052A	2,012	1,998	-0,014
5	QECM24_012379A	2,031	1,983	-0,048
6	QECM24_003827A	2,014	2,012	-0,002
7	QECM24_015176A	2,039	1,993	-0,046
8	QE24_011549X	2,020	2,016	-0,004
9	QECM24_015262A	2,012	2,029	0,017
10	QECM24_026021A	2,053	2,015	-0,038
11	QECM24_024255A	2,067	2,027	-0,040
12	QECM24_024924A	2,056	2,04	-0,016
13	QECM24_026033A	2,081	2,049	-0,032
14	QECM24_023489A	2,074	2,057	-0,017
15	QECM24_026019A	2,058	2,074	0,016
16	QECM24_015207A	2,084	2,05	-0,034
17	QECM24_013282A	2,065	2,103	0,038
18	QECM24_026018A	2,089	2,079	-0,010
19	QECM24_023543A	2,109	2,092	-0,017
20	QECM24_024733A	2,112	2,112	0,000
21	QECM24_024731A	2,114	2,112	-0,002
22	QECM24_015457A	2,136	2,193	0,057
23	QECM24_024263A	2,170	2,161	-0,009
24	QECM24_013278A	2,172	2,171	-0,001
25	QECM24_004945A	2,18	2,207	0,027
26	QECM24_007031A	2,313	2,328	0,015
27	QECM24_003831A	2,446	2,498	0,052
28	QECM24_007654A	2,491	2,534	0,043
29	QECM24_015281A	2,546	2,506	-0,040
30	QECM24_005518A	2,557	2,561	0,004

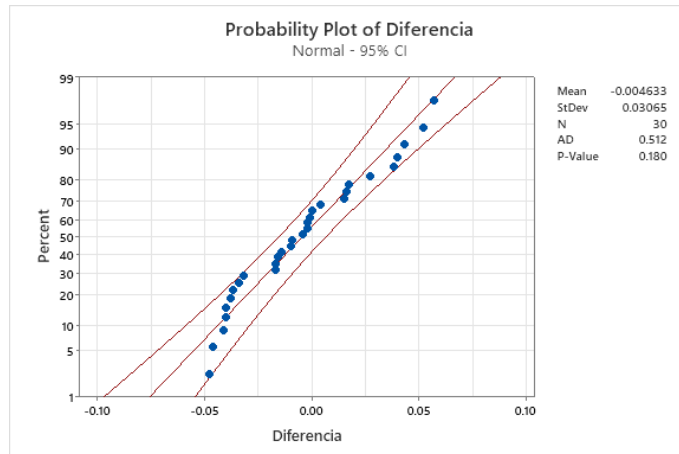
Nota: Elaboración propia a partir de los datos del presente estudio.

A continuación, se presentan los resultados hallados con MINITAB:

Figura 6

Evaluación estadística análisis de concordancia rango alto

a) Prueba de normalidad de Anderson- Darling (AD): Nivel medio



Nota: Elaboración propia a partir de los datos del presente estudio.

b) Prueba T-pareada: Nivel medio

Paired T-Test and CI: Cu_AAS (%); Cu_ICP (%)

Descriptive Statistics

Sample	N	Mean	StDev	SE Mean
Cu_AAS (%)	30	2.1360	0.1649	0.0301
Cu_ICP (%)	30	2.1314	0.1761	0.0321

Estimation for Paired Difference

Mean	StDev	SE Mean	95% CI for $\mu_{\text{difference}}$
0.00463	0.03065	0.00560	(-0.00681; 0.01608)

$\mu_{\text{difference}}$: population mean of (Cu_AAS (%) - Cu_ICP (%))

Test

Null hypothesis	$H_0: \mu_{\text{difference}} = 0$
Alternative hypothesis	$H_1: \mu_{\text{difference}} \neq 0$
T-Value	P-Value
0.83	0.414

Nota: Elaboración propia a partir de los datos del presente estudio.

El p_{valor} para ambas pruebas es mayor a 0,05 por lo tanto en cada caso no se rechaza la hipótesis nula, es decir, para cada prueba se concluye:

Prueba de normalidad: Las diferencias entre los resultados tienen una distribución normal.

Prueba de t student pareada: No existen diferencias significativas entre los resultados reportados por ICP-OES y absorción atómica.

En los tres niveles de concentración evaluados se observa que el p_{valor} es mayor a 0,05. Es decir, la diferencia promedio entre métodos es cero, lo que corresponde a una ausencia de sesgo entre los métodos evaluados. Debemos tener claro que no rechazar la hipótesis nula no constituye una prueba que concuerden, sino que no se tiene una evidencia suficiente para establecer que el sesgo sea significativo.

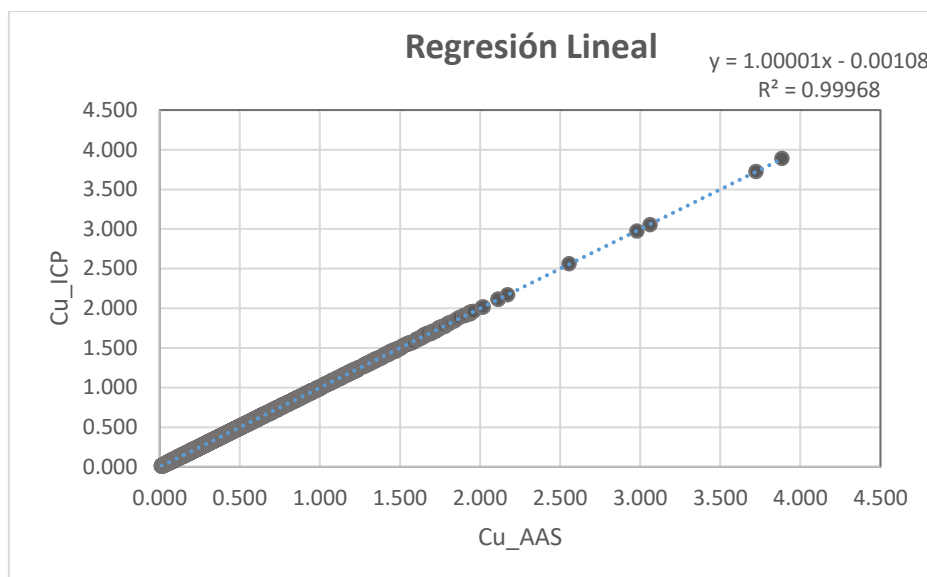
Esta prueba se interpreta desde el punto de la detección de errores sistemáticos, por tal motivo esta prueba nos permite ver el sesgo entre mediciones, concluyendo finalmente que los resultados evaluados son veraces en los tres niveles de concentración.

5.1.2 Análisis de regresión

Si se puede definir una relación lineal entre los métodos en comparación, entonces la pendiente y la intersección de esta línea pueden proporcionar estimaciones de los errores sistemático proporcional y constante entre los dos métodos. A continuación, se presenta el diagrama de dispersión entre los resultados hallados por ICP-OES y absorción atómica.

Figura 7

Gráfico de dispersión entre Cu_ICP y Cu_AAS



Nota: Elaboración propia a partir de los datos del presente estudio.

Del gráfico se observa que el error constante es -0.00108 % este se interpreta como el sesgo constante que existe entre los métodos, valor que se considera no significativo dado que las muestras que se analizan por estos métodos son mayores a 0.010 % es decir este representan como máximo un 10.8 % valor que se considera aceptable a este nivel de concentración (Ver ANEXO 2. Límite de Cuantificación). También podemos observar el error sistemático proporcional que es 1.00001, mediante evaluación de esta regresión en Excel como se muestra en la tabla 14 el intervalo de confianza de la pendiente es [0.99967 – 1.00034] por lo que se puede considerar que este valor es estadísticamente igual a 1, es decir este error sería despreciable.

Tabla 14

Resultados regresión modelo lineal - Excel

	<i>Coefficients</i>	<i>Standard Error</i>	<i>t Stat</i>	<i>P-value</i>	<i>Lower 95%</i>	<i>Upper 95%</i>
Intercept	-0,001076364	0,00007382307	-14,580319323	1,0133011E-47	-0,0012210700	-0,0009316580
X Variable 1	1,0000076948	0,0001684749	5935,64604805	0	0,99967745467	1,00033793495

Nota: Elaboración propia a partir de los datos del presente estudio.

Finalmente, observando el gráfico y a partir del coeficiente de correlación (raíz cuadrada del coeficiente de determinación) 0.9998 es decir, existe una asociación lineal

fuerte entre ambas variables, esta misma conclusión se llega teniendo en cuenta los resultados descritos en la siguiente figura que muestran los resultados de MINITAB:

Figura 8

Resultados regresión modelo lineal- MINITAB

Regression Analysis: Cu_ICP (%) versus Cu_AAS (%)

Regression Equation

Cu_ICP (%) = -0.001076 + 1.00001 Cu_AAS (%)

Coefficients

Term	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Constant	-0.001076	0.000074	-14.58	0.000	
Cu_AAS (%)	1.00001	0.00017	5935.65	0.000	1.00

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
0.0053648	99.97%	99.97%	99.97%

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Regression	1	1014.00	1014.00	35231894.01	0.000
Cu_AAS (%)	1	1014.00	1014.00	35231894.01	0.000
Error	11324	0.33	0.00		
Lack-of-Fit	1247	0.06	0.00	1.67	0.000
Pure Error	10077	0.27	0.00		
Total	11325	1014.33			

Nota: Elaboración propia a partir de los datos del presente estudio.

donde:

El p_{valor} de la regresión es menor a 0.05 por lo tanto la existe una correlación significativa.

En cuanto al valor de la pendiente y constante como el p valor es menor a 0.05 estos valores son estadísticamente diferentes de cero

Finalmente podemos concluir que ambos métodos son comparables entre sí. Por lo tanto, se pueden usar indistintamente.

5.2 Evaluación de factores fisicoquímicos que afectan la determinación de cobre

En el capítulo I se realizó una descripción de aquellos factores que pueden influir en la determinación de cobre, teniendo en cuenta las etapas del proceso realizado en el laboratorio de forma general podemos dividir estos factores en factores relacionados a la preparación de la muestra y factores relacionados al análisis de la muestra.

5.2.1 Factores relacionados a la preparación de la muestra

Tamaño de partícula. Respecto al tamaño de partícula se entiende que mientras más fina la partícula mayor es el contacto del mineral con los agentes lixiviantes (ácidos usados para la digestión durante el proceso de análisis).

Por lo tanto, resulta necesario tener un tamaño de partícula adecuado que promueva la extracción total del analito cobre durante el proceso de digestión, para tal caso se tiene en cuenta el método estándar ASTM E-2941, el cual indica que un tamaño de partícula adecuado para la extracción de elementos a partir de ores y materiales metalúrgicos relacionado debe ser menor a 150 μm (pasante 95 % mayor a malla ASTM #100), y tal como se puede ver en las tablas 2, 7 y 8 de cada uno de los métodos descritos en el presente trabajo la muestra tiene un tamaño de partícula con un pasante 95% mayor a la malla ASTM #140, es decir un tamaño de partícula menor a 106 μm . Durante el proceso de análisis esto se refleja en un control de mallas que se realiza diariamente a las muestras antes de pasar a la etapa de análisis, que de manera simple es la cuantificación del porcentaje de pasante malla ASTM #140). Se concluye que en todos los métodos el factor tamaño de partícula no afecta la determinación de cobre.

Homogeneidad de la muestra. La homogeneidad de la muestra es un factor importante que afecta directamente la precisión y exactitud de los resultados de análisis. Si la muestra no fuese homogénea se podrían esperar diferentes composiciones en diferentes partes de la muestra, esto podría llevar a resultados inconsistente y poco fiables. Afectando los siguientes parámetros del método:

- Reproducibilidad
- Representatividad
- Precisión
- Exactitud

Como se indicó en el capítulo I la molienda es uno de los factores que influyen en la homogeneidad. Sin embargo, durante el proceso de análisis se usa un tamaño de

partícula adecuado (pasante 95 % malla ASTM #140).

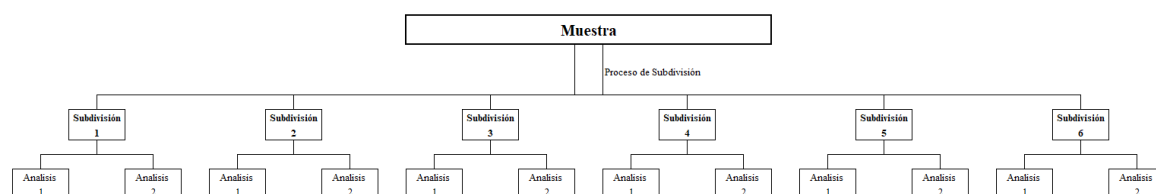
Otro punto importante relacionado a la homogeneidad es como se realiza la subdivisión de la muestra antes de ingresarla a análisis. Para este punto se tendrá en cuenta la ISO 14488 donde se habla sobre las técnicas de subdivisión de la muestra, en esta se indica que la mejor forma de realizar este proceso (el método que minimiza la variabilidad generada por la segregación durante esta etapa), es mediante el uso de un divisor rotatorio equipo que se usa en laboratorio para realizar la subdivisión.

Para comprobar la significancia de este factor, mensualmente se realiza una prueba de homogeneidad, la que se basa en los principios establecidos en la norma ISO/GUIDE 35. Teniendo en cuenta esta guía lo que se realiza es hallar la ley del analito, en este caso cobre, de las submuestras que se generan después de la subdivisión.

Para esta prueba se sigue el siguiente esquema:

Figura 9

Modelo para análisis de la homogeneidad



Nota: Elaboración propia.

A continuación, se presentan los resultados hallados para los divisores usados en los métodos de cobre descritos:

Tabla 15

Resultados divisores rotatorios

a) *Resultados Divisor 1: Usado para cobre por absorción atómica y cobre por ICP-OES*

n	Réplica	Subdivisión 1 (Cu %)	Subdivisión 2 (Cu %)	Subdivisión 3 (Cu %)	Subdivisión 4 (Cu %)	Subdivisión 5 (Cu %)	Subdivisión 6 (Cu %)
Divisor	1	0,148	0,151	0,149	0,148	0,141	0,151
1	2	0,146	0,151	0,154	0,150	0,151	0,148

Nota: Elaboración propia a partir de los datos del presente estudio.

b) Resultados Divisor 2: Usado para cobre por volumetría

n	Réplica	Subdivisión 1 (Cu %)	Subdivisión 2 (Cu %)	Subdivisión 3 (Cu %)	Subdivisión 4 (Cu %)	Subdivisión 5 (Cu %)	Subdivisión 6 (Cu %)
Divisor	1	25,86	25,88	25,99	25,92	25,89	25,84
	2	25,95	25,93	25,97	25,99	25,89	25,93

Nota: Elaboración propia a partir de los datos del presente estudio.

La evaluación de la suficiente homogeneidad se comprueba mediante lo que indica la ISO/GUIDE 35, donde se debe confirmar la variación entre y dentro de las unidades es lo suficientemente pequeña que no afecte los parámetros indicados en líneas anteriores (teniendo en cuenta las tablas presentadas se evalúa la variabilidad entre réplicas y entre las subdivisiones).

Esta confirmación se realiza mediante el uso de la prueba de ANOVA, donde se evalúa que el término entre unidades no sea estadísticamente significativo con un nivel de confianza del 95 %.

Figura 10

Evaluación estadística de homogeneidad de los divisores rotatorios

a) ANOVA: Resultados divisor 1

One-way ANOVA: Resultado versus Subdivisión

Method

Null hypothesis All means are equal
Alternative hypothesis Not all means are equal
Significance level $\alpha = 0.05$

Equal variances were assumed for the analysis.

Factor Information

Factor	Levels	Values
Subdivisión	6	Subdivisión 1; Subdivisión 2; Subdivisión 3; Subdivisión 4; Subdivisión 5; Subdivisión 6

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Subdivisión	5	0.000047	0.000009	0.79	0.591
Error	6	0.000071	0.000012		
Total	11	0.000118			

Nota: Elaboración propia a partir de los datos del presente estudio.

b) **ANOVA: Resultados divisor 2**

One-way ANOVA: Resultado versus Subdivisión

Method

Null hypothesis All means are equal

Alternative hypothesis Not all means are equal

Significance level $\alpha = 0.05$

Equal variances were assumed for the analysis.

Factor Information

Factor	Levels	Values
Subdivisión	6	Subdivisión 1; Subdivisión 2; Subdivisión 3; Subdivisión 4; Subdivisión 5; Subdivisión 6

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Subdivisión	5	0.01480	0.002960	1.48	0.321
Error	6	0.01200	0.002000		
Total	11	0.02680			

Nota: Elaboración propia a partir de los datos del presente estudio.

Dado que el p_{valor} en la evaluación de cada divisor es mayor a 0,05 se concluye que el material es lo suficientemente homogéneo y el procedimiento de subdivisión es el adecuado para el fin previsto.

5.2.2 Factores relacionados al análisis químico

Esta evaluación se realiza mediante una prueba de la robustez de cada uno de los métodos frente a los factores involucrados al procesos analítico, para esta prueba se utiliza el método de Plackett – Burman, el cual es un modelo factorial fraccionado que nos permitirá identificar cuáles son los efectos principales potencialmente significativos, este modelo es especialmente útil cuando se tiene una lista extensa de factores y no se tiene claro cuáles son los significativos, para cada método se tiene una cantidad diferente de factores y niveles, entenderemos por niveles aquellas variaciones que modificaremos en cada factor y que muchas veces podrían ser difíciles de controlar.

De manera general para esta evaluación se seguirán los siguientes pasos:

Selección de los factores operaciones y sus niveles

Selección del diseño experimental teniendo en cuenta el número de factores identificados

Ejecución del diseño experimental

Cálculo de los efectos, el que se realizará mediante el diagrama de Pareto

Análisis de resultados, donde se identificarán aquellos efectos que son significativos

Establecer conclusiones

Robustez determinación de cobre por absorción atómica. Se identifican nueve factores que pueden influenciar el resultado, se muestran a continuación:

Tabla 16

Factores identificados para la determinación de cobre por absorción atómica

Factor	Valor Máximo	Valor Mínimo	Valor de Referencia
Masa de la muestra, g	0,5100	0,4900	0,5000
Volumen de la solución A (HCl/HF), mL	6,0	4,0	5,0
Temperatura de digestión, °C	190	170	180
Volumen de ácido nítrico, mL	6,0	4,0	5,0
Volumen de ácido perclórico, mL	4,0	2,0	3,0
Tiempo de disolución de sales, min	6	4	5
Tiempo de centrifugado, min	5	0	3
Optimización del equipo de absorción atómica, UA	0,4500	0,3500	0,4000
Volumen HCl, medio final, %	2,4	1,6	2,0

Nota: Elaboración propia.

Teniendo en cuenta los nueve factores se realiza un diseño experimental de Plackett-Burman usando el software MINITAB:

Tabla 17*Modelo de Plackett-Burman para 9 parámetros*

N	A	B	C	D	E	F	G	H	J
1	-	+	+	+	-	+	+	-	+
2	+	+	-	+	-	-	-	+	+
3	+	+	+	-	+	+	-	+	-
4	-	+	-	-	-	+	+	+	-
5	+	-	-	-	+	+	+	-	+
6	+	-	+	-	-	-	+	+	+
7	-	-	+	+	+	-	+	+	-
8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	-	+	+	+	+	-	-	-	+
10	+	-	+	+	-	+	-	-	-
11	+	+	-	+	+	-	+	-	-
12	-	-	-	+	+	+	-	+	+

Nota: Elaboración propia.

Este diseño se aplica en dos experimentos separados usando el MRI OREAS 929, en el primero se realiza usando el valor máximo como (+) y el valor de referencia como (-). En el segundo experimento el valor de referencia toma la denominación (+) y el valor mínimo (-).

Comparación del valor mínimo y el valor de referencia. Teniendo en cuenta el diseño experimental se realizan los experimentos indicados teniendo en cuenta el valor mínimo y el valor de referencia, los resultados son los siguientes:

Tabla 18

Condiciones experimentales y resultados hallados para el DOE (Experimento 1)

N	Masa (g)	V. Sol A, mL	Temperatura Dig, °C	V. HNO ₃ , mL	V. HClO ₄ , mL	T. Disolución de Sales, min	T. de centrifugado, min	Optimización AA, UA	Medio Final %	Resultado 1	Resultado 2
1	0,4900	5,0	180	5,0	2,0	5,0	3	0,3500	2,0	1,963	1,966
2	0,5000	5,0	170	5,0	2,0	4,0	0	0,4000	2,0	2,012	2,010
3	0,5000	5,0	180	3,0	3,0	5,0	0	0,4000	1,6	2,006	2,000
4	0,4900	5,0	170	3,0	2,0	5,0	3	0,4000	1,6	1,982	1,986
5	0,5000	4,0	170	3,0	3,0	5,0	3	0,3500	2,0	1,971	1,976
6	0,5000	4,0	180	3,0	2,0	4,0	3	0,4000	2,0	2,026	2,028
7	0,4900	4,0	180	5,0	3,0	4,0	3	0,4000	1,6	2,004	2,012
8	0,4900	4,0	170	3,0	2,0	4,0	0	0,3500	1,6	1,959	1,969
9	0,4900	5,0	180	3,0	3,0	4,0	0	0,3500	2,0	1,980	1,963
10	0,5000	4,0	180	5,0	2,0	5,0	0	0,3500	1,6	1,962	1,979
11	0,5000	5,0	170	5,0	3,0	4,0	3	0,3500	1,6	1,977	1,962
12	0,4900	4,0	170	5,0	3,0	5,0	0	0,4000	2,0	2,010	1,987

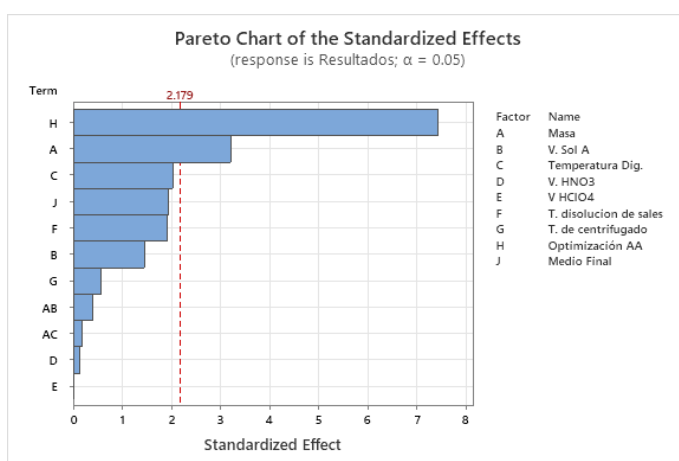
Nota: Elaboración propia.

Estos resultados se evalúan mediante el diagrama de Pareto y el análisis de varianza:

Figura 11

Evaluación estadística valor mínimo y valor de referencia AAS

a) *Diagrama de Pareto mostrando el efecto de los factores evaluados en MINITAB*



Nota: Elaboración propia a partir de los datos del presente estudio.

b) *Análisis de varianza del diseño Plackett-Burman*

Análisis de Varianza					
Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	11	0.010101	0.000918	13.86	0.000
Lineal	9	0.009039	0.001004	15.16	0.000
Masa	1	0.000683	0.000683	10.30	0.007
V. Sol A	1	0.000140	0.000140	2.11	0.172
Temperatura Dig.	1	0.000272	0.000272	4.11	0.065
V. HNO ₃	1	0.000001	0.000001	0.02	0.890
V HClO ₄	1	0.000000	0.000000	0.00	1.000
T. disolución de sales	1	0.000243	0.000243	3.67	0.080
T. de centrifugado	1	0.000021	0.000021	0.32	0.581
Optimización AA	1	0.003675	0.003675	55.47	0.000
Medio Final	1	0.000252	0.000252	3.81	0.075
Interacciones de 2 términos	2	0.000012	0.000006	0.09	0.913
Masa*V. Sol A	1	0.000010	0.000010	0.15	0.703
Masa*Temperatura Dig.	1	0.000002	0.000002	0.03	0.862
Error	12	0.000795	0.000066		
Total	23	0.010896			

Nota: Elaboración propia a partir de los datos del presente estudio.

La evaluación de la tabla de ANOVA se realiza teniendo en cuenta las siguientes hipótesis, las que se utilizan para un modelo de regresión:

Hipótesis nula: pendiente = 0

Hipótesis alternativa: pendiente $\neq$ 0

En términos del p_{valor} interpretaremos que si este es mayor a 0,05 no se rechaza la hipótesis nula. Por lo tanto, no existe una relación entre el factor y el resultado hallado lo que se interpreta como que el factor evaluado no es significativo. Caso contrario si el p_{valor} es menor a 0,05 se concluirá que el efecto evaluado es significativo.

Teniendo en cuenta ambas evaluaciones se identifican los siguientes efectos significativos:

Masa de la muestra

Optimización del equipo de absorción atómica

Comparación del valor máximo y el valor de referencia. A continuación, se muestran los resultados hallados teniendo en cuenta el diseño experimental descrito en la tabla 19, para el valor máximo y el valor de referencia:

Tabla 19

Condiciones experimentales y resultados hallados para el DOE (Experimento 2)

N	Masa (g)	V. Sol A, mL	Temperatura Dig, °C	V. HNO ₃ , mL	V. HClO ₄ , mL	T. Disolución de Sales, min	T. de centrifugado, min	Optimización AA, UA	Medio Final %	Resultado 1	Resultado 2
1	0,5000	6,0	190	6,0	3,0	6,0	5	0,4000	2,4	2,015	2,017
2	0,5100	6,0	180	6,0	3,0	5,0	3	0,4500	2,4	2,030	2,036
3	0,5100	6,0	190	5,0	4,0	6,0	3	0,4500	2,0	2,054	2,061
4	0,5000	6,0	180	5,0	3,0	6,0	5	0,4500	2,0	2,034	2,052
5	0,5100	5,0	180	5,0	4,0	6,0	5	0,4000	2,4	2,037	2,042
6	0,5100	5,0	190	5,0	3,0	5,0	5	0,4500	2,4	2,040	2,041
7	0,5000	5,0	190	6,0	4,0	5,0	5	0,4500	2,0	2,040	2,030
8	0,5000	5,0	180	5,0	3,0	5,0	3	0,4000	2,0	2,026	2,030
9	0,5000	6,0	190	5,0	4,0	5,0	3	0,4000	2,0	2,028	2,038
10	0,5100	5,0	190	6,0	3,0	6,0	3	0,4000	2,0	2,029	2,024
11	0,5100	6,0	180	6,0	4,0	5,0	5	0,4000	2,0	2,038	2,034
12	0,5000	5,0	180	6,0	4,0	6,0	3	0,4500	2,4	2,017	2,016

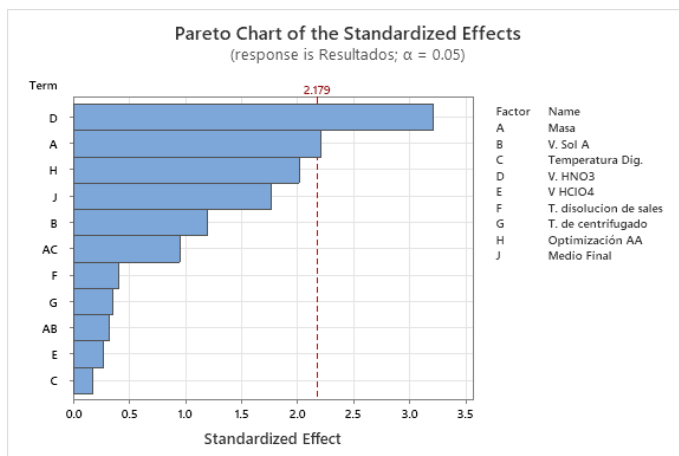
Nota: Elaboración propia.

Estos resultados se evalúan mediante el diagrama de Pareto y el análisis de varianza:

Figura 12

Evaluación estadística valor máximo y valor de referencia AAS

a) *Diagrama de Pareto mostrando el efecto de los factores evaluados en MINITAB*



Nota: Elaboración propia a partir de los datos del presente estudio.

b) *Análisis de varianza del diseño Plackett-Burman*

Análisis de Varianza					
Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	11	0.003878	0.000353	3.14	0.031
Lineal	9	0.003754	0.000417	3.71	0.019
Masa	1	0.000551	0.000551	4.90	0.047
V. Sol A	1	0.000160	0.000160	1.43	0.255
Temperatura Dig.	1	0.000003	0.000003	0.03	0.866
V. HNO ₃	1	0.001160	0.001160	10.32	0.007
V HClO ₄	1	0.000008	0.000008	0.07	0.790
T. disolucion de sales	1	0.000019	0.000019	0.17	0.690
T. de centrifugado	1	0.000014	0.000014	0.13	0.730
Optimización AA	1	0.000456	0.000456	4.06	0.067
Medio Final	1	0.000352	0.000352	3.13	0.102
Interacciones de 2 términos	2	0.000114	0.000057	0.51	0.615
Masa*V. Sol A	1	0.000012	0.000012	0.11	0.750
Masa*Temperatura Dig.	1	0.000102	0.000102	0.91	0.360
Error	12	0.001350	0.000112		
Total	23	0.005228			

Nota: Elaboración propia a partir de los datos del presente estudio.

Teniendo en cuenta ambas evaluaciones se identifican los siguientes efectos significativos:

Volumen de ácido nítrico

Masa de la muestra

Por lo tanto, teniendo en cuenta la evaluación realizada para este método será necesario controlar las variables encontradas, las medidas que se toman en el laboratorio para minimizar estos efectos son:

La optimización del equipo debe realizarse con la solución de 6 ppm de cobre y esta no debe ser menor a 0.400 UA.

Respecto a la masa de la muestra se usa una balanza analítica con una resolución mínima de 0.0001 g, además esta debe estar debidamente calibrada y verificada antes de cada operación, en el método se restringe el valor del peso a 0,5000 +/- 0.0050 g.

El volumen de ácido nítrico se debe agregar usando un dispensador analógico el que debe ser verificado de manera diaria, usando un matraz volumétrico calibrado.

Evaluación del impacto de los factores significativos en el método. Para evaluar el impacto de estos factores identificados sobre los resultados hallados se realiza una evaluación de veracidad y precisión, mediante la cual se podrá sacar conclusiones sobre si estos factores afectan o no la exactitud del método, asumiendo que estos puedan ocurrir durante la operación regular del laboratorio. La siguiente tabla muestra un resumen de los resultados hallados, así como el cálculo de los estadísticos para esta evaluación.

Tabla 20

Resultados de la prueba de veracidad y precisión para cobre por AAS

N	Experimento 1		Experimento 2	
	Resultado 1	Resultado 2	Resultado 1	Resultado 2
1	1,963	1,966	2,015	2,018
2	2,012	2,010	2,030	2,042
3	2,006	2,000	2,054	2,068
4	1,982	1,986	2,034	2,069
5	1,971	1,976	2,037	2,047
6	2,026	2,028	2,040	2,041
7	2,004	2,012	2,040	2,019
8	1,959	1,969	2,026	2,033
9	1,980	1,963	2,028	2,047
10	1,962	1,979	2,029	2,019
11	1,977	1,962	2,038	2,030
12	2,010	1,987	2,014	2,017
Promedio			2,011	
Valor asignado			2,000	
μ (MRC)			0,056	
Desviación estándar			0,030	
Δm			0,011	
$2\sqrt{u(MRC)^2 + s^2}$			0,127	
% CV experimental			1,512	
% CV i			2,695	

Nota: Elaboración propia a partir de los datos del presente estudio.

A partir de la tabla anterior podemos concluir que los resultados hallados con la variación de los factores estudiados no afectan significativamente el desempeño

global del método, ya que se encuentra que estos resultados son veraces y precisos.

Robustez determinación de cobre por ICP-OES. Se identifican ocho factores que pueden influenciar el resultado, se muestran a continuación:

Tabla 21

Factores identificados para la determinación de cobre por ICP-OES

Factor	Valor Máximo	Valor Mínimo	Valor de Referencia
Masa de la muestra, g	0,5100	0,4900	0,5000
Volumen de ácido nítrico, mL	6,0	4,0	5,0
Volumen de ácido perclórico, mL	2,0	4,0	3,0
Temperatura 1ra digestión, °C	190	170	180
Estado final de la digestión	Pastoso	Solución	Seco
Volumen de solución A, mL	12,0	8,0	10,0
Temperatura 2da digestión, °C	190	170	180
Volumen HCl, medio final, %	2.4	1.6	2.0

Nota: Elaboración propia.

Teniendo en cuenta estos parámetros, se realiza el diseño experimental de Plackett – Burman con dos valores centrales en el software MINITAB, resultando:

Tabla 22

Modelo de Plackett-Burman para 8 parámetros

N	A	B	C	D	E	F	G	H
1	-	+	+	+	-	+	+	-
2	+	+	+	-	+	+	-	+
3	+	-	-	-	+	+	+	-
4	+	-	+	-	-	-	+	+
5	-	-	-	+	+	+	-	+
6	0	0	0	0	0	0	0	0
7	+	+	-	+	+	-	+	-
8	-	-	+	+	+	-	+	+
9	0	0	0	0	0	0	0	0
10	-	+	-	-	-	+	+	+
11	-	-	-	-	-	-	-	-
12	-	+	+	-	+	-	-	-
13	+	+	-	+	-	-	-	+
14	+	-	+	+	-	+	-	-

Nota: Elaboración propia.

Este diseño se aplica usando el material de referencia interno MRI-STD-GEO-04, donde: Valor máximo (+), valor mínimo (-) y valor de referencia (0).

Los resultados hallados se presentan a continuación:

Tabla 23

Condiciones experimentales y resultados hallados para el DOE

N	Masa (g)	V. HNO ₃	V. HClO ₄	T. 1ra Dig. °C	Estado Final digestión	V. Sol A, mL	T. 2da Dig. °C	V. HCl, mL	Resultado 1	Resultado 2
1	0,4900	6,0	4,0	190	Solución	12,0	190	10,0	1,005	1,007
2	0,5100	6,0	4,0	170	Seco	12,0	170	15,0	1,045	1,029
3	0,5100	4,0	2,0	170	Seco	12,0	190	10,0	1,034	1,029
4	0,5100	4,0	4,0	170	Solución	8,0	190	15,0	1,028	1,023
5	0,4900	4,0	2,0	180	Seco	12,0	170	15,0	1,053	1,055
6	0,5000	5,0	3,0	180	Pastoso	10,0	180	12,5	1,052	1,044
7	0,5100	6,0	2,0	190	Seco	8,0	190	10,0	1,049	1,025
8	0,4900	4,0	4,0	190	Seco	8,0	190	15,0	1,046	1,017
9	0,4900	6,0	2,0	170	Solución	12,0	190	15,0	1,019	1,045
10	0,5000	5,0	3,0	180	Pastoso	10,0	180	12,5	1,005	1,028
11	0,4900	4,0	2,0	170	Solución	8,0	170	10,0	1,025	1,027
12	0,4900	6,0	4,0	170	Seco	8,0	170	10,0	1,050	1,034
13	0,5100	6,0	2,0	180	Solución	8,0	170	15,0	1,052	1,051
14	0,5100	4,0	4,0	180	Solución	12,0	170	10,0	1,068	1,057

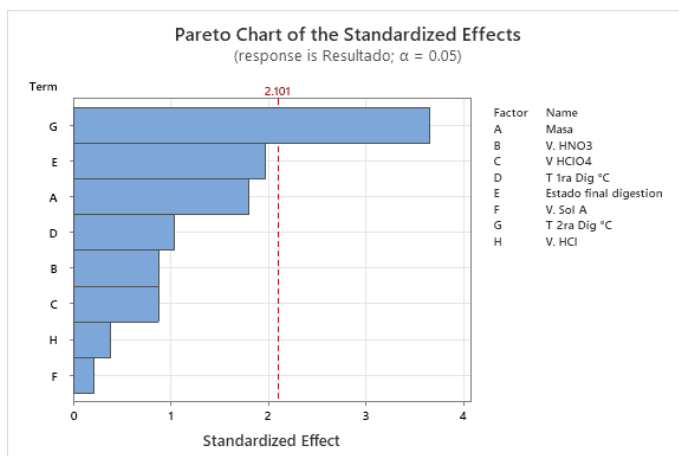
Nota: Elaboración propia.

Estos resultados se evalúan mediante el diagrama de Pareto y el análisis de varianza:

Figura 13

Evaluación estadística robustez ICP-OES

c) *Diagrama de Pareto mostrando el efecto de los factores evaluados en MINITAB*



Nota: Elaboración propia a partir de los datos del presente estudio

d) *Análisis de varianza del diseño Plackett-Burman*

Analysis of Variance					
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	9	0.005151	0.000572	4.07	0.005
Linear	8	0.003337	0.000417	2.97	0.026
Masa	1	0.000457	0.000457	3.25	0.088
V. HNO ₃	1	0.000108	0.000108	0.77	0.392
V HClO ₄	1	0.000107	0.000107	0.76	0.394
T 1ra Dig °C	1	0.000153	0.000153	1.09	0.311
Estado final digestion	1	0.000542	0.000542	3.86	0.065
V. Sol A	1	0.000006	0.000006	0.04	0.839
T 2ra Dig °C	1	0.001875	0.001875	13.34	0.002
V. HCl	1	0.000020	0.000020	0.14	0.709
Curvature	1	0.000402	0.000402	2.86	0.108
Error	18	0.002530	0.000141		
Lack-of-Fit	5	0.001004	0.000201	1.71	0.201
Pure Error	13	0.001526	0.000117		
Total	27	0.007681			

Nota: Elaboración propia a partir de los datos del presente estudio.

Teniendo en cuenta ambas evaluaciones se identifican los siguientes efectos significativos:

Temperatura segunda digestión

Para controlar este efecto significativo el digestor usado se calibra a 180°C +/-

5°C y este se verifica diariamente antes de usar.

Evaluación del impacto de los factores significativos en el método. Del mismo modo que en el caso anterior esta evaluación se lleva a cabo mediante una evaluación de la veracidad y precisión:

Tabla 24

Resultados de la prueba de veracidad y precisión para cobre por ICP-OES

N	Resultado 1	Resultado 2
1	1,005	1,008
2	1,045	1,013
3	1,034	1,024
4	1,028	1,017
5	1,053	1,056
6	1,052	1,036
7	1,049	1,001
8	1,046	0,988
9	1,019	1,070
10	1,005	1,050
11	1,025	1,028
12	1,050	1,018
13	1,052	1,050
14	1,068	1,046
Promedio		1,033
Valor asignado		0,991
μ (MRC)		0,072
Desviación estándar		0,021
Δm		0,042
$2\sqrt{u(MRC)^2 + s^2}$		0,150
% CV experimental		2,071
% CV i		2,978

Nota: Elaboración propia a partir de los datos del presente estudio.

A partir de estos resultados podemos concluir que los resultados hallados con la variación en los factores estudiados no afectan significativamente el desempeño global del método.

Robustez determinación de cobre por volumetría. Se identifican ocho factores que pueden influenciar el resultado, se muestran a continuación:

Tabla 25*Factores identificados para la determinación de cobre por volumetría*

Factor	Valor Máximo	Valor Mínimo	Valor de Referencia
Masa de la muestra, g	0,5100	0,4900	0,5000
Volumen de HCl, mL	6,0	4,0	5,0
Volumen de ácido perclórico, mL	5,0	3,0	4,0
Temperatura de la plancha, °C	360	320	340
Estado final de la digestión	Solución	Solución	Pastoso
Volumen de ácido acético, mL	9,0	7,0	8,0
Volumen de biftuoruro, mL	9,0	7,0	8,0
Volumen de agua antes de titular, mL	0,5	0,4	0,4

Nota: Elaboración propia.

Teniendo en cuenta los nueve factores se realiza un diseño experimental de Plackett-Burman usando el software MINITAB:

Tabla 26*Modelo de Plackett-Burman para 8 parámetros*

N	A	B	C	D	E	F	G	H
1	-	-	-	-	-	-	-	-
2	-	-	+	+	+	-	+	+
3	+	+	+	-	+	+	-	+
4	-	+	+	+	-	+	+	-
5	+	-	+	+	-	+	-	-
6	-	+	-	-	+	-	-	-
7	-	-	+	+	+	+	-	+
8	+	-	-	-	+	+	+	-
9	+	+	+	+	+	-	+	-
10	+	-	-	-	-	-	+	+
11	+	+	+	+	-	-	-	+
12	-	+	-	-	-	-	+	+

Nota: Elaboración propia.

Este diseño se aplica en dos experimentos separados usando el material de referencia interno MRI-STD-CC-01, en el primero se realiza usando el valor máximo como (+) y el valor de referencia como (-). En el segundo experimento el valor de referencia toma la denominación (+) y el valor mínimo (-).

Comparación del valor mínimo y el valor de referencia. Teniendo en cuenta el diseño experimental se realizan los experimentos indicados teniendo en cuenta el valor mínimo y el valor de referencia, los resultados son los siguientes:

Tabla 27

Condiciones experimentales y resultados hallados para el DOE (Experimento 1)

N	Masa (g)	V. HCl, mL	V. HClO ₄ , mL	T. Plancha, °C	Estado Digestión	V. Acético, mL	V. Bifluoruro, mL	V. agua , mL	Resultado 1	Resultado 2
1	0,4900	4,0	3,0	320	Solución	7,0	7,0	30	30,42	30,38
2	0,4900	4,0	4,0	340	Pastoso	7,0	8,0	50	30,45	30,42
3	0,5000	5,0	4,0	320	Pastoso	8,0	7,0	50	30,40	30,40
4	0,4900	5,0	4,0	340	Solución	8,0	8,0	30	30,40	30,42
5	0,5000	4,0	4,0	340	Solución	8,0	7,0	30	30,41	30,40
6	0,4900	5,0	4,0	320	Pastoso	7,0	7,0	30	30,39	30,40
7	0,4900	4,0	3,0	340	Pastoso	8,0	7,0	50	30,37	30,40
8	0,5000	4,0	3,0	320	Pastoso	8,0	8,0	30	30,38	30,40
9	0,5000	5,0	3,0	340	Pastoso	7,0	8,0	30	30,40	30,41
10	0,5000	4,0	4,0	320	Solución	7,0	8,0	50	30,40	30,40
11	0,5000	5,0	3,0	340	Solución	7,0	7,0	50	30,41	30,40
12	0,4900	5,0	3,0	320	Solución	8,0	8,0	50	30,40	30,40

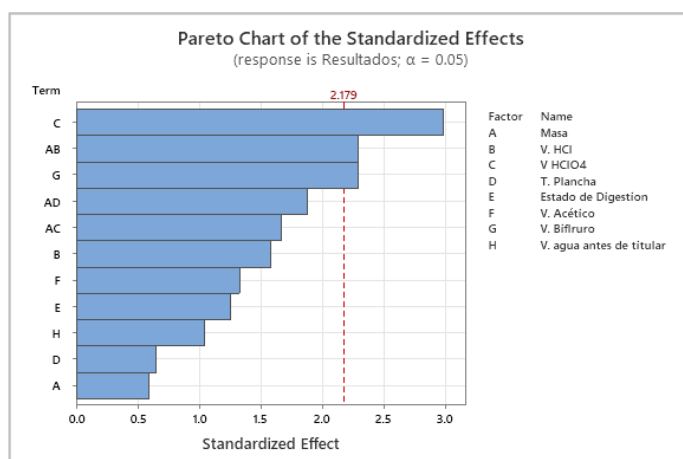
Nota: Elaboración propia.

Estos resultados se evalúan mediante el diagrama de Pareto y el análisis de varianza:

Figura 14

Evaluación estadística valor mínimo y valor de referencia cobre volumétrico

a) *Diagrama de Pareto mostrando el efecto de los factores evaluados en MINITAB*



Nota: Elaboración propia a partir de los datos del presente estudio.

b) *Análisis de varianza del diseño Plackett-Burman*

Analysis of Variance					
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	11	0.003350	0.000305	1.59	0.219
Linear	8	0.002767	0.000346	1.80	0.172
Masa	1	0.000067	0.000067	0.35	0.566
V. HCl	1	0.000482	0.000482	2.51	0.139
V. HClO4	1	0.001707	0.001707	8.90	0.011
T. Plancha	1	0.000082	0.000082	0.43	0.526
Estado de Digestion	1	0.000300	0.000300	1.57	0.235
V. Acético	1	0.000338	0.000338	1.76	0.209
V. Bifluro	1	0.001008	0.001008	5.26	0.041
V. agua antes de titular	1	0.000208	0.000208	1.09	0.318
2-Way Interactions	3	0.001167	0.000389	2.03	0.164
Masa*V. HCl	1	0.001008	0.001008	5.26	0.041
Masa*V. HClO4	1	0.000533	0.000533	2.78	0.121
Masa*T. Plancha	1	0.000675	0.000675	3.52	0.085
Error	12	0.002300	0.000192		
Total	23	0.005650			

Nota: Elaboración propia a partir de los datos del presente estudio.

Teniendo en cuenta ambas evaluaciones se identifican los siguientes efectos significativos:

Volumen de ácido perclórico

Volumen de bifluoruro de amonio

Interacción entre la masa y el volumen de ácido clorhídrico

Teniendo en cuenta la evaluación realizada para este método será necesario controlar los factores significativos encontrados, las medidas que se toman en el laboratorio para minimizar estos efectos son:

Respecto al volumen de ácido perclórico, volumen de bifluoruro de amonio y volumen de ácido clorhídrico se deben agregar usando un dispensador analógico el que debe ser verificado de manera diaria, usando un matraz volumétrico calibrado.

Respecto a la masa de la muestra se usa una balanza analítica con una resolución mínima de 0.0001 g, además esta debe estar debidamente calibrada y verificada antes de cada operación, en el método se restringe el valor del peso a $0,5000 \pm 0.0050$ g.

En cuanto a la interacción encontrada tal como se indica en el párrafo anterior la masa se establece como 0,5000 g y el volumen de ácido de 5,0 mL.

Comparación del valor máximo y el valor de referencia. Teniendo en cuenta el diseño experimental se realizan los experimentos indicados teniendo en cuenta el valor mínimo y el valor de referencia, los resultados son los siguientes:

Tabla 28

Condiciones experimentales y resultados hallados para el DOE (Experimento 2)

N	Masa (g)	V. HCl, mL	V. HClO ₄ , mL	T. Plancha, °C	Estado Digestión	V. Acético, mL	V. Bifluoruro, mL	V. agua , mL	Resultado 1	Resultado 2
1	0,5000	5,0	4,0	340	Pastoso	8,0	8,0	50	30,47	30,47
2	0,5000	5,0	5,0	360	Solución	8,0	9,0	70	30,40	30,41
3	0,5100	6,0	5,0	340	Solución	9,0	8,0	70	30,38	30,38
4	0,5000	6,0	5,0	360	Pastoso	9,0	9,0	50	30,45	30,44
5	0,5100	5,0	5,0	360	Pastoso	9,0	8,0	50	30,39	30,39
6	0,5000	6,0	5,0	340	Solución	8,0	8,0	50	30,42	30,42
7	0,5000	5,0	4,0	360	Solución	9,0	8,0	70	30,44	30,44
8	0,5100	5,0	4,0	340	Solución	9,0	9,0	50	30,43	30,43
9	0,5100	6,0	4,0	360	Solución	8,0	9,0	50	30,42	30,42
10	0,5100	5,0	5,0	340	Pastoso	8,0	9,0	70	30,40	30,40
11	0,5100	6,0	4,0	360	Pastoso	8,0	8,0	70	30,40	30,40
12	0,4900	6,0	4,0	340	Pastoso	9,0	9,0	70	30,39	30,39

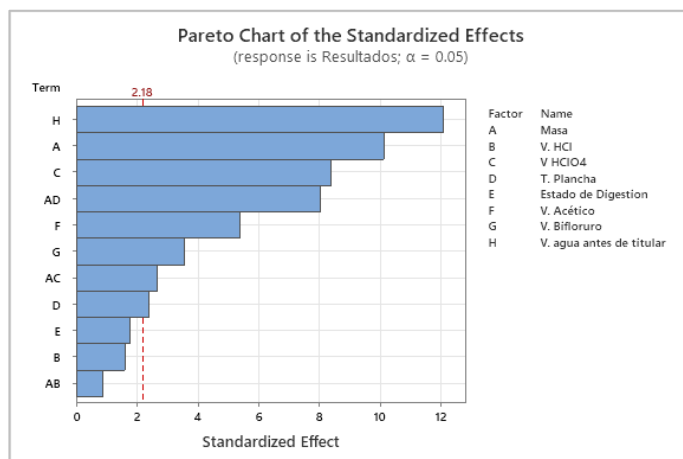
Nota: Elaboración propia.

Estos resultados se evalúan mediante el diagrama de Pareto y el análisis de varianza:

Figura 15

Evaluación estadística valor máximo y valor de referencia cobre volumétrico

a) *Diagrama de Pareto mostrando el efecto de los factores evaluados en MINITAB*



Nota: Elaboración propia a partir de los datos del presente estudio.

b) *Análisis de varianza del diseño Plackett-Burman*

Analysis of Variance					
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	11	0.015233	0.001385	33.24	0.000
Linear	8	0.014550	0.001819	43.65	0.000
Masa	1	0.004267	0.004267	102.40	0.000
V. HCl	1	0.000107	0.000107	2.56	0.136
V HClO ₄	1	0.002940	0.002940	70.56	0.000
T. Plancha	1	0.000240	0.000240	5.76	0.034
Estado de Digestion	1	0.000133	0.000133	3.20	0.099
V. Acético	1	0.001204	0.001204	28.90	0.000
V. Bifloruro	1	0.000533	0.000533	12.80	0.004
V. agua antes de titular	1	0.006075	0.006075	145.80	0.000
2-Way Interactions	3	0.003250	0.001083	26.00	0.000
Masa*V. HCl	1	0.000033	0.000033	0.80	0.389
Masa*V HClO ₄	1	0.000300	0.000300	7.20	0.020
Masa*T. Plancha	1	0.002700	0.002700	64.80	0.000
Error	12	0.000500	0.000042		
Total	23	0.015733			

Nota: Elaboración propia a partir de los datos del presente estudio.

Teniendo en cuenta ambas evaluaciones se identifican los siguientes efectos significativos:

Volumen de agua antes de titular

Masa de la muestra

Volumen de ácido perclórico

Interacción entre masa y temperatura de la plancha

Volumen de ácido acético

Volumen de bifluoruro de amonio

Interacción entre masa y volumen de ácido perclórico

Temperatura de la plancha de calentamiento

Como se observa se han identificado una gran cantidad de factores significativos, por lo que esto nos lleva a la conclusión que el efecto de operar con condiciones mayor a las establecidas en la metodología (volumen de ácido mayor, temperatura de digestión mayor), tiene una influencia en el desempeño del método. Sin embargo, como se analizará más adelante esta influencia no es significativa con

relación a la variabilidad esperada de los materiales de referencia usados (prueba de veracidad y precisión).

Se implementan una serie de acciones en el laboratorio para controlar estos factores:

Se establece que el volumen de agua que debe usarse es de 50 mL, el que debe agregarse con una probeta verificada (la influencia de este parámetro esta relacionada con la percepción del punto final de titulación)

Usar una balanza analítica con una resolución mínima de 0.0001 g, esta debe estar calibrada y verificada antes de cada operación, en el método se restringe el valor del peso a 0,5000 +/- 0.0050 g.

El volumen de ácido perclórico, ácido acético y bifluoruro de amonio se debe agregar usando un dispensador analógico el que debe ser verificado de manera diaria, usando un matraz volumétrico calibrado.

La plancha de calentamiento debe estar calibrada y verificada para asegurar que el proceso de digestión se lleve a cabo en el rango requerido (340 +/- 10°C)

Las interacciones se controlan manteniendo la masa a 0,5000 g, la temperatura a 340 °C y el volumen de ácido perclórico en 4,0 mL.

Evaluación del impacto de los factores significativos en el método. La siguiente tabla muestra un resumen de los resultados hallados, así como el cálculo de los estadísticos para esta evaluación.

Tabla 29*Resultados de la prueba de veracidad y precisión para cobre por ICP-OES*

N	Experimento 1		Experimento 2	
	Resultado 1	Resultado 2	Resultado 1	Resultado 2
1	30,42	30,38	30,47	30,46
2	30,45	30,42	30,40	30,41
3	30,40	30,40	30,38	30,37
4	30,40	30,42	30,45	30,43
5	30,41	30,40	30,39	30,39
6	30,39	30,40	30,42	30,42
7	30,37	30,40	30,44	30,44
8	30,38	30,40	30,43	30,42
9	30,40	30,41	30,42	30,42
10	30,40	30,40	30,40	30,39
11	30,41	30,40	30,40	30,39
12	30,40	30,40	30,39	30,39
Promedio			30,41	
Valor asignado			30,42	
μ (MRC)			0,130	
Desviación estándar			0,022	
Δm			0,012	
$2\sqrt{u(MRC)^2 + s^2}$			0,264	
% CV experimental			0,072	
% CV i			1,793	

Nota: Elaboración propia a partir de los datos del presente estudio.

Se puede concluir que los factores evaluados no afectan significativamente el desempeño global del método.

5.3 Aporte realizado durante el periodo de trabajo

En el ámbito de los laboratorios químicos, es muy importante llevar a cabo un seguimiento y supervisión de la calidad para de este modo garantizar que los procesos y resultados emitidos cumplan con los más altos estándares en relación a la precisión y confiabilidad.

Teniendo en cuenta esto el rol que cumpla dentro de laboratorio es implementar y mantener un sistema de calidad riguroso para garantizar que los análisis y pruebas

realizadas sean consistentes y acorde con las normativas vigentes principalmente la ISO/IEC 17025 y directrices establecidas por INACAL, contribuyendo así a credibilidad y exigencia del laboratorio.

Las principales funciones y responsabilidades que llevo a cabo dentro del laboratorio son:

Monitorear y asegurar el cumplimiento de los estándares de calidad establecidos en todos los procesos del laboratorio.

Desarrollar y actualizar los procedimientos operativos estándar

Validar los resultados de los análisis y asegurar su precisión y veracidad.

Implementar y mantener el sistema de control de calidad para garantizar la integridad de los datos.

Coordinar el mantenimiento y calibración de equipos de laboratorio.

Evaluar el desempeño de los equipos.

Elaborar informes de calidad y presentar los resultados a la jefatura.

Colaborar en la preparación de documentación para la acreditación del laboratorio.

Mi principal aporte realizado está relacionado a una parte integral tanto del aseguramiento como del control de calidad como es la validación de métodos. Otro punto importante es la implementación de herramientas para el control de calidad que se usan para el monitoreo de la precisión y veracidad, entre los cuales podemos mencionar principalmente a las gráficas de sumas acumuladas (CUSUM) y los gráficos de control de precisión de Thompson-Howarth, además de herramientas estadísticas específicas para el control de algún proceso en particular.

A través del proceso de validación de métodos, me asegure de que los análisis de minerales cumplan con los estándares de calidad y precisión requeridos por nuestros clientes internos, lo cual ha permitido que la empresa obtenga resultados más confiables.

Este trabajo ha sido clave para optimizar los procedimientos de análisis de muestras minerales, reduciendo considerablemente el margen de error y garantizando la reproducibilidad de los resultados.

De manera específica y enfocando los aportes relacionados al presente trabajo se puede desglosar en los siguientes ítems:

Optimización de Procedimientos Analíticos: La validación de métodos permitió identificar y corregir ineficiencias en los procesos actuales, asegurando que los métodos seleccionados fueran los más adecuados para el tipo de mineral presente en la mina. Esto redujo los tiempos de análisis y mejoró la precisión de los resultados.

Mejora en la Toma de Decisiones: Al garantizar la confiabilidad de los datos obtenidos, los resultados del laboratorio son fundamentales para la toma de decisiones estratégicas en las operaciones mineras. La validación de los métodos permitió que la empresa operara con mayor confianza en la calidad de los análisis, lo que repercutió positivamente en la planificación de las actividades de extracción y procesamiento.

Cumplimiento de Normativa y Estándares: Gracias a la validación de los métodos analíticos, la empresa pudo alinearse con la regulaciones nacionales e internacionales en cuanto a calidad y medio ambiente.

Capacitación del personal en nuevos métodos: Como parte del proceso de validación, también realicé la formación del equipo del laboratorio en la correcta ejecución de los métodos validados, asegurando que el personal estuviera capacitado para operar con las nuevas metodologías de manera eficiente y bajo estándares de calidad. Esto garantizó una adopción exitosa y una mejora continua en las operaciones del laboratorio.

Conclusiones

Se realizó una evaluación de los factores fisicoquímicos que afectan la determinación de cobre en muestras minerales utilizando tres métodos distintos: Absorción Atómica (AAS), Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES) y Volumetría. Los análisis de robustez utilizando el diseño experimental Plackett-Burman permitieron identificar factores significativos para cada método, lo que permitió identificar los factores que afectan cada uno de estos métodos permitiendo al laboratorio establecer los controles adecuados para cada factor y así minimizar el impacto que estos tienen en los resultados reportados mejorando de esta forma su precisión y confiabilidad.

El análisis de la robustez de cobre por absorción atómica identificó tres factores significativos: la masa de la muestra, el volumen de ácido nítrico y la optimización del equipo de absorción atómica. Estos factores mostraron un efecto directo sobre la precisión del método. Sin embargo, se comprobó que la variación de estos no afectó ni la veracidad ni la precisión del método, asegurando que el análisis por AAS sigue siendo una técnica confiable para el análisis de cobre.

En la determinación de cobre por ICP-OES, la temperatura de la segunda digestión fue identificada como el único factor significativo que afecta los resultados. No obstante, las pruebas de veracidad y precisión demostraron que este parámetro no compromete la exactitud del método, por lo que sigue siendo una opción válida y confiable para el análisis de muestras minerales.

Para el método volumétrico, se identificaron múltiples factores significativos, incluidos el volumen de agua antes de la titulación, la masa de la muestra, el volumen de ácido clorhídrico y varias interacciones entre factores. Esto sugiere que el método es más sensible a los cambios en las condiciones experimentales en comparación con los otros métodos evaluados. Sin embargo, los análisis de veracidad y precisión indicaron que, aunque hay más variables involucradas, el método sigue siendo

confiable si se controlan adecuadamente estos factores.

La evaluación de la homogeneidad de las muestras mediante análisis de varianza ANOVA, confirmo que los divisores utilizados para la preparación de las muestras son adecuados para asegurar la representatividad en los análisis de relaves, alimentación y concentrados.

La comparación entre el método de absorción atómica y el de ICP-OES mostró que ambos métodos son equivalentes y pueden ser intercambiables sin comprometer la exactitud, ya que no se identificó un sesgo significativo entre ellos. El análisis de regresión confirmó una relación lineal fuerte entre ambos métodos, con un error sistemático y proporcional despreciables.

Finalmente, el trabajo realizado demuestra que la validación y optimización de los métodos analíticos es esencial para garantizar la precisión y confiabilidad en la determinación de cobre en minerales. Los métodos evaluados son robustos y confiables si se controlan adecuadamente los factores significativos. La capacidad de comparar métodos sin sesgo permite que las operaciones mineras utilicen cualquiera de los métodos sin comprometer la calidad de los resultados. Además, este trabajo ha generado mejoras operativas y estratégicas importantes para la empresa.

Recomendaciones

Aunque los métodos de determinación de cobre por absorción atómica, ICP-OES y volumetría han mostrado robustez, se recomienda realizar una revisión periódica de los parámetros y condiciones de operación. Esto permitiría ajustar las variables críticas, como el volumen de reactivos y las condiciones del equipo, para mantener la precisión y exactitud de los resultados en el tiempo.

Dado que los factores como la masa de la muestra y el volumen de reactivos han sido significativos en varios métodos, es importante reforzar las buenas prácticas de laboratorio. Se recomienda estandarizar los procedimientos para minimizar la variabilidad causada por estos factores, asegurando así la reproducibilidad de los resultados.

Dado el impacto de la optimización del equipo y las variables operativas en los resultados, es crucial mantener al personal del laboratorio continuamente capacitado en el uso de los equipos y en las actualizaciones de los métodos analíticos. Esto garantizará que el personal esté siempre al día con las mejores prácticas y técnicas de medición.

A pesar de que los parámetros significativos no han afectado la veracidad y precisión de los métodos en las pruebas actuales, se recomienda realizar evaluaciones periódicas de ambos parámetros para asegurar que los resultados continúen alineándose con los valores de referencia a lo largo del tiempo.

Debido a las fluctuaciones en las condiciones operativas y la variabilidad de las muestras, se recomienda realizar un monitoreo constante y una revalidación periódica de los métodos para asegurar que continúen siendo robustos y adecuados para el tipo de análisis requerido.

Estas recomendaciones podrían ayudar a garantizar la precisión continua de los métodos implementados y mejorar la eficacia del laboratorio a largo plazo.

Referencias Bibliográficas

- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2014). *Fundamentos de química analítica (9a ed.)*. Cengage Learning.
- Van Loon, J. C., & Barefoot, R. R. (1988). *Analytical methods for geochemical exploration*. Academic Press.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (2000). *Principios de análisis instrumental (5ª ed.)*. McGraw-Hill.
- Hill, S. J. (Ed.). (2006). *Inductively coupled plasma spectrometry and its applications (2nd ed.)*. Blackwell Publishing.
- Morillas, P. P., & colaboradores. (2016). *Guía Eurachem: La adecuación al uso de los métodos analíticos – Una Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados (1a ed.)*. Eurachem. <https://www.eurachem.org>
- Instituto Nacional de Metrología de Colombia. (2023). *Validación de métodos en análisis químico cuantitativo*. Instituto Nacional de Metrología de Colombia. <https://inm.gov.co/web/wp-content/uploads/2022/12/Validacio%CC%81n-de-me%CC%81todos-qui%CC%81micos-cuantitativos.pdf>
- Rivera Orozco, C. A., & Rodríguez Báez, M. del R. (2010). *Uso de la ecuación de Horwitz en laboratorios de ensayo NMX-EC-17025-INMC-2006*. En Simposio de Metrología 2010 (pp. [número de páginas]). Centro Nacional de Metrología.
- Briozzo, G., Perego, M. del C., & Moirón, M. del C. (2007). *Comparación de dos métodos para la determinación de fosfatasa alcalina en suero*. Revista del Hospital Materno Infantil Ramón Sardá, 26(4), 148-153.
- Santana Porbén, S. (2013). *El problema de la comparación de métodos: El caso de los errores proporcionales e iguales*. Revista Cubana de Alimentación y Nutrición, 23(1), 179-192.

Nave, J., & Nave, F. (2023). *Técnicas estadísticas utilizadas en la comparación de métodos cuantitativos de medición*. Ciencia, Tecnología y Salud, 10(1), 53-75. <https://doi.org/10.36829/63CTS.v10i1.1490>

Instituto Nacional de Calidad (INACAL). (2017). *Norma Técnica Peruana NTP 122.005: Minerales no ferrosos. Método para determinar el contenido de cobre (1ra ed.)*. Dirección de Normalización.

ASTM International. (2021). *ASTM E2941-21: Standard practices for extraction of elements from ores and related metallurgical materials by acid digestion*. ASTM International.

ASTM International. (2017). *ASTM D4691-17: Standard practice for measuring elements in water by flame atomic absorption spectrometry*. ASTM International.

ASTM International. (2020). *ASTM D1976-20: Standard test method for elements in water by inductively-coupled plasma atomic emission spectroscopy*. ASTM International.

International Organization for Standardization. (2007). *Particulate materials—Sampling and sample splitting for the determination of particulate properties* (ISO Standard No. 14488:2007).

ASTM International. (2016). *ASTM E882-10: Standard Guide for Accountability and Quality Control in the Chemical Analysis Laboratory*. ASTM International.

International Organization for Standardization. (2007). *Copper sulfide concentrates — Determination of copper content — Titrimetric methods* (ISO Standard No. 10258:2018).

Instituto Nacional de Calidad (INACAL). (2019). DA-ACR-06D: *Directriz para la acreditación de laboratorios de ensayo y calibración*

Instituto Nacional de Calidad (INACAL). (2017). DA-ACR-20D: *Directriz para la validación de métodos de ensayo*.

Instituto Nacional de Tecnología, Normalización y Calidad Industrial (INTECO). (2020). INTE/ISO Guía 35: *Materiales de referencia - Guía para la caracterización y evaluación de la homogeneidad y la estabilidad*.

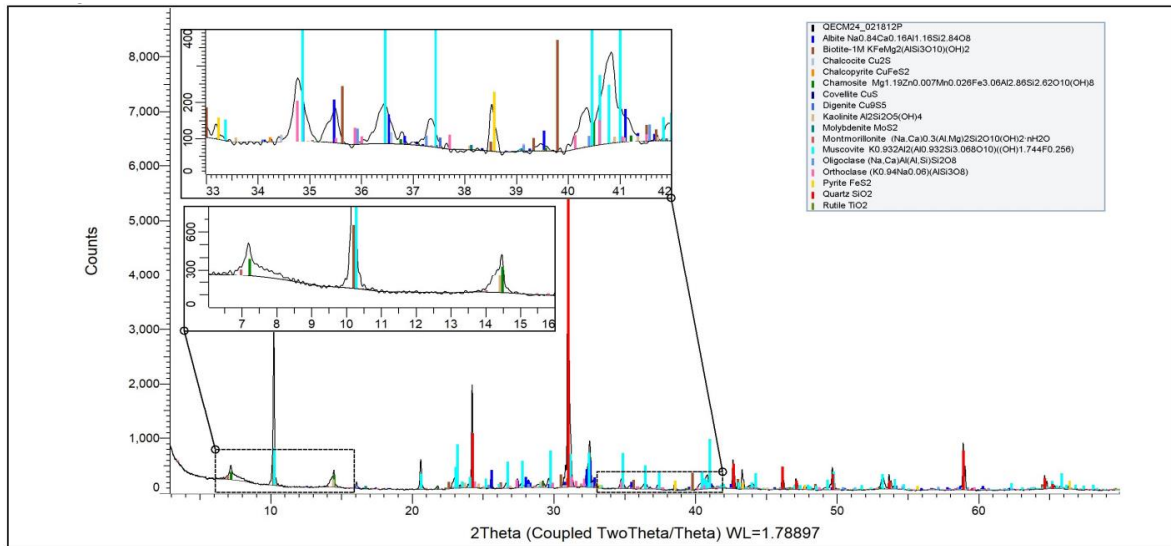
Anexos

Anexo 1: Difractograma del mineral que ingresa a la planta concentradora	1
Anexo 2: Límites de cuantificación	2
Anexo 3: Reportes y lecturas realizadas	6
Anexo 4: Referencias normativas	23
Anexo 5: Materiales de referencia	67

Anexo 1: Difractograma del mineral que ingresa a la planta concentradora:

Figura 1.1

Difactograma muestra de alimentación a la planta concentradora



Nota: Elaboración propia a partir de una muestra de alimentación que ingreso a laboratorio químico.

Anexo 2: Límites de detección y cuantificación

Figura 2.1

Límite de detección y cuantificación de cobre por absorción atómica

ESTIMACIÓN DEL LIMITE DE DETECCIÓN Y VERIFICACIÓN DEL LIMITE DE CUANTIFICACIÓN

EQUIPO 1: AAQ-AA-0001

RESULTADOS LDM					
n	Fecha / Turno	Masa (g)	Lectura	Analista	[C]
1	7/12/2023 A	0.4994	0.014	YBG	0.001
2	7/12/2023 B	0.4969	0.017	DCY	0.002
3	8/12/2023 A	0.5004	0.024	GAH	0.002
4	8/12/2023 B	0.5020	0.025	DCY	0.002
5	9/12/2023 A	0.5000	0.001	GAH	0.000
6	9/12/2023 B	0.5040	0.017	DCY	0.002
7	10/12/2023 A	0.5000	0.000	GAH	0.000
8	10/12/2023 B	0.5007	0.015	DCY	0.001
9	11/12/2023 A	0.5000	0.014	GAH	0.001
10	11/12/2023 B	0.5019	0.032	DCY	0.003

EQUIPO 2: AAQ-AA-0002

RESULTADOS LDM					
	LOTE	Masa (g)	Lectura	Analista	[C]
1	QECM23AN_01216	0.4980	0.029	EAD	0.003
2	QECM23AN_01218	0.5032	0.021	BVA	0.002
3	QECM23AN_01220	0.4992	0.031	RGV	0.003
4	QECM23AN_01222	0.4975	0.009	RGV	0.001
5	QECM23AN_01229	0.4976	0.014	EAD	0.001
6	QECM23AN_01234	0.4976	0.017	EAD	0.002
7	QECM23AN_01237	0.5002	0.032	EAD	0.003
8	QECM23AN_01241	0.5045	0.021	AIS	0.002
9	QECM23AN_01242	0.4978	0.035	AIS	0.004
10	QECM23AN_01245	0.5010	0.030	BSM	0.003

1. EVALUACIÓN ESTADÍSTICA:

EQUIPO 1
AAQ-AA-0001

EQUIPO 2
AAQ-AA-0002

Numero de Muestras (n):

10

10

Promedio (X):

0.0014

%

0.0024

%

Desviación estandar (s) :

0.0010

%

0.0010

%

2. LIMITE DE DETECCION (LOD):

LOD (3S):

0.0029

%

0.0029

%

3. LIMITE DE CUANTIFICACION (LCM):

LOC (10S):

0.010

%

0.009

%

A partir de los resultados observados, se establece como LDM el valor mas alto hallado entre los tres equipos y como LCM el valor de 0.010:

LOD (3S):

0.004

%

LOC (10S):

0.010

%

4. EVALUACION DE PRECISIÓN EN LA CONCENTRACIÓN ESTIMADA COMO LCM:

EQUIPO 1: AAQ-AA-0001

RESULTADOS LCM						
n	Fecha	Masa (g)	Lectura	Analista	[C]	
1		45299	0.5005	0.113	BVP	0.011
2		45299	0.5001	0.105	BVP	0.010
3		45299	0.4998	0.104	BVP	0.010
4		45299	0.5001	0.105	BVP	0.010
5		45299	0.5003	0.107	BVP	0.011
6		45299	0.5004	0.103	BVP	0.010
7		45299	0.4993	0.102	BVP	0.010
8		45299	0.4998	0.110	BVP	0.011
9		45299	0.4996	0.102	BVP	0.010
10		45299	0.5002	0.105	BVP	0.010

EQUIPO 2: AAQ-AA-0002

RESULTADOS LCM						
n	Fecha	Masa (g)	Lectura	Analista	[C]	
1		45280	0.5001	0.107	BSM	0.011
2		45280	0.4999	0.097	BSM	0.010
3		45280	0.5000	0.095	BSM	0.010
4		45280	0.5004	0.096	BSM	0.010
5		45280	0.5003	0.095	BSM	0.009
6		45280	0.5006	0.104	BSM	0.010
7		45280	0.4999	0.099	BSM	0.010
8		45280	0.4999	0.093	BSM	0.009
9		45280	0.5002	0.106	BSM	0.011
10		45280	0.5005	0.094	BSM	0.009

Nota: Elaboración propia a partir resultados obtenidos en laboratorio químico.

Figura 2.1 (continuación)

Evaluación de la precisión mediante el estadístico de HorRat:

	EQUIPO 1	EQUIPO 3
Desviación Estandar =	0.00048 %	0.00074 %
Promedio =	0.01030 %	0.00990 %
PRSD _R =	7.964	8.012
RSD _R = RSD _R = 2 ^(1 - 0.5 log C)	4.690	7.453
HorRat = HorRat = $\frac{RSD_R}{PRSD_R}$	1.698	1.075
Criterio de aceptación :	el rango aceptable de HorRat es menor a 2.0	

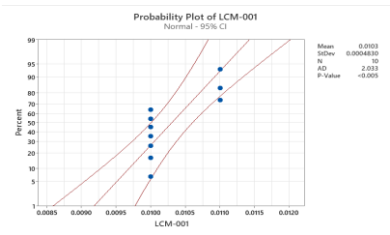
Conclusión: HorRat se encuentra dentro del rango aceptado por lo tanto la precisión es aceptable.

Evaluación de la veracidad mediante comparación de la medida de tendencia central vs un valor de referencia:

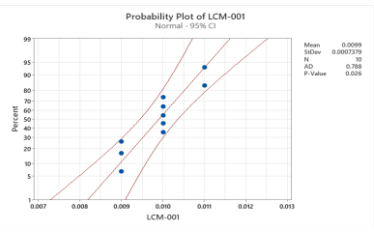
1. Normalidad de Datos

PRUEBA:	Anderson - Darling
Ho:	Los datos siguen una distribución normal
H1:	Los datos no siguen una distribución normal
Nivel de Significancia:	0.05
Criterio de aceptación:	p > 0.05

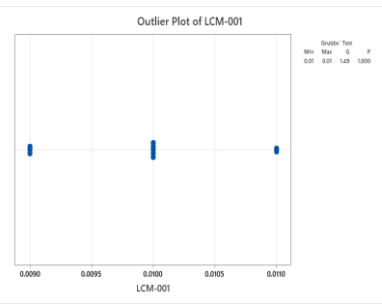
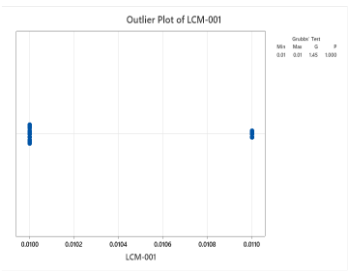
EQUIPO 1: AAQ-AA-0001



EQUIPO 2: AAQ-AA-0002



2. Evaluación de Datos Atípicos



3. Evaluación de Veracidad

Wilcoxon Signed Rank Test: Equipo 1

Method

η: median of Equipo 1

Descriptive Statistics

Sample	N	Median
Equipo 1	10	0.01

Test

Null hypothesis H₀: η = 0.01
Alternative hypothesis H₁: η ≠ 0.01

Sample	N for test	Wilcoxon Statistic	P-value
Equipo 1	10	6.00	0.181

Wilcoxon Signed Rank Test: Equipo 2

Method

η: median of Equipo 2

Descriptive Statistics

Sample	N	Median
Equipo 2	10	0.01

Test

Null hypothesis H₀: η = 0.01
Alternative hypothesis H₁: η ≠ 0.01

Sample	N for test	Wilcoxon Statistic	P-value
Equipo 2	10	6.00	0.787

ESTIMACIÓN DEL LIMITE DE DETECCIÓN Y VERIFICACIÓN DEL LIMITE DE CUANTIFICACIÓN

A partir de la estimación realizada se establece como límite de detección del metodo (LDM) 0.004 %

A partir de las pruebas de veracidad y precisión se demuestra que el método es exacto en el valor de 0.010 % . Por lo tanto el LCM se establece como 0.010 %

Figura 2.2

Límite de detección y cuantificación de cobre por ICP-OES

ESTIMACIÓN DEL LIMITE DE DETECCION Y VERIFICACIÓN DEL LIMITE DE CUANTIFICACIÓN											
EQUIPO 1: AAQ-ICP-0001						EQUIPO 1: AAQ-ICP-0001					
RESULTADOS LDM						RESULTADOS LCM					
n	Fecha / Turno	Masa (g)	Lectura	Analista	[C]		LOTE	Masa (g)	Lectura	Analista	[C]
1	04/09/2023	0.5016	0.215	EMC	0.002	1	13/09/2023	0.5002	0.942	PLC	0.009
2	07/09/2023	0.5012	0.054	MGC	0.001	2	13/09/2023	0.4996	0.959	PLC	0.010
3	07/09/2023	0.5022	0.077	EMC	0.001	3	13/09/2023	0.5000	0.972	PLC	0.010
4	08/09/2023	0.5012	0.058	MGC	0.001	4	13/09/2023	0.5012	1.054	PLC	0.011
5	09/09/2023	0.5002	0.276	EMC	0.003	5	13/09/2023	0.5009	1.073	PLC	0.011
6	09/09/2023	0.5022	0.064	BVA	0.001	6	13/09/2023	0.4991	0.981	PLC	0.010
7	10/09/2023	0.5025	0.402	EMC	0.004	7	13/09/2023	0.4996	1.059	PLC	0.011
8	14/09/2023	0.5003	0.225	EMC	0.002	8	13/09/2023	0.5002	1.068	PLC	0.011
9	28/09/2023	0.5013	0.228	MGC	0.002	9	13/09/2023	0.5011	0.893	PLC	0.009
10	10/09/2023	0.4971	0.053	BVA	0.001	10	13/09/2023	0.4992	0.885	PLC	0.009

1. EVALUACIÓN ESTADÍSTICA:

**EQUIPO 1
AAQ-AA-0001**

Numero de Muestras (n): 10

Promedio (X): 0.0018 %

Desviación estandar (s) : 0.0010 %

2. LÍMITE DE DETECCIÓN (LOD):

LOD (3S): 0.0030 %

3. LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN (LCM):

LOC (10S): 0.010 %

A partir de los resultados observados, se establece como LDM el valor mas alto hallado entre los tres equipos y como LCM el valor de 0.010:

LOD (3S): 0.004 %

LOC (10S): 0.010 %

4. EVALUACION DE PRECISIÓN EN LA CONCENTRACIÓN ESTIMADA COMO LCM:

Evaluación de la precisión mediante el estadístico de HorRat:

EQUIPO 1

Desviación Estandar = 0.00088 %

Promedio = 0.01010 %

$PRSD_R =$ 7.988

$RSD_R = RSD_R = 2^{(1 - 0.5 \log C)}$ 8.669

$HorRat = HorRat = \frac{RSD_R}{PRSD_R}$ 0.921

Criterio de aceptación : el rango aceptable de HorRat es menor a 2.0

Conclusión: HorRat se encuentra dentro del rango aceptado por la tanto la precisión es aceptable.

Evaluación de la veracidad mediante comparación de la medida de tendencia central vs un valor de referencia:

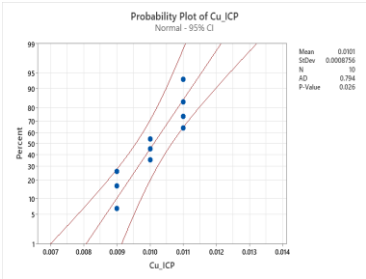
Nota: Elaboración propia a partir resultados obtenidos en laboratorio químico.

Figura 2.2 (continuación)

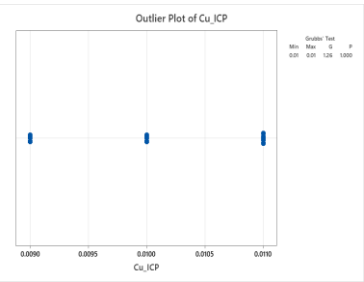
1. Normalidad de Datos

PRUEBA: Anderson - Darling
Ho: Los datos siguen una distribución normal
H1: Los datos no siguen una distribución normal
Nivel de Significancia: 0.05
Criterio de aceptación: $p > 0.05$

EQUIPO 1: AAQ-ICP-0001



2. Evaluación de Datos Atípicos



3. Evaluación de Veracidad

Wilcoxon Signed Rank Test: Equipo 1

Method

η : median of Cu_ICP

Descriptive Statistics

Sample	N	Median
Cu_ICP	10	0.010

Test

Null hypothesis H_0 : $\eta = 0.01$
Alternative hypothesis H_1 : $\eta \neq 0.01$

Sample	N for test	Wilcoxon Statistic	P-value
Equipo 1	10	16.00	0.800

ESTIMACIÓN DEL LIMITE DE DETECCION Y VERIFICACIÓN DEL LIMITE DE CUANTIFICACIÓN

A partir de la estimación realizada se establece como límite de detección del metodo (LDM) 0.004 %

A partir de las pruebas de veracidad y precisión se demuestra que el método es exacto en el valor de 0.010 % . Por lo tanto el LCM se establece como 0.010 %

Anexo 3: Hoja de reportes y trazabilidad asociada a las lecturas realizadas

Figura 3.1

Reporte de robustez valor mínimo y valor de referencia de cobre por absorción atómica:

OREAS 929

		HOJA DE TRABAJO CuT-FeT-AAS TURNO										VERSION 007			
Fecha de análisis:		7/10/2023		Preparado por:		-		NOTA: Hacer Cu Vol para concentraciones mayores a 5%							
Fecha muestras:		7/10/2023		Pesado por:		MGC									
Turno:		NOCHE		Digestado por:		RGV									
				Aclarado por:		EAD									
				Reportado por:		ECP									
EQUIPO		CODIGO INTERNO		SOLUCIONES DE CALIBRACION Y VERIFICACION Cu											
Balanza analítica		AAQ-BAL-0014/0015		Solución CAL.		CODIGO		Solución VERIF.		CODIGO		Solución VERIF.		CODIGO	
Hotblock:		AAQ-HP-0006/0007		1 ppm		Cu-251-1		0.2 ppm		Cu-259		7.5 ppm		-	
Bafía Marica:		AAQ-BM-0003		2 ppm		Cu-251-3		1.5 ppm		Cu-342		10 ppm		Cu-365	
Centrifuga:		AAQ-CENT-0003		6 ppm		Cu-251-6		2.5 ppm		Cu-206		20 ppm		-	
AAS		AAQ-AA-0001		12 ppm		Cu-251-12		5 ppm		Cu-237		40 ppm		Cu-66	
Dilutor:		AAQ-DI-0001													

Nota: Elaboración propia a partir resultados obtenidos en laboratorio químico.

Figura 3.2

Lecturas de robustez valor mínimo y valor de referencia de cobre por absorción atómica:

OREAS 929

Sequential by time report

9/20/2024 8:17 PM

SpectrAA

Página 1

Analista

Fecha de inicio10/7/2023 5:25 PM GMT: 10/7/2023 10:25 PM

Hoja de trabajoGEO- 07102023-robustez 929 -EAD

Comentario

MétodosCu,Cu,Cu,Cu,Cu,Cu,Cu,Cu,Cu,Cu

Nombre ordenadorAIMQVCPLABOS08

Nº de Serie:MY2305AB04

Método: Cu CuT 2%HCl * 327.4 nm (Llama)

Método: Cu CuT2%HCl * 324.8 (Llama)

Muestra ID	Concentración mg/L	Abs media			
CERO CAL	0.000	0.0000			
	Lecturas				
	0.0000	0.0001	-0.0002	10/7/2023	5:40:52 PM
PATRÓN 1	10.000	0.1164			
	Lecturas				
	0.1161	0.1158	0.1174	10/7/2023	5:41:06 PM
PATRÓN 2	20.000	0.2353			
	Lecturas				
	0.2344	0.2344	0.2373	10/7/2023	5:41:20 PM
PATRÓN 3	40.000	0.4545			
	Lecturas				
	0.4557	0.4528	0.4552	10/7/2023	5:41:40 PM
PATRÓN 4	60.000	0.6569			
	Lecturas				
	0.6552	0.6559	0.6596	10/7/2023	5:41:56 PM

Racional Nuevo - Calibración fijada1

Abs

Cu mg/L

*STD VERIF (0.2 ppm Cu)	29.877	0.3461			
	Lecturas				
	0.3433	0.3459	0.3491	10/7/2023	5:42:08 PM
Blanco de ensayo	<0.000U	-0.0002			
	Lecturas				
	0.0000	-0.0003	-0.0003	10/7/2023	5:42:56 PM
Blanco de proceso (cuarzo AAQ)	<0.000U	-0.0002			

Nota: Elaboración propia a partir resultados obtenidos en laboratorio químico.

Figura 3.2 (continuación)

Página 2

	Lecturas				
	0.0000	-0.0001	-0.0003	10/7/2023	5:43:08 PM
OREAS 929 EX1	19.234	0.2247			
	Lecturas				
	0.2242	0.2255	0.2245	10/7/2023	5:43:38 PM
OREAS 929 EX1	19.262	0.2250			
	Lecturas				
	0.2251	0.2253	0.2247	10/7/2023	5:43:50 PM
OREAS 929 EX5	19.705	0.2302			
	Lecturas				
	0.2292	0.2299	0.2315	10/7/2023	5:44:00 PM
OREAS 929 EX5	19.762	0.2308			
	Lecturas				
	0.2313	0.2306	0.2306	10/7/2023	5:44:18 PM
OREAS 929 EX8	19.201	0.2243			
	Lecturas				
	0.2247	0.2242	0.2241	10/7/2023	5:44:28 PM
OREAS 929 EX8	19.296	0.2254			
	Lecturas				
	0.2250	0.2255	0.2258	10/7/2023	5:44:38 PM
OREAS 929 EX9	19.401	0.2267			
	Lecturas				
	0.2271	0.2263	0.2265	10/7/2023	5:44:50 PM
OREAS 929 EX9	19.240	0.2248			
	Lecturas				
	0.2244	0.2246	0.2254	10/7/2023	5:45:02 PM
OREAS 929 EX10	19.619	0.2292			
	Lecturas				
	0.2300	0.2279	0.2296	10/7/2023	5:45:14 PM
OREAS 929 EX10	19.788	0.2311			
	Lecturas				
	0.2307	0.2310	0.2317	10/7/2023	5:45:26 PM
OREAS 929 EX11	19.773	0.2310			
	Lecturas				
	0.2316	0.2313	0.2300	10/7/2023	5:45:38 PM
OREAS 929 EX11	19.619	0.2292			
	Lecturas				
	0.2291	0.2314	0.2270	10/7/2023	5:45:50 PM
"STD VERIF (1.5 ppm Cu)	30.313	0.3510			
	Lecturas				
	0.3525	0.3505	0.3499	10/7/2023	5:46:18 PM
CERO CAL	0.000	0.0001			
	Lecturas				
	0.0001	0.0000	0.0002	10/7/2023	5:48:18 PM

Figura 3.2 (continuación)

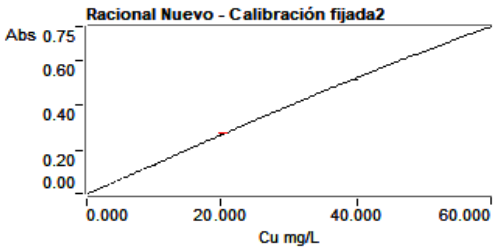
Página 3					
PATRÓN 1	10.000	0.1332			
	Lecturas				
	0.1326	0.1334	0.1335	10/7/2023	5:48:36 PM
PATRÓN 2	20.000	0.2683			
	Lecturas				
	0.2669	0.2697	0.2682	10/7/2023	5:48:48 PM
PATRÓN 3	40.000	0.5155			
	Lecturas				
	0.5193	0.5169	0.5103	10/7/2023	5:49:00 PM
PATRÓN 4	60.000	0.7509			
	Lecturas				
	0.7534	0.7495	0.7498	10/7/2023	5:49:12 PM
					
OREAS 929 EX2	20.123	0.2675			
	Lecturas				
	0.2676	0.2669	0.2680	10/7/2023	5:49:54 PM
OREAS 929 EX2	20.099	0.2672			
	Lecturas				
	0.2663	0.2691	0.2661	10/7/2023	5:50:04 PM
OREAS 929 EX3	20.055	0.2666			
	Lecturas				
	0.2654	0.2659	0.2686	10/7/2023	5:50:16 PM
OREAS 929 EX3	20.000	0.2659			
	Lecturas				
	0.2656	0.2661	0.2659	10/7/2023	5:50:26 PM
OREAS 929 EX4	19.420	0.2583			
	Lecturas				
	0.2567	0.2582	0.2600	10/7/2023	5:50:38 PM
OREAS 929 EX4	19.467	0.2589			
	Lecturas				
	0.2597	0.2598	0.2572	10/7/2023	5:50:50 PM
OREAS 929 EX6	20.264	0.2693			
	Lecturas				
	0.2680	0.2706	0.2695	10/7/2023	5:51:00 PM
OREAS 929 EX6	20.275	0.2695			
	Lecturas				

Figura 3.2 (continuación)

Sequential by time report		9/20/2024 8:17 PM Página 4			SpectrAA
	0.2678	0.2711	0.2695	10/7/2023	5:51:12 PM
OREAS 929 EX7	19.644	0.2612			
	Lecturas				
	0.2612	0.2606	0.2618	10/7/2023	5:51:24 PM
OREAS 929 EX7	19.719	0.2622			
	Lecturas				
	0.2623	0.2612	0.2631	10/7/2023	5:51:34 PM
OREAS 929 EX12	19.699	0.2619			
	Lecturas				
	0.2595	0.2648	0.2615	10/7/2023	5:51:50 PM
OREAS 929 EX12	19.476	0.2590			
	Lecturas				
	0.2586	0.2582	0.2603	10/7/2023	5:52:02 PM
"STD VERIF (10 ppm Cu)	29.816	0.3928			
	Lecturas				
	0.3914	0.3928	0.3942	10/7/2023	5:54:04 PM
"STD VERIF (2.5 ppm Cu)	29.796	0.3925			
	Lecturas				
	0.3897	0.3928	0.3951	10/7/2023	5:54:24 PM

Reporte de robustez valor máximo y valor de referencia de cobre por absorción atómica:

OREAS 929

HOJA DE TRABAJO CuT-FeT-AAS										TURNO		VERSION 007				
Fecha de análisis: 7/16/2023			Preparado por: -			NOTA: Hacer Cu Vol para concentraciones mayores a 5%										
Fecha muestras: 7/16/2023			Pesado por: MGC													
Turno: NOCHE			Digesto de por: RGV													
			Sectorado por: EAD													
			Reportado por: ECP													
EQUIPO		CONOSO INTERNO		SOLUCIONES DE CALIBRACION Y VERIFICACION Cu						MIR		Lote				
Balanza analítica		AAQ-BM-003-00015		Solucion CxL						CONOSO						
HotBlock:		AAQ-HP-0004/0007		Solucion YVER						CONOSO						
Bafio Maria:		AAQ-BM-0003		1 ppm						Cu-251-1 0.2 ppm		Cu-259 7.5 ppm -				
Centrifuga:		AAQ-CENT-0003		3 ppm						Cu-251-9 1.5 ppm		Cu-342 10 ppm Cu-385				
AAS		AAQ-AA-0002		6 ppm						Cu-251-6 2.5 ppm		Cu-206 20 ppm -				
Dilutor:		AAQ-DI-0001		12 ppm						Cu-251-12 5 ppm		Cu-237 40 ppm Cu-66				
N°	FOLDER	ID MUESTRA	CURVA DE CALIBRACION (Cu)	PESO REFERIDO (g)	PESO DE MUESTRA (g)	VOLUMEN DE AFORO (mL)	GLUCION Cobre	LECTURA Cobre (ppm)	GLUCION Plomo	LECTURA Plomo (ppm)	Cu (%)	PROMEDIO Cu (%)	Fe (%)	PROMEDIO Fe (%)	OBSERVACIONES	OBSERVACIONES
		STD VERIF (0.2 ppm Cu) (0.5 ppm Fe)	324.8 nm					30.022								(0.23ppm - 0.25 ppm Cu) (0.49ppm-0.53 ppm Fe)
1		Blanco de ensayo	324.8 nm		0.5000	500	1	0.000	1		0.000					±0.010% (Cu) ±0.02% (Fe)
2		Blanco de proceso (usarse AAQ)	324.8 nm	0.4950-0.5050		500	1		1							±0.010% (Cu) ±0.035% (Fe)
		STD VERIF (1.5 ppm Cu) (12 ppm Fe)	324.8 nm					5.030								(1.48ppm - 1.52ppm Cu) (11.90ppm-12.10ppm Fe)
3	N° 1	ORIAS 929 -1	324.8 nm	0.4950-0.5050	0.5001	500	1	20.154	1		2.015	2.017	0.00	0.00		
4	N° 1	ORIAS 929 -1 DUP	324.8 nm	0.4950-0.5050	0.5000	500	1	20.183	1		2.018		0.00	0.00		
5	N° 2	ORIAS 929 -2	324.8 nm 327.4 nm	0.4950-0.5050	0.5101	500	1	20.714	1		2.030	2.036	0.00	0.00		0.5101
6	N° 2	ORIAS 929 -2 DUP	324.8 nm 327.4 nm	0.4950-0.5050	0.5102	500	1	20.836	1		2.042		0.00	0.00		0.5102
7	N° 3	ORIAS 929 -3	324.8 nm 327.4 nm	0.4950-0.5050	0.5101	500	1	20.950	1		2.054	2.061	0.00	0.00		0.5101
8	N° 3	ORIAS 929 -3 DUP	324.8 nm 327.4 nm	0.4950-0.5050	0.5100	500	1	21.096	1		2.068		0.00	0.00		0.51
9	N° 4	ORIAS 929 -4	324.8 nm 327.4 nm	0.4950-0.5050	0.5001	500	1	20.349	1		2.034	2.052	0.00	0.00		
10	N° 4	ORIAS 929 -4 DUP	324.8 nm 327.4 nm	0.4950-0.5050	0.5000	500	1	20.691	1		2.069		0.00	0.00		
11	N° 5	ORIAS 929 -5	324.8 nm 327.4 nm	0.4950-0.5050	0.5101	500	1	20.778	1		2.037	2.042	0.00	0.00		0.5101
12	N° 5	ORIAS 929 -5 DUP	324.8 nm 327.4 nm	0.4950-0.5050	0.5098	500	1	20.872	1		2.047		0.00	0.00		0.5098
13	MIR 5G5	STD-AAQ-RLV-01	324.8 nm	0.4950-0.5050		500	1		1							
		STD VERIF (2.5 ppm Cu) (12 ppm Fe)	324.8 nm													(2.47ppm - 2.53ppm Cu) (11.90ppm-12.10ppm Fe)
		STD VERIF (10 ppm Cu) (20 ppm Fe)	327.4 nm													(9.90 ppm - 10.10 ppm Cu) (19.80ppm-20.10ppm Fe)
14	N° 6	ORIAS 929 -6	327.4 nm	0.4950-0.5050	0.5100	500	1	20.806	1		2.040	2.040	0.00	0.00		0.51
15	N° 6	ORIAS 929 -6 DUP	327.4 nm	0.4950-0.5050	0.5099	500	1	20.815	1		2.041		0.00	0.00		0.5099
16	N° 7	ORIAS 929 -7	327.4 nm	0.4950-0.5050	0.5001	500	1	20.403	1		2.040	2.030	0.00	0.00		
17	N° 7	ORIAS 929 -7 DUP	327.4 nm	0.4950-0.5050	0.5001	500	1	20.199	1		2.019		0.00			
18	N° 8	ORIAS 929 -8	327.4 nm	0.4950-0.5050	0.5001	500	1	20.267	1		2.026	2.030	0.00	0.00		
19	N° 8	ORIAS 929 -8 DUP	327.4 nm	0.4950-0.5050	0.4999	500	1	20.330	1		2.033		0.00			
20	N° 9	ORIAS 929 -9	327.4 nm	0.4950-0.5050	0.5001	500	1	20.287	1		2.028	2.037	0.00	0.00		
21	N° 9	ORIAS 929 -9 DUP	327.4 nm	0.4950-0.5050	0.5001	500	1	20.470	1		2.047		0.00			
22	MIR 5G5	STD-AAQ-CAB-01	327.4 nm	0.4950-0.5050		500	1		1							
		STD VERIF (10 ppm Cu) (20 ppm Fe)	327.4 nm			500										(9.90 ppm - 10.10 ppm Cu) (19.80ppm-20.10ppm Fe)
23	N° 10	ORIAS 929 -10	324.8 nm	0.4950-0.5050	0.5101	500	1	20.700	1		2.029	2.034	0.00	0.00		
24	N° 10	ORIAS 929 -10 DUP	324.8 nm	0.4950-0.5050	0.5100	500	1	20.593	1		2.019		0.00			
25	N° 11	ORIAS 929 -11	324.8 nm	0.4950-0.5050	0.5101	500	1	20.793	1		2.036	2.034	0.00	0.00		
26	N° 11	ORIAS 929 -11 DUP	324.8 nm	0.4950-0.5050	0.5099	500	1	20.707	1		2.030		0.00			
27	N° 12	ORIAS 929 -12	324.8 nm	0.2450-0.2550	0.5001	500	1	20.145	1		2.014	2.015	0.00	0.00		
28	N° 12	ORIAS 929 -12 DUP	324.8 nm	0.2450-0.2550	0.5001	500	1	20.170	1		2.017		0.00			
29			324.8 nm	0.2450-0.2550		500			1							
30			324.8 nm	0.2450-0.2550		500			1							

Nota: Elaboración propia a partir resultados obtenidos en laboratorio químico.

Figura 3.4

Lecturas de robustez valor máxima y valor de referencia de cobre por absorción atómica:

OREAS 929

Página 1

Analista
Fecha de inicio 10/7/2023 8:40 PM GMT: 10/8/2023 1:40 AM
Hoja de trabajo PRUEBAS ROBUSTEZ G-COK
Comentario
Métodos Cu,Cu,Cu,Cu,Fe,Mo,Mo
Nombre ordenador AMWQVCPLABOS20
N° de Serie: MY2210AB08

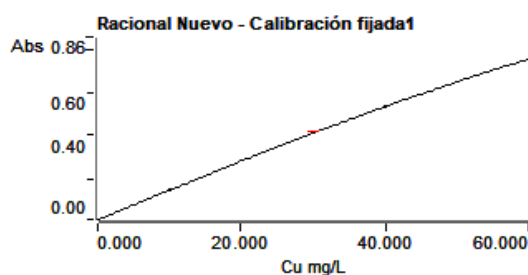
Método: Cu CU OX (Llama)

Método: Cu Cu CN (Llama)

Método: Cu Cu-2%HCl * 327.4 nm (Llama)

Método: Cu Cu-2%HCl * 324.8 DIL (Llama)

Muestra ID	Concentración mg/L	%RSD	Abs media		
CERO CAL	0.000	>100	0.0000		
	Lecturas				
	-0.0001	0.0002	-0.0001	10/7/2023	8:42:18 PM
PATRÓN 1	10.000	0.3	0.1395		
	Lecturas				
	0.1399	0.1391	0.1396	10/7/2023	8:42:30 PM
PATRÓN 2	20.000	0.1	0.2766		
	Lecturas				
	0.2769	0.2764	0.2765	10/7/2023	8:42:42 PM
PATRÓN 3	40.000	0.7	0.5278		
	Lecturas				
	0.5301	0.5239	0.5296	10/7/2023	8:42:54 PM
PATRÓN 4	60.000	0.3	0.7582		
	Lecturas				
	0.7565	0.7612	0.7569	10/7/2023	8:43:04 PM



STD VERF_0.2 ppm(0.5 ppm)	29.882	0.5	0.4051
---------------------------	--------	-----	--------

Nota: Elaboración propia a partir resultados obtenidos en laboratorio químico.

Figura 3.4 (continuación)

Sequential by time report

9/20/2024 8:10 PM

SpectrAA

Página 2

CuOx)(0.5 ppm Fe)(0.5 Mo)	Lecturas				
	0.4071	0.4047	0.4034	10/7/2023	8:43:18 PM
Blanco de Ensayo	<0.000U	53.8	-0.0003		
	Lecturas				
	-0.0002	-0.0005	-0.0002	10/7/2023	8:43:28 PM
STD VERIF_1.5 ppm (12 ppm Fe)(1.5 ppm Mo)	5.030	0.9	0.0702		
	Lecturas				
	0.0697	0.0709	0.0702	10/7/2023	8:43:38 PM
1	20.154	0.5	0.2775		
	Lecturas				
	0.2771	0.2762	0.2791	10/7/2023	8:43:52 PM
5	20.778	0.6	0.2858		
	Lecturas				
	0.2872	0.2863	0.2840	10/7/2023	8:44:14 PM
5	20.872	0.1	0.2871		
	Lecturas				
	0.2870	0.2868	0.2876	10/7/2023	8:44:24 PM
8	20.267	0.2	0.2790		
	Lecturas				
	0.2783	0.2797	0.2790	10/7/2023	8:44:36 PM
8	20.330	0.2	0.2799		
	Lecturas				
	0.2794	0.2805	0.2796	10/7/2023	8:44:46 PM
9	20.287	0.2	0.2793		
	Lecturas				
	0.2788	0.2792	0.2798	10/7/2023	8:44:56 PM
9	20.470	0.4	0.2817		
	Lecturas				
	0.2827	0.2818	0.2807	10/7/2023	8:45:06 PM
10	20.700	0.1	0.2848		
	Lecturas				
	0.2843	0.2851	0.2850	10/7/2023	8:45:18 PM
10	20.593	0.5	0.2834		
	Lecturas				
	0.2818	0.2840	0.2842	10/7/2023	8:45:28 PM
11	20.793	0.5	0.2860		
	Lecturas				
	0.2846	0.2877	0.2858	10/7/2023	8:45:38 PM
11	20.707	0.3	0.2849		
	Lecturas				
	0.2839	0.2853	0.2854	10/7/2023	8:45:50 PM
STD VERIF_1.5 ppm (12 ppm Fe)(1.5 ppm Mo)	29.704	0.3	0.4028		

Figura 3.4 (continuación)

Sequential by time report		9/20/2024 8:10 PM			SpectrAA	
		Página 3				
1	Lecturas					
	0.4014	0.4035	0.4034	10/7/2023	8:46:00 PM	
	20.183	0.1	0.2779			
	Lecturas					
	0.2775	0.2782	0.2779	10/7/2023	8:46:16 PM	
CERO CAL	0.000	>100	-0.0001			
	Lecturas					
	0.0001	-0.0001	-0.0004	10/7/2023	8:48:04 PM	
PATRÓN 1	10.000	0.7	0.1616			
	Lecturas					
	0.1607	0.1614	0.1628	10/7/2023	8:48:16 PM	
PATRÓN 2	20.000	0.3	0.3185			
	Lecturas					
	0.3195	0.3178	0.3183	10/7/2023	8:48:28 PM	
PATRÓN 3	40.000	0.7	0.6079			
	Lecturas					
	0.6035	0.6079	0.6124	10/7/2023	8:48:38 PM	
PATRÓN 4	60.000	0.3	0.8619			
	Lecturas					
	0.8606	0.8644	0.8607	10/7/2023	8:48:48 PM	
Racional Nuevo - Calibración fijada2 Abs 0.86 0.60 0.40 0.00 0.000 20.000 40.000 60.000 Cu mg/L						
STD VERIF_0.2 ppm(0.5 ppm CuOx)(0.5 ppm Fe)(0.5 Mo)	30.022	0.4	0.4689			
	Lecturas					
	0.4667	0.4697	0.4701	10/7/2023	8:49:06 PM	
Blanco de Ensayo	<0.000U	54.0	-0.0003			
	Lecturas					
	-0.0001	-0.0003	-0.0004	10/7/2023	8:49:16 PM	
STD VERIF_1.5 ppm (12 ppm Fe)(1.5 ppm Mo)	5.056	0.7	0.0817			
	Lecturas					
	0.0820	0.0821	0.0811	10/7/2023	8:49:48 PM	
2	20.714	0.4	0.3293			
	Lecturas					
	0.3284	0.3309	0.3285	10/7/2023	8:50:02 PM	
2	20.836	0.6	0.3312			

Figura 3.4 (continuación)

Sequential by time report		9/20/2024 8:10 PM			SpectrAA
		Página 4			
3	Lecturas				
	0.3330	0.3292	0.3313	10/7/2023	8:50:12 PM
	20.950	0.2	0.3329		
3	Lecturas				
	0.3337	0.3330	0.3320	10/7/2023	8:50:24 PM
	21.096	0.7	0.3351		
4	Lecturas				
	0.3346	0.3377	0.3331	10/7/2023	8:50:34 PM
	20.349	0.2	0.3237		
4	Lecturas				
	0.3240	0.3242	0.3228	10/7/2023	8:50:44 PM
	20.691	0.4	0.3289		
6	Lecturas				
	0.3302	0.3288	0.3277	10/7/2023	8:50:56 PM
	20.806	0.7	0.3307		
6	Lecturas				
	0.3282	0.3326	0.3312	10/7/2023	8:51:08 PM
	20.815	0.9	0.3308		
7	Lecturas				
	0.3328	0.3272	0.3324	10/7/2023	8:51:18 PM
	20.403	0.8	0.3245		
7	Lecturas				
	0.3258	0.3263	0.3214	10/7/2023	8:51:32 PM
	20.199	0.3	0.3214		
12	Lecturas				
	0.3221	0.3201	0.3219	10/7/2023	8:51:42 PM
	20.145	0.6	0.3205		
12	Lecturas				
	0.3187	0.3205	0.3224	10/7/2023	8:51:54 PM
	20.170	0.6	0.3209		
STD VERIF_1.5 ppm (12 ppm Fe)(1.5 ppm Mo)	Lecturas				
	0.3199	0.3199	0.3230	10/7/2023	8:52:06 PM
	29.915	0.1	0.4673		
	Lecturas				
	0.4667	0.4679	0.4673	10/7/2023	8:52:16 PM

Figura 3.5

Reporte de robustez valor mínimo y valor de referencia de cobre por volumetría:

STD-AAQ-CC-01

		HOJA DE TRABAJO CuVol				VERSION 007		
		TURNO						
Fecha de análisis:	8/10/2023	Preparado por:	-	MRI	Lote			
Fecha muestras:	8/10/2023	Pesado por:	JM	STD-AAQ-CC-01-7				
Turno	Día	Digestado por:	JM					
		Titulado por:	JM					
		Reportado por:	-					
EQUIPO	CODIGO INTERNO							
Balanza analítica	AAQ-BAL-0013							
Plancha:	AAQ-HP-0006							
Bureta:	AAQ-BUR-0002							
Unidad Dosificadora:	AAQ-UD-0002							
			FACTORIZACION TIOSULFATO [0.4950-0.5050]					
			Peso Cu elect (g) (0.10 -0.25g)	Gasto (mL)	Factor	Factor Promedio	Diferencia entre replicas (≤ 0.0010)	
			0.1625	32.455	0.50064	0.5004	0.0005	
			0.1254	25.050	0.50055			
			0.1285	25.690	0.50014			
N°	FOLDER	ID MUESTRA	PESO DE MUESTRA (g) 0.4950-0.5049	FACTOR (0.4950 a 0.5050)	Volumen de Tiosulfato (mL)	CuVol (%)	PROMEDIO Cu%	OBSERVACIONES
1		Blanco de ensayo	0.500	0.5004	0.000	0.00		
2	N° 1	STD-AAQ-CC-01-1	0.4957	0.5004	30.13	30.42	30.40	
3	N° 1	STD-AAQ-CC-01-1 DUP	0.4960	0.5004	30.115	30.38		
4	N° 2	STD-AAQ-CC-01-2	0.4953	0.5004	30.15	30.45		
5	N° 2	STD-AAQ-CC-01-2 DUP	0.4968	0.5004	30.2	30.42		
6	N° 3	STD-AAQ-CC-01-3	0.5030	0.5004	30.56	30.40	30.40	
7	N° 3	STD-AAQ-CC-01-3 DUP	0.5011	0.5004	30.44	30.40		
8	N° 4	STD-AAQ-CC-01-4	0.4967	0.5004	30.17	30.40		
9	N° 4	STD-AAQ-CC-01-4 DUP	0.4969	0.5004	30.2	30.42		
10	N° 5	STD-AAQ-CC-01-5	0.5006	0.5004	30.42	30.41	30.40	
11	N° 5	STD-AAQ-CC-01-5 DUP	0.5020	0.5004	30.49	30.40		
12	N° 6	STD-AAQ-CC-01-6	0.4978	0.5004	30.23	30.39		
13	N° 6	STD-AAQ-CC-01-6 DUP	0.4981	0.5004	30.26	30.40		
14	N° 7	STD-AAQ-CC-01-7	0.4979	0.5004	30.22	30.37	30.39	
15	N° 7	STD-AAQ-CC-01-7 DUP	0.4982	0.5004	30.26	30.40		
16	N° 8	STD-AAQ-CC-01-8	0.5033	0.5004	30.55	30.38		
17	N° 8	STD-AAQ-CC-01-8 DUP	0.5016	0.5004	30.47	30.40		
18	N° 9	STD-AAQ-CC-01-9	0.5021	0.5004	30.5	30.40	30.40	
19	N° 9	STD-AAQ-CC-01-9 DUP	0.5025	0.5004	30.53	30.41		
20	N° 10	STD-AAQ-CC-01-10	0.5032	0.5004	30.57	30.40		
21	N° 10	STD-AAQ-CC-01-10 DUP	0.5019	0.5004	30.49	30.40		
22	N° 11	STD-AAQ-CC-01-11	0.5040	0.5004	30.63	30.41	30.41	
23	N° 11	STD-AAQ-CC-01-11 DUP	0.5043	0.5004	30.65	30.40		
24	N° 12	STD-AAQ-CC-01-12	0.4966	0.5004	30.17	30.40		
25	N° 12	STD-AAQ-CC-01-12 DUP	0.4962	0.5004	30.14	30.40		
Observaciones:								
Fecha de revisión:								

Nota: Elaboración propia a partir resultados obtenidos en laboratorio químico.

Figura 3.6

Reporte de robustez valor máximo y valor de referencia de cobre por volumetría:

STD-AAQ-CC-01

AngloAmerican		HOJA DE TRABAJO CuVol TURNO				VERSION 007		
Fecha de análisis:	08/10/23	Preparado por:	-	Mili	Lote			
Fecha muestras:	8/10/2023	Pesado por:	WQT	STD-AAQ-CC-01 -7				
Turno	NOCHE	Digestado por:	AIS					
		Titulado por:	WQT					
		Reportado por:	-					
EQUIPO	CODIGO INTERNO			FACTORIZACION TIOSULFATO (0.4950-0.5050)				
Balanza analítica	AAQ-BAL-0013			Peso Cu elect (g) (0.10 -0.25g)	Gasto (mL)	Factor	Factor Promedio	
Plancha:	AAQ-HP-0006			0.1578	31.550	0.50011	0.5002	
Bureta:	AAQ-BUR-0002			0.1912	38.205	0.50041		
Unidad Dosificadora:	AAQ-UD-0002			0.1200	23.990	0.50016		
				Diferencia entre replicas (± 0.0010)				
				0.0003				
N°	FOLDER	ID MUESTRA	PESO DE MUESTRA (g) 0.4950-0.5048	FACTOR (0.4950 a 0.5050)	Volumen de Tiosulfato (mL)	CuVol (%)	PROMEDIO Cu%	OBSERVACIONES
1		Blanco de ensayo	0.5000	0.5002	0.000	0.00		
2	N° 1	STD-AAQ-CC-01 -1	0.4900	0.5002	29.845	30.47	30.46	
3	N° 1	STD-AAQ-CC-01 -1 DUP	0.4901	0.5002	29.845	30.46		
4	N° 2	STD-AAQ-CC-01 -2	0.4902	0.5002	29.79	30.40	30.40	
5	N° 2	STD-AAQ-CC-01 -2 DUP	0.4901	0.5002	29.795	30.41		
6	N° 3	STD-AAQ-CC-01 -3	0.5000	0.5002	30.365	30.38	30.37	
7	N° 3	STD-AAQ-CC-01 -3 DUP	0.5003	0.5002	30.375	30.37		
8	N° 4	STD-AAQ-CC-01 -4	0.4901	0.5002	29.835	30.45	30.44	
9	N° 4	STD-AAQ-CC-01 -4 DUP	0.4902	0.5002	29.825	30.43		
10	N° 5	STD-AAQ-CC-01 -5	0.5001	0.5002	30.38	30.39	30.39	
11	N° 5	STD-AAQ-CC-01 -5 DUP	0.5000	0.5002	30.38	30.39		
12	N° 6	STD-AAQ-CC-01 -6	0.4902	0.5002	29.815	30.42	30.42	
13	N° 6	STD-AAQ-CC-01 -6 DUP	0.4900	0.5002	29.795	30.42		
14	N° 7	STD-AAQ-CC-01 -7	0.4900	0.5002	29.82	30.44	30.44	
15	N° 7	STD-AAQ-CC-01 -7 DUP	0.4902	0.5002	29.83	30.44		
16	N° 8	STD-AAQ-CC-01 -8	0.5001	0.5002	30.425	30.43	30.43	
17	N° 8	STD-AAQ-CC-01 -8 DUP	0.5000	0.5002	30.41	30.42		
18	N° 9	STD-AAQ-CC-01 -9	0.5001	0.5002	30.415	30.42	30.42	
19	N° 9	STD-AAQ-CC-01 -9 DUP	0.5003	0.5002	30.42	30.42		
20	N° 10	STD-AAQ-CC-01 -10	0.5001	0.5002	30.39	30.40	30.39	
21	N° 10	STD-AAQ-CC-01 -10 DUP	0.5002	0.5002	30.385	30.39		
22	N° 11	STD-AAQ-CC-01 -11	0.5001	0.5002	30.385	30.40	30.40	
23	N° 11	STD-AAQ-CC-01 -11 DUP	0.5002	0.5002	30.39	30.39		
24	N° 12	STD-AAQ-CC-01 -12	0.4900	0.5002	29.77	30.39	30.39	
25	N° 12	STD-AAQ-CC-01 -12 DUP	0.4900	0.5002	29.77	30.39		
Observaciones:								
Fecha de revisión:								

Nota: Elaboración propia a partir resultados obtenidos en laboratorio químico.

Figura 3.7

Reporte de robustez de cobre por ICP-OES (CuR): STD-AAQ-GEO-04

			HOJA DE TRABAJO ICP																			
Fecha de análisis:		30/09/2023	Preparado por:		EMC														MRI		LOTE	
Fecha muestra(s):		30/09/2023	Pesado por:		EMC																	
Turno:		NOCHE	Digitado por:		EMC																	
			Entrenado por:		BVA																	
			Reportado por:																			
EQUIPO		CODIGO INTERNO																				
Balanza analítica		AAQ-BAL-001/0017																				
Hidrógeno:		AAQ-HB-0005																				
Centrifuga:		AAQ-CENT-0005																				
ICP-OES		AAQ-ICP-OES																				

Figura 3.8

Lecturas de robustez de cobre por ICP-OES: STD-AAQ-GEO-04

Test Report				 Agilent Technologies				
Summary								
Worksheet Name	ROBUSTEZ-TN EMC.esws	Generated Date/Time (local)	9/29/2023 2:12:05 PM					
Instrument Name	MY2214CP01	Generated Date/Time (GMT)	9/29/2023 7:12:05 PM					
Software Version	7.5.4.11997	Workstation Name	AIWQVCPLABOS16					
Firmware Version	5444	Report Generated By	ANGLO*capaza					
File Path	C:\Users\capaza\OneDrive - Anglo American\Desktop\CURVAS CAL\ROBUSTEZ-TN EMC.esws							
Notes								
Configuration								
Sample Introduction	Agilent SPS 4	Drift Correction Argon Lines	True					
AVS67 Enabled	True	Peak Lines Used	C 193.027, Ar 565.070, Ar 645.918, Ar 675.283, Ar 699.217, Ar 704.096					
AVS4 Enabled	False	QC Enabled	True					
IsoMist Enabled	False	IEC Enabled	True					
Oxygen Injection On	False	Custom Replicates Enabled	False					
Element								
Element	Wavelength (nm)	Label	Type	Internal Standard	Background Correction	Pixels	Calibration Fit	Condition Set
Mo	202.032	Mo (202.032 nm)	Analyte	Sc (361.383 nm)	Off-Peak Left+Right	2	Linear Through Blank	1
Sc	361.383	Sc (361.383 nm)	Internal Standard		Off-Peak Left+Right	2	Linear Weighted	1
Cu	324.754	Cu (324.754 nm)	Analyte	Sc (361.383 nm)	Off-Peak Left+Right	2	Linear Through Blank	1
Fe	302.107	Fe (302.107 nm)	Analyte	Sc (361.383 nm)	Off-Peak Left+Right	2	Linear Through Blank	1
S	180.669	S (180.669 nm)	Analyte	Sc (361.383 nm)	Off-Peak Left+Right	2	Linear Through Blank	1
Ag	328.068	Ag (328.068 nm)	Analyte	Sc (255.235 nm)	Off-Peak Left+Right	2	Linear Weighted	2
Sc	255.235	Sc (255.235 nm)	Internal Standard		Fitted	2	Linear Weighted	2
As	188.980	As (188.980 nm)	Analyte	Sc (255.235 nm)	Off-Peak Left	2	Linear Weighted	2

Nota: Elaboración propia a partir resultados obtenidos en laboratorio químico.

Figura 3.8 (continuación)

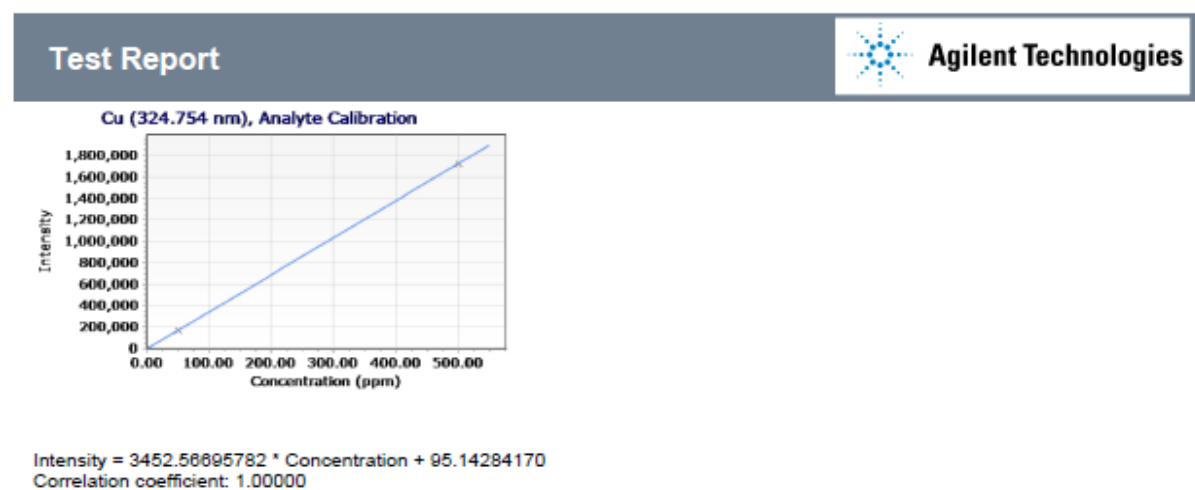
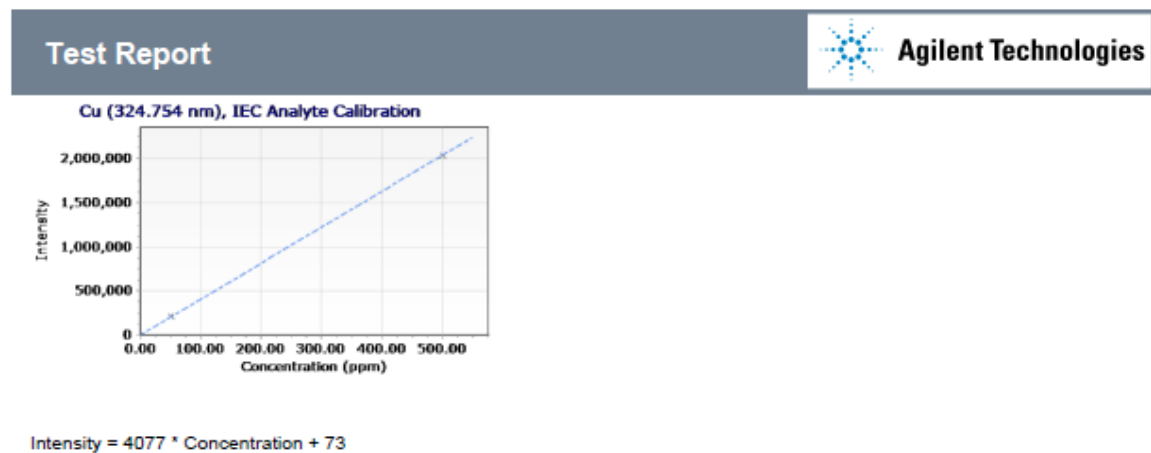
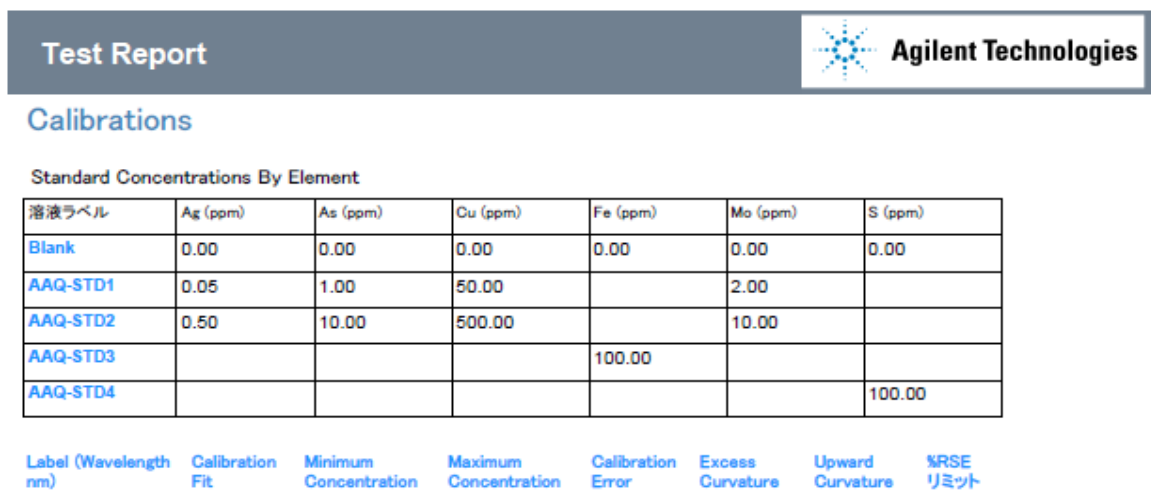


Figura 3.8 (continuación)

Results

溶液ラベル	Ag (328.068 nm)	As (188.980 nm)	Cu (324.754 nm)	Fe (302.107 nm)	Mo (202.032 nm)	S (180.669 nm)	Se (255.235 nm)
IEC Blank	0.0000 (ppm)	0.0000 (ppm)	0.0000 (ppm)	0.0000 (ppm)	0.0000 (ppm)	0.0000 (ppm)	1.0000 (Ratio)
AAQ-STD1	0.0500 (ppm)	1.0000 (ppm)	50.0000 (ppm)		2.0000 (ppm)		1.0330 (Ratio)
AAQ-STD2	0.5000 (ppm)	10.0000 (ppm)	500.0000 (ppm)		10.0000 (ppm)		1.0300 (Ratio)
AAQ-STD3				100.0000 (ppm)			1.0170 (Ratio)
AAQ-STD4						100.0000 (ppm)	1.0180 (Ratio)
As 50							0.9884 (Ratio)
Cu 1000							0.9895 (Ratio)
Fe 10000							0.9424 (Ratio)
Mo 500							1.0230 (Ratio)
Blank	0.0000 (ppm)	0.0000 (ppm)	0.0000 (ppm)	0.0000 (ppm)	0.0000 (ppm)	0.0000 (ppm)	1.0000 (Ratio)
AAQ-STD1	0.0500 (ppm)	1.0000 (ppm)	50.0000 (ppm)		2.0000 (ppm)		1.0020 (Ratio)
AAQ-STD2	0.5000 (ppm)	10.0000 (ppm)	500.0000 (ppm)		10.0000 (ppm)		1.0310 (Ratio)
AAQ-STD3				100.0000 (ppm)			1.0250 (Ratio)
AAQ-STD4						100.0000 (ppm)	1.0440 (Ratio)
RINSE	-0.0003 (ppm)	-0.0015 (ppm)	0.0166 (ppm)	-0.4187 (ppm)	0.0006 (ppm)	0.0059 (ppm)	0.9988 (Ratio)
ICB	0.0008 (ppm)	-0.0012 (ppm)	0.0236 (ppm)	-0.1542 (ppm)	0.0060 (ppm)	-0.0075 (ppm)	1.0090 (Ratio)
ICV	0.3040 (ppm)	5.9320 (ppm)	31.2100 (ppm)	60.6500 (ppm)	6.0970 (ppm)	30.5000 (ppm)	1.0240 (Ratio)
LLOQ	0.0319 (ppm)	0.6013 (ppm)	3.1750 (ppm)	5.8020 (ppm)	0.6214 (ppm)	3.0840 (ppm)	1.0330 (Ratio)

Figura 3.8 (continuación)

Test Report						 Agilent Technologies	
溶液ラベル	Ag (328.068 nm)	As (188.980 nm)	Cu (324.754 nm)	Fe (302.107 nm)	Mo (202.032 nm)	S (180.669 nm)	Sc (255.235 nm)
STD-AAQ-GEO-04	0.0307 (ppm)	0.0105 (ppm)	101.5000 (ppm)	378.3000 (ppm)	0.4482 (ppm)	149.7000 (ppm)	0.9510 (Ratio)
STD GEO 02	0.0216 (ppm)	0.0150 (ppm)	37.9400 (ppm)	376.1000 (ppm)	2.2620 (ppm)	40.5300 (ppm)	1.0080 (Ratio)
STD-AAQ-GEO-04	0.0272 (ppm)	0.0128 (ppm)	98.1500 (ppm)	358.8000 (ppm)	0.4087 (ppm)	146.5000 (ppm)	1.0410 (Ratio)
STD-AAQ-GEO-04	0.0285 (ppm)	0.0162 (ppm)	96.9100 (ppm)	356.5000 (ppm)	0.4163 (ppm)	143.9000 (ppm)	1.0210 (Ratio)
STD-AAQ-GEO-04	0.0313 (ppm)	0.0178 (ppm)	107.1000 (ppm)	407.9000 (ppm)	0.4704 (ppm)	161.7000 (ppm)	0.9843 (Ratio)
STD-AAQ-GEO-04	0.0327 (ppm)	0.0159 (ppm)	109.2000 (ppm)	412.0000 (ppm)	0.4584 (ppm)	164.4000 (ppm)	0.9649 (Ratio)
STD-AAQ-GEO-04	0.0296 (ppm)	0.0088 (ppm)	100.7000 (ppm)	385.5000 (ppm)	0.4269 (ppm)	151.4000 (ppm)	0.9886 (Ratio)
STD-AAQ-GEO-04	0.0309 (ppm)	0.0099 (ppm)	99.7800 (ppm)	376.5000 (ppm)	0.4582 (ppm)	150.2000 (ppm)	1.0140 (Ratio)
RINSE	0.0007 (ppm)	0.0042 (ppm)	0.0470 (ppm)	0.0493 (ppm)	0.0018 (ppm)	0.0543 (ppm)	0.9889 (Ratio)
CCV	0.3108 (ppm)	6.0900 (ppm)	31.6800 (ppm)	62.3900 (ppm)	6.3120 (ppm)	32.2500 (ppm)	0.9976 (Ratio)
CCB	-0.0002 (ppm)	-0.0031 (ppm)	0.0376 (ppm)	-0.0445 (ppm)	0.0059 (ppm)	0.0236 (ppm)	0.9910 (Ratio)
STD-AAQ-GEO-04	0.0308 (ppm)	0.0090 (ppm)	105.0000 (ppm)	393.9000 (ppm)	0.4582 (ppm)	159.5000 (ppm)	0.9844 (Ratio)
STD-AAQ-GEO-04	0.0297 (ppm)	0.0155 (ppm)	104.6000 (ppm)	386.8000 (ppm)	0.4410 (ppm)	158.2000 (ppm)	0.9805 (Ratio)
STD GEO 04	0.0308 (ppm)	0.0058 (ppm)	99.6100 (ppm)	388.3000 (ppm)	0.4357 (ppm)	152.9000 (ppm)	1.0030 (Ratio)
RINSE	0.0004 (ppm)	0.0089 (ppm)	0.0431 (ppm)	0.0365 (ppm)	0.0059 (ppm)	0.0572 (ppm)	1.0140 (Ratio)
CCV	0.3110 (ppm)	6.1190 (ppm)	31.6100 (ppm)	62.4800 (ppm)	6.2930 (ppm)	32.1600 (ppm)	1.0280 (Ratio)
CCB	0.0005 (ppm)	0.0048 (ppm)	0.0187 (ppm)	-0.4367 (ppm)	0.0031 (ppm)	0.0209 (ppm)	1.0160 (Ratio)

Anexo 4: Referencias normativas y materiales de referencia

NTP-ISO/IEC 17025 :2017: Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración

7.2.1 Selección, verificación y validación de métodos

7.2.1.1 El laboratorio debe usar métodos y procedimientos apropiados para todas las actividades de laboratorio y, cuando sea apropiado, para la evaluación de la incertidumbre de medición, así como también las técnicas estadísticas para el análisis de datos.

NOTA El término "método", como se usa en este documento, se puede considerar como sinónimo del término "procedimiento de medición", tal como se define en la Guía ISO/IEC 99.

7.2.1.2 Todos los métodos, procedimientos y documentación de soporte, tales como instrucciones, normas, manuales y datos de referencia pertinentes a las actividades de laboratorio se deben mantener actualizadas y fácilmente disponibles para el personal.

7.2.1.3 El laboratorio debe asegurarse de que utiliza la última versión vigente de un método, a menos que no sea apropiado o posible. Cuando sea necesario, la aplicación del método se debe complementar con detalles adicionales para asegurar su aplicación de forma coherente.

NOTA Las normas nacionales, regionales o internacionales u otras especificaciones reconocidas que contengan información suficiente y concisa acerca de cómo realizar las actividades de laboratorio no necesitan ser complementadas o reescritas como procedimientos internos si están redactadas de manera que puedan utilizarse por el personal operativo del laboratorio. Puede ser necesario proporcionar documentación adicional para los pasos opcionales en el método, o detalles adicionales.

7.2.1.4 Cuando el cliente no especifica el método a utilizar, el laboratorio debe seleccionar un método apropiado e informar al cliente acerca del método elegido. Se recomiendan los métodos publicados en normas internacionales, regionales o nacionales o por organizaciones técnicas reconocidas, o en textos o revistas científicas pertinentes, o como lo especifique el fabricante del equipo. También se pueden utilizar métodos desarrollados por el laboratorio o modificados del método se debe complementar con detalles adicionales para asegurar su aplicación de forma coherente.

7.2.1.5 El laboratorio debe verificar que puede llevar a cabo apropiadamente los métodos antes de utilizarlos, asegurando que se pueda lograr el desempeño requerido. Se deben conservar registros de la verificación. Si el método es modificado por el organismo que lo publicó, la verificación se debe repetir, en la extensión necesaria.

7.2.1.6 Cuando se requiere desarrollar un método, debe ser una actividad planificada y se debe asignar a personal competente provisto con recursos adecuados. A medida que se desarrolla el método, se deben llevar a cabo revisiones periódicas para confirmar que se siguen satisfaciendo las necesidades del cliente. Cualquier modificación al plan de desarrollo debe estar aprobada y autorizada.

7.2.1.7 Las desviaciones a los métodos para todas las actividades de laboratorio solamente deben suceder si la desviación ha sido documentada, justificada técnicamente, autorizada y aceptada por el cliente.

NOTA La aceptación de las desviaciones por parte del cliente se puede acordar previamente en el contrato.

7.2.2 Validación de los métodos

7.2.2.1 El laboratorio debe validar los métodos no normalizados, los métodos desarrollados por el laboratorio y los métodos normalizados utilizados fuera de su alcance previsto o modificados de otra forma. La validación debe ser tan amplia como

sea necesaria para satisfacer las necesidades de la aplicación o del campo de aplicación dados.

NOTA 1 La validación puede incluir procedimientos para muestreo, manipulación y transporte de los ítems de ensayo o calibración.

NOTA 2 Las técnicas utilizadas para la validación del método pueden ser una de las siguientes o una combinación de ellas:

- a) La calibración o evaluación del sesgo y precisión utilizando patrones de referencia o materiales de referencia;
- b) Una evaluación sistemática de los factores que influyen en el resultado;
- c) La robustez del método de ensayo a través de la variación de parámetros controlados, tales como la temperatura de la incubadora, el volumen suministrado;
- d) La comparación de los resultados obtenidos con otros métodos validados;
- e) Las comparaciones interlaboratorio;
- f) La evaluación de la incertidumbre de medición de los resultados basada en la comprensión de los principios teóricos de los métodos y en la experiencia práctica del desempeño del método de muestreo o ensayo.

7.2.2.2 Cuando se hacen cambios a un método validado, se debe determinar la influencia de estos cambios, y cuando se encuentre que éstos afectan la validación inicial, se debe realizar una nueva validación del método.

7.2.2.3 Las características de desempeño de los métodos validados tal como fueron evaluadas para su uso previsto, deben ser pertinentes para las necesidades del cliente y deben ser coherentes con los requisitos especificados.

NOTA Las características de desempeño pueden incluir, pero no se limitan a, el rango de medición, la exactitud, la incertidumbre de medición de los resultados, el límite de detección, el límite de cuantificación, la selectividad del método, la linealidad, la repetibilidad o la reproducibilidad, la robustez ante influencias externas o la sensibilidad cruzada frente a las interferencias provenientes de la matriz de la muestra o del objeto de

ensayo y el sesgo.

7.2.2.4 El laboratorio debe conservar los siguientes registros de validación:

- a) El procedimiento de validación utilizado;
- b) La especificación de los requisitos;
- c) La determinación de las características de desempeño del método;
- d) Los resultados obtenidos;
- e) Una declaración de la validez del método, detallando su aptitud para el uso previsto.

7.7 Aseguramiento de la validez de los resultados

7.7.1 El laboratorio debe contar con un procedimiento para hacer el seguimiento de la validez de los resultados. Los datos resultantes se deben registrar de manera que las tendencias sean detectables y cuando sea posible, se deben aplicar técnicas estadísticas para la revisión de los resultados. Este seguimiento se debe planificar y revisar y debe incluir, cuando sea apropiado, pero sin limitarse a:

- a) Uso de materiales de referencia o materiales de control de calidad;
- b) Uso de instrumentos alternativos que han sido calibrados para obtener resultados trazables;
- c) Comprobaciones funcionales del equipamiento de ensayo y de medición;
- d) Uso de patrones de verificación o patrones de trabajo con gráficos de control, cuando sea aplicable;
- e) Comprobaciones intermedias en los equipos de medición;
- f) Repetición del ensayo o calibración utilizando los mismos métodos o métodos diferentes;
- g) Reensayo o recalibración de los ítems conservados;
- h) Correlación de resultados para diferentes características de un ítem;
- i) Revisión de los resultados informados;
- j) Comparaciones intralaboratorio;
- k) Ensayos de muestras ciegas.

7.7.2 El laboratorio debe hacer seguimiento de su desempeño mediante comparación con los resultados de otros laboratorios, cuando estén disponibles y sean apropiados. Este seguimiento se debe planificar y revisar y debe incluir, pero no limitarse a, una o ambas de las siguientes:

- a) Participación en ensayos de aptitud;

NOTA La Norma INTE/ISO/IEC 17043 contiene información adicional sobre los ensayos de aptitud y los proveedores de ensayos de aptitud. Se consideran competentes los proveedores de ensayos de aptitud que cumplen los requisitos de la Norma INTE/ISO/IEC 17043.

- b) Participación en comparaciones interlaboratorio diferentes de ensayos de aptitud.

7.7.3 Los datos de las actividades de seguimiento se deben analizar, utilizar para controlar y, cuando sea aplicable, mejorar las actividades del laboratorio. Si se detecta que los resultados de los análisis de datos de las actividades de seguimiento están fuera de los criterios predefinidos, se deben tomar las acciones apropiadas para evitar que se informen resultados incorrectos.

ASTM E882: Guía estándar para la responsabilidad y el control de calidad en el laboratorio de análisis químicos

El control de calidad de los métodos analíticos proporciona la información necesaria para garantizar que los procedimientos, el equipo y el personal funcionan con los niveles de precisión y exactitud requeridos por el uso previsto de los datos.

1.1. Características generales

Se ha comprobado que los siguientes factores son útiles para maximizar la eficacia y minimizar el coste de los procedimientos de control de calidad:

Implicar al máximo a los operadores o analistas que realizan realmente el trabajo.

Utilizar los procedimientos estadísticos más sencillos y directos que proporcionen el grado de control necesario. Esto significa que son preferibles los procedimientos gráficos o aritméticos simplificados.

Realice las mediciones de control de calidad lo antes posible en el proceso de medición. De este modo se evita malgastar el esfuerzo analítico si el método no está inicialmente bajo control. Sin embargo, cuando se realiza una serie prolongada de mediciones, también es necesario verificar que el método permanece en control durante toda la ejecución.

Proporcione límites de actuación específicos y describa exactamente lo que debe hacerse cuando se superen estos límites.

Para cada método (para cada tipo de muestra), elija un material de control que se sepa que es estable, homogéneo y que tenga valores medidos dentro del intervalo de interés. Cualquier falta de homogeneidad en la muestra de control aumentará la varianza de los resultados. Cualquier aumento de la variabilidad que no esté relacionado con el proceso de medición reducirá la sensibilidad del procedimiento de control de calidad para detectar cambios en el proceso de medición. Siempre que sea posible, el material de control debe ser similar a las muestras que se van a analizar. Obtenga una cantidad tan grande de material de control como pueda prepararse en un estado homogéneo, ya que

se requiere un esfuerzo considerable para preparar un nuevo control. Prepare siempre un nuevo material de control mucho antes de agotar el antiguo, de modo que el nuevo suministro esté listo cuando se necesite. En situaciones en las que no pueda obtenerse material de control satisfactorio, el método del material de control puede sustituirse por técnicas alternativas (como, por ejemplo, la repetición de la prueba por un analista experimentado).

Dar al analista instrucciones específicas sobre su respuesta ante una situación de descontrol. La supervisión puede decidir que, si el analista puede corregir el problema para que los resultados de la muestra de control vuelvan a estar dentro de los límites, el proceso puede continuar sin contacto inmediato con el supervisor. En otras situaciones, puede ser necesario que el supervisor se involucre en cada incidente fuera de control. En cualquiera de los casos, debe registrarse el ajuste del proceso para explicar cada cambio en la medición de control.

Prever una revisión periódica en profundidad por parte de la supervisión y la dirección de la eficacia general del sistema de control de calidad del laboratorio. La experiencia operativa puede indicar que deben añadirse o eliminarse métodos del programa, que debe aumentarse o reducirse la frecuencia de muestras de control específicas, o que una estrategia diferente podría ser más adecuada para el control de un método específico. El intervalo de dichas revisiones deberá determinarse en función de la uniformidad de los procesos que generan las muestras. Cualquier cambio previsto u observado en el carácter de las muestras que se analizan debe iniciar al menos una revisión superficial de los procedimientos de control de los métodos que se aplican a esas muestras.

1.2. Estrategias de control de calidad en el laboratorio

Los métodos de gráficos de control son adecuados para los programas de control de calidad en el laboratorio. La elección de la estrategia de control depende de las circunstancias: el tipo de instrumento o procedimiento de laboratorio, el número de

muestras y la frecuencia de los análisis, y el grado de control requerido. Son apropiados los siguientes:

El método $\bar{X} - R$ chart es el más utilizado. La muestra de control se ejecuta dos o más veces durante la corrida o lote. La media se representa en el gráfico $\bar{X}$ y el valor absoluto de la diferencia entre los valores alto y bajo, el intervalo, se representa en el gráfico R. Si la media se sitúa entre los límites de control superior e inferior y el intervalo es inferior al límite de control superior, se considera que el proceso está controlado. Si la media se sitúa entre los límites de control superior e inferior y el intervalo es inferior al límite de control superior, se considera que el proceso está controlado.

El método de la carta $\bar{X}$ (a menudo denominado carta de control para individuos) es útil para mediciones que se realizan de forma frecuente o continua. Es apropiado para métodos o instrumentos cuyo modo habitual de fallo produce cambios relativamente grandes en los resultados y el coste de una determinación impide realizar análisis repetidos de muestras de control. Su principal característica es que responde rápidamente a cambios repentinos relativamente grandes en el proceso analítico, pero no es tan sensible a los cambios pequeños como el método $\bar{X} - y$ R - chart. Cada vez que se analiza el material de control, su valor se traza en el gráfico. Si el punto se sitúa entre los límites de control superior e inferior, se considera que el proceso analítico está controlado.

La combinación de los dos métodos anteriores constituye una estrategia útil. Se realiza un número fijo de pasadas de muestras de control durante un periodo en el que se están analizando muestras (dicho periodo podría ser, por ejemplo, un turno o un día en un proceso de análisis continuo). Cada valor individual se traza en el gráfico a medida que se completa la medición. Su valor medio y su rango se trazan en los gráficos $\bar{X}$ y R. El esfuerzo adicional de preparar y mantener ambos tipos de gráficos de control puede estar justificado en situaciones en las que los ensayos erróneos causarían grandes pérdidas económicas.

La comparación con materiales de referencia certificados (MRC) es con frecuencia

la única estrategia que puede emplearse para métodos analíticos utilizados con poca frecuencia o para tipos de muestras no rutinarios. Si se ensaya con las muestras un CRM (del National Institute of Standards and Technology o de otro productor de CRM) de composición similar a la de las muestras, la comparación del valor medido con el valor asignado del CRM proporciona una medida de confianza en los ensayos de las muestras. A falta de un CRM, puede utilizarse cualquier material analizado previamente. En todos los casos, es importante conservar una porción lo más grande posible de dicho material y tabular los resultados, el método utilizado, la fecha y el analista. Los materiales y datos así obtenidos pueden tener un uso estadístico o gráfico de control importante en el futuro.

ASTM E2941: Extracción de elementos de minerales y materiales metalúrgicos relacionados por digestión ácida

Estas prácticas cubren la digestión de mineral y materiales metalúrgicos relacionados, tales como suelos, desechos de roca y relaves, para su posterior determinación mediante las técnicas analíticas como son la espectrometría de absorción atómica (AAS), espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).

La cuantificación real de elementos en soluciones digeridas se puede lograr siguiendo los diversos métodos de prueba según otras normas ASTM apropiadas para los elementos de interés en la solución.

El límite de detección y el rango lineal para cada elemento dependen de la técnica de absorción atómica, espectrometría de masas o espectrometría de emisión empleada y se pueden encontrar en el manual que acompaña al instrumento utilizado o en el método estándar ASTM para el análisis de las soluciones. Considere el factor de dilución en los cálculos de contenido debido a la digestión y dilución de muestras sólidas.

El grado de extracción de elementos de los minerales y materiales metalúrgicos relacionados mediante estas prácticas depende de las características físicas y mineralógicas de la muestra preparada y de la práctica de digestión utilizada.

1.1. Digestión total de cuatro ácidos

La muestra se pesa en un vaso de precipitados de fluoropolímero, se añaden cuatro ácidos y las muestras se digieren hasta sequedad en una placa caliente en una campana de humos. Los residuos se vuelven a disolver en HCl, se transfieren a tubos y se diluyen cuantitativamente.

Esta práctica proporciona una muestra adecuada para el análisis por AAS, ICP-OES, o ICPMS.

1.2. Importancia y uso

Este método de digestión es aplicable a muestras sólidas pulverizadas para la

determinación de metales totales por AAS o ICP-OES. Los analitos que caen por debajo del límite de detección establecido del ICP-OES pueden determinarse fácilmente por ICP-MS tras una pre dilución de la solución.

Las prácticas de digestión alternativas son más apropiadas para la determinación de silicio, arsénico, antimonio y selenio, debido a las pérdidas de volátiles durante la fumigación ácida.

1.3. Interferencias

No se han observado interferencias en la digestión de minerales y materiales metalúrgicos relacionados mediante la digestión total con cuatro ácidos.

1.4. Procedimiento

Pesar 0,5 g +/- 0,01 g de muestra en un vaso de precipitados de fluoropolímero de 250 ml.

En una campana extractora, dispense los ácidos en el siguiente orden: 10 mL de agua, 10 mL de HNO₃, 10 mL de HClO₄, 5 mL de HF.

Remueva para mezclar los ácidos y coloque los vasos en la placa caliente y cúbralos con vidrios de reloj de fluoropolímero durante 30 minutos.

Enjuague los vidrios de reloj con agua en el vaso de precipitados y sáquelos. Continúe con la digestión hasta que se seque. Durante el proceso, se desprenderán vapores blancos densos de la mezcla. Observe atentamente las muestras a medida que se reducen en volumen. Si los vasos de precipitados se dejan sin supervisión después del secado, se derretirán.

Retire los vasos de la placa calefactora y déjelos enfriar.

Agregue 10 ml de agua y luego 10 ml de HCl. Advertencia: Se debe dispensar agua antes de agregar HCl, ya que podría producirse una explosión o podría salpicar ácido (violentamente) debido a una reacción exotérmica con el agua.

Devuelva los vasos a la placa calefactora y caliéntelos sin tapar durante unos 5 minutos, solo para volver a disolver el residuo.

Mientras aún esté caliente, transfiera la muestra a un tubo de polietileno de 50 ml etiquetado. Enfríe a temperatura ambiente y agregue 0,5 ml de solución de ácido d-tartárico (10 % m/V) y lleve a un volumen final de 50 ml con agua. Cierre bien la tapa y agite para mezclar.

Deje que las muestras se asienten durante la noche o, si es necesario realizar un análisis de inmediato, centrifugue una alícuota.

Pipetear 1,00 mL y diluir hasta 10 mL con HCl (1 + 4).

Agite los tubos diluidos para mezclarlos bien.

Aplicar la dilución 1000 veces al análisis de la solución.

ASTM E4691: Medición de elementos en el agua mediante espectrofotometría de absorción atómica de llama

Esta práctica cubre las consideraciones generales para la determinación cuantitativa de elementos en agua y aguas residuales mediante espectrofotometría de absorción atómica de llama. La espectrofotometría de absorción atómica de llama es sencilla, rápida y aplicable a un gran número de elementos presentes en el agua potable, las aguas superficiales y los residuos domésticos e industriales. Mientras que algunas aguas pueden analizarse directamente, otras requieren un tratamiento previo.

Los límites de detección, la sensibilidad y los rangos óptimos de los elementos variarán con las distintas marcas y modelos de espectrómetros de absorción atómica satisfactorios. Los rangos reales de concentración medibles por aspiración directa se dan en el método de prueba específico para cada elemento de interés. En la mayoría de los casos, el intervalo de concentración puede reducirse utilizando atomización electrotérmica y, a la inversa, ampliarse utilizando una longitud de onda menos sensible o girando el cabezal del quemador. Los límites de detección por aspiración directa también pueden ampliarse mediante la concentración de la muestra, técnicas de extracción con disolventes, o ambas.

Debido a las diferencias entre las distintas marcas y modelos de instrumentos satisfactorios, no se pueden proporcionar instrucciones de funcionamiento detalladas. En su lugar, el analista debe seguir las instrucciones proporcionadas por el fabricante de un instrumento concreto.

1.1. Resumen

En la espectrofotometría de absorción atómica de llama, se aspira una solución estándar o de muestra como una niebla fina en una llama donde se convierte en un vapor atómico que consiste en átomos en estado fundamental. La llama proporciona energía a los átomos en estado fundamental, lo que les permite absorber la radiación electromagnética de una serie de longitudes de onda muy estrechas y claramente

definidas. La luz (de una lámpara de cátodo hueco u otra fuente) que consiste en la radiación monocromática característica generada por la excitación del elemento de interés pasa a través de la llama. La luz del haz de la fuente es aislada por el monocromador y medida por el fotodetector. La cantidad de luz absorbida por el analito se cuantifica comparando la luz transmitida a través de la llama durante la nebulización de una concentración conocida del analito con la luz transmitida durante la nebulización de una solución que no contiene ninguna concentración medible del analito.

Un espectrofotómetro de absorción atómica puede tener un sistema de haz simple o doble. Las ventajas de un sistema de haz simple son que la lámpara utilizada como fuente de luz puede funcionar con corrientes mucho más bajas que las utilizadas en un sistema de haz doble, minimizando así el problema del ensanchamiento de línea. Esto proporciona una mayor sensibilidad y una vida útil más prolongada de la lámpara. La desventaja de los instrumentos de haz simple es que se requiere un tiempo de calentamiento más largo y no hay forma de corregir los cambios en la intensidad de la fuente de luz sin poner a cero continuamente el instrumento entre mediciones.

La cantidad de luz absorbida por la llama es proporcional a la concentración del elemento en solución. La relación entre absorción y concentración se expresa mediante la ley de Beer:

$$I = I_0 10^{-abc}$$

Donde:

I = potencia radiante transmitida,

I₀ = potencia radiante incidente,

a = absortividad,

b = longitud de la trayectoria de muestra, y

c = concentración de especies absorbentes en la trayectoria del haz de luz, mg/L.

El espectrofotómetro de absorción atómica se calibra con soluciones estándar que contienen concentraciones conocidas del elemento de interés. Se construye una curva de

calibración para cada analito a partir de la cual se determina la concentración en la muestra desconocida.

1.2. Muestras y procedimientos de muestreo

Para la determinación de trazas de metales, la contaminación y la pérdida son de suma importancia. El polvo en el entorno del laboratorio, las impurezas en los reactivos y las impurezas en los aparatos de laboratorio con los que la muestra entra en contacto son todas fuentes de contaminación potencial. Los contenedores pueden introducir errores en la medición de trazas de metales al aportar contaminantes a través de la lixiviación o la desorción superficial o al reducir las concentraciones a través de la adsorción.

Tenga cuidado de recoger una muestra representativa en un recipiente limpio de vidrio, polietileno de alta densidad, polipropileno o fluorocarbono TFE. No se deben utilizar recipientes que tengan tapas con revestimiento de metal o fibra.

Debe ser suficiente para permitir la determinación. En general, utilice alícuotas de muestra en mililitros para el análisis. Sin embargo, cuando se requiere procesar la muestra o realizar múltiples análisis, o ambos, pueden ser necesarios volúmenes de muestra mayores.

En la mayoría de los casos, las muestras se conservan agregando HNO_3 a un pH inferior a 2. Sin embargo, ciertos metales pueden requerir un tipo de conservación diferente. El analista debe consultar el método específico para obtener orientación. Si solo se deben determinar elementos disueltos, filtre la muestra a través de un filtro de membrana de $0,45\ \mu\text{m}$ (8.8) antes de agregar ácido. Filtre y conserve la muestra lo antes posible, preferiblemente en el momento de la recolección.

1.3. Calibración y estandarización

1.3.1. Optimización del instrumento

Corriente de la lámpara: la corriente de funcionamiento de la lámpara de descarga sin electrodos o de cátodo hueco es un parámetro fundamental en la optimización de las mediciones de absorción atómica. El uso de corrientes excesivamente altas acorta la vida

útil de la lámpara. También puede provocar una reducción de la sensibilidad. El uso de corrientes demasiado bajas puede provocar inestabilidad de la lámpara, un caudal insuficiente de energía a través del sistema óptico del instrumento y un aumento del ruido de la señal debido a la mayor ganancia eléctrica aplicada al fotodetector. Consulte las pautas del fabricante para obtener recomendaciones.

Ancho de banda espectral: la selección del ancho de banda óptimo depende del espectro del elemento particular que se está determinando. Consulte las pautas del fabricante para obtener recomendaciones.

Longitud de onda: configure la longitud de onda del espectrofotómetro para cada analito de interés siguiendo las pautas de operación del fabricante para lograr la sensibilidad deseada. Después de que el instrumento haya tenido el tiempo adecuado para calentarse con la llama encendida, verifique la longitud de onda y reajústela si es necesario.

Altura y alineación del quemador: la posición del haz de luz a través de la llama y la altura del quemador se optimizan según las pautas del fabricante.

Velocidad de nebulización: optimice la velocidad a la que la muestra se introduce en el nebulizador y la cámara de pulverización. Si se utiliza un nebulizador de perlas de vidrio ajustable, ajústelo de acuerdo con las instrucciones del fabricante. Para optimizar el nebulizador, aspire una solución de un elemento (como el cobre) que sea insensible a los cambios en las condiciones de la llama y ajuste la velocidad de nebulización hasta obtener una máxima absorbancia. El nebulizador puede obstruirse fácilmente si hay partículas en las muestras. Los síntomas de esto son una disminución de la sensibilidad o un aumento drástico del ruido, o ambos, especialmente notorios en niveles de concentración más altos. Para desatascar el nebulizador, suele ser suficiente una limpieza a fondo con un alambre de diámetro pequeño.

1.3.2. Estándares de calibración

Prepare todas las diluciones de las soluciones madre para los estándares de calibración en el momento del análisis. Algunos estándares de bajo nivel pueden ser

estables. Es responsabilidad del analista determinar la estabilidad del estándar para sus propios requisitos analíticos específicos.

Utilice pipetas con límites de sesgo y precisión verificados. Utilice al menos tres soluciones de calibración y un estándar cero para generar una curva de calibración adecuada. La concentración estándar más baja debe ser menor o igual a las concentraciones de muestra previstas. La concentración estándar más alta debe estar en la parte superior del rango lineal del análisis. Utilice un estándar de concentración más alta si se dibuja una curva de calibración o se utiliza una corrección de curvatura. Sin embargo, no utilice un estándar que arroje un valor de absorbancia mayor que 1,0. La solución restante debe estar aproximadamente a mitad de camino entre el límite superior e inferior de los análisis de muestra. Los estándares de calibración deben incluir las concentraciones de muestra previstas. En algunos análisis se recomienda la adición de modificadores de matriz. El analista debe consultar el método de prueba específico para obtener esta información.

Curva de calibración: aspire una alícuota de cada estándar de calibración por turno, en orden de concentración creciente. Ponga a cero el instrumento mientras aspira el estándar de calibración. Registre la absorbancia o concentración medida. Construya curvas de calibración para cada uno de los elementos de interés. Verifique un estándar de calibración después de un máximo de diez muestras y la curva de calibración completa al final de los análisis. Los valores en cada nivel de concentración deben coincidir dentro de tres veces la desviación estándar (3 s) de los valores en la curva original. Si los resultados de la verificación de calibración no se ajustan a estas pautas, recalibre el instrumento y vuelva a analizar todas las muestras analizadas desde la última calibración.

1.4. Análisis de muestra

Optimice el instrumento cada día o para cada parámetro, o ambos, de acuerdo con las instrucciones del fabricante.

Prepare todos los estándares para cada elemento de interés de acuerdo con las

instrucciones contenidas en el método de prueba específico.

Si la absorbancia de una muestra dada excede el rango de trabajo del sistema, diluya la muestra con una cantidad apropiada de estándar cero y vuelva a analizar.

Después de cada diez muestras y al final de los análisis, verifique al menos un estándar de calibración. Analice las muestras de control de calidad, las muestras divididas y las muestras enriquecidas según lo indiquen los procedimientos de control de calidad del laboratorio.

Si se requieren adiciones estándar, utilice cuatro alícuotas iguales de muestra. Diluya la primera alícuota a un volumen conocido con agua o estándar cero. Agregue diferentes cantidades conocidas del elemento de prueba a cada una de las alícuotas segunda, tercera y cuarta antes de que se diluyan al mismo volumen con agua, de modo que las soluciones finales contengan diferentes adiciones del analito. Mantenga la concentración de ácido y modificadores de matriz, si se agregan, aproximadamente al mismo nivel para las cuatro soluciones. El volumen de las cuatro soluciones finales debe ser idéntico. Determine la absorbancia de cada solución y prepare un gráfico que muestre la absorbancia versus la concentración. Escale el eje vertical en absorbancia y el eje horizontal en concentraciones de las adiciones conocidas. Escale la abscisa a la izquierda de la ordenada de la misma manera que la derecha de la ordenada. Grafique las absorbancias de las cuatro soluciones en el gráfico y extrapole la línea resultante a la absorbancia cero. La intersección con la abscisa a la izquierda de la ordenada es la concentración de la incógnita. Para validar el método de adiciones estándar, tenga en cuenta las siguientes limitaciones:

El gráfico de absorbancia de la muestra y los estándares deberá ser lineal en todo el rango de concentración en cuestión.

1.5. Cálculos

Para cada analito de interés, construya un gráfico de la absorbancia medida versus la concentración estándar. Analice muestras y estándares de volúmenes idénticos donde

se hayan realizado modificadores de matriz u otras adiciones de reactivos.

Se puede utilizar un sistema de integración para construir automáticamente una curva y proporcionar una lectura directa de la concentración del analito de interés. En tales casos, realice una verificación de sensibilidad utilizando una solución estándar de un elemento como calcio o cobre. Registre y represente gráficamente la sensibilidad dentro de ciertos límites para garantizar el rendimiento del instrumento.

ASTM D1976: Método de prueba normalizado de los elementos presentes en el agua mediante espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente

Este método de ensayo es útil para determinar las concentraciones de elementos en muchas aguas naturales y residuales. Permite la determinación simultánea de hasta 29 elementos. Se puede lograr un análisis de alta sensibilidad y un mayor rango dinámico para algunos elementos que son difíciles de determinar mediante otras técnicas, como la absorción atómica de llama.

El método de prueba es útil para el análisis multielemental de metales y no metales en el agua potable producida en pozos domésticos y comerciales para su uso en análisis de referencia y seguimiento durante las actividades de exploración, fracturación hidráulica, producción, cierre y recuperación relacionadas con las operaciones de petróleo y gas.

1.1. Significancia y uso

Este método de prueba es útil para la determinación de concentraciones de elementos en muchas aguas naturales y residuales. Tiene la capacidad de determinar simultáneamente hasta 29 elementos. Se puede lograr un análisis de alta sensibilidad y un rango dinámico más amplio para algunos elementos que son difíciles de determinar mediante otras técnicas, como la absorción atómica de llama.

El método de prueba es útil para el análisis de múltiples elementos de agua potable de pozos domésticos y comerciales para la detección de metales y no metales para su uso en análisis de referencia y monitoreo durante actividades de exploración, fracturación hidráulica, producción, cierre y recuperación relacionadas con operaciones de petróleo y gas.

1.2. Interferencias

Existen varios tipos de efectos de interferencia que pueden contribuir a imprecisiones en la determinación de oligoelementos. Estas interferencias pueden resumirse de la siguiente manera:

Las interferencias espectrales se pueden clasificar como (1) superposición de una línea espectral de otro elemento; (2) superposición no resuelta de espectros de bandas moleculares; (3) contribución de fondo de fenómenos continuos o de recombinación; y (4) contribución de fondo de luz dispersa de la emisión lineal de elementos de alta concentración.

Las interferencias físicas se consideran generalmente como efectos asociados con los procesos de nebulización y transporte de muestras. Propiedades como el cambio en la viscosidad y la tensión superficial pueden causar imprecisiones significativas, especialmente en muestras que pueden contener altos niveles de sólidos disueltos o concentraciones de ácido, o ambos. El uso de una bomba peristáltica puede reducir estas interferencias. Si estos tipos de interferencias están operativas, deben reducirse mediante la dilución de estas muestras o utilizando técnicas de adición estándar, o ambas.

La acumulación de sal en la punta del nebulizador es otro problema que puede ocurrir debido a la gran cantidad de sólidos disueltos. Esta acumulación de sal afecta el caudal del aerosol, lo que puede provocar una deriva instrumental. Para controlar este problema, humedezca el argón antes de la nebulización, utilice un limpiador de puntas o diluya la muestra.

Las interferencias químicas se caracterizan por la formación de compuestos moleculares, efectos de ionización y efectos de vaporización de solutos. Normalmente, estos efectos no son pronunciados con la técnica de plasma acoplado inductivamente (ICP); sin embargo, si se observan, se pueden minimizar mediante una selección cuidadosa de las condiciones de operación (potencia incidente, posición de observación del plasma, etc.), mediante el tamponamiento de la muestra, mediante la combinación de matrices y mediante procedimientos de adición de estándares. Estos tipos de interferencias pueden depender en gran medida del tipo de matriz y del analito específico.

1.3. Muestreo

Recolecte las muestras de acuerdo con las Prácticas D1066 o las Prácticas D3370

según corresponda.

Conserve las muestras agregando inmediatamente ácido nítrico para ajustar el pH a 2 en el momento de la recolección. Normalmente, se requieren 2 mL de HNO₃ por L de muestra. Si solo se van a determinar elementos disueltos, filtre la muestra a través de un filtro de membrana de 0,45 µm antes de la acidificación. El tiempo de retención de la muestra se puede calcular de acuerdo con la Práctica D4841.

1.4. Calibración y estandarización

Calibre el instrumento en un rango de concentración adecuado para los elementos elegidos atomizando el blanco de calibración y las soluciones estándar mixtas y registrando sus concentraciones e intensidades de señal. Se pueden utilizar estándares de calibración de múltiples puntos, y es responsabilidad del usuario garantizar la validez del método de prueba. Independientemente del procedimiento de calibración utilizado, se requiere un control de calidad (CC) adecuado para verificar la curva de calibración en el rango de concentración previsto antes de proceder al análisis de la muestra. Se recomienda que el blanco de calibración y los estándares coincidan en la matriz con la misma concentración de ácido contenida en las muestras.

1.5. Procedimiento

Al determinar los elementos recuperables totales para una calibración de dos puntos, elija un volumen de una muestra bien mezclada y conservada en ácido que sea apropiado para el nivel esperado de elementos. Transfiera la muestra a un vaso de precipitados (use tetrafluoroetileno o equivalente para el análisis de sílice) y agregue 2 ml de HNO₃ (1 + 1) y 10 ml de HCl (1 + 1) y caliente en un baño de vapor o placa caliente hasta que el volumen se haya reducido a cerca de 25 ml, asegurándose de que la muestra no hierva. Enfríe la muestra y si es necesario filtre o deje que el material insoluble se asiente para evitar obstrucciones en el nebulizador. Ajuste al volumen de la muestra original.

Al determinar los elementos totales (digestión dura), elija un volumen de muestra

bien mezclada y conservada en ácido que sea apropiado para el nivel esperado de elementos.

Transfiera la muestra a un vaso de precipitados (use tetrafluoroetileno o equivalente para el análisis de sílice). Agregue 3 ml de HNO_3 (gravedad específica 1,42). Coloque el vaso de precipitados en una placa calefactora y evapore con cuidado hasta que esté casi seco, asegurándose de que la muestra no hierva y de que ninguna zona del fondo del vaso de precipitados se seque. Enfríe el vaso de precipitados y agregue 5 ml de HNO_3 (gravedad específica 1,42). Cubra el vaso de precipitados con un vidrio de reloj (use tetrafluoroetileno o equivalente para el análisis de sílice) y regréselo a la placa calefactora.

Aumente la temperatura de la placa calefactora para que se produzca un reflujo suave. Continúe calentando y agregue ácido adicional según sea necesario hasta que se complete la digestión (generalmente se indica cuando el digestato es de color claro o no cambia de apariencia con el reflujo continuo). Nuevamente, evapore hasta casi secarlo y enfríe el vaso de precipitados. Agregue 10 ml de HCl (1 + 1) y 15 ml de agua por cada 100 ml de solución final y caliente el vaso de precipitados suavemente durante 15 minutos para disolver cualquier precipitado o residuo resultante de la evaporación. Deje que la muestra se enfríe, lave las paredes del vaso de precipitados y el vidrio de reloj con agua y, si es necesario, filtre o deje que el material insoluble se asiente para evitar obstruir el nebulizador. Ajuste al volumen de muestra original.

Atomizar cada solución para registrar su intensidad de emisión o concentración. Se recomienda enjuagar la muestra con HNO_3 (1 + 499) entre las muestras.

1.6. Cálculos

Incluya el blanco en la calibración como punto cero. Si se requieren diluciones, aplique el factor de dilución adecuado a los valores de la muestra.

Informe los resultados en las unidades de concentración de calibración.

ISO10258: Concentrados de sulfuro de cobre. Determinación del contenido de cobre. Método por titulación

Esta norma especifica dos métodos de titulación para determinación del contenido de cobre en concentrados de sulfuro de cobre en el rango de 15 % m/m a 50 % m/m, usando tiosulfato de sodio después de la separación (método 1) o sin separación (método 2) de sus elementos interferentes.

1.1. Principio

1.1.1. Método 1 (método largo con yoduro)

La porción de ensayo es digestada con ácidos nítrico y sulfúrico; el arsénico, antimonio y estaño son removidos por tratamiento con ácido bromhídrico. El cobre es separado de los elementos interferentes por precipitación de sulfuro de cobre con tiosulfato de sodio. El precipitado es disuelto con ácidos nítrico y sulfúrico, se adiciona bifluoruro de amonio para la eliminación del hierro residual y también se agrega un exceso de yoduro de potasio. El yodo libre es aislado por la reacción entre iones yoduro y los iones cobre (II) son titulados con tiosulfato de sodio usando almidón soluble como indicador.

1.1.2. Método 2 (método corto con yoduro)

La porción de ensayo es digestada con ácidos nítrico y sulfúrico; el arsénico, antimonio y estaño son removidos por tratamiento con ácido bromhídrico. El bifluoruro de amonio es adicionado para eliminar la interferencia de hierro y un exceso de yoduro de potasio es también adicionado. El yodo libre es aislado por la reacción entre iones yoduro y los iones cobre (II) son titulados con tiosulfato de sodio usando almidón soluble como indicador.

1.2. Procedimiento

1.2.1. Método 1 (método largo con yoduro)

Transferir la porción de ensayo en un matraz de Erlenmeyer de al menos 400 mL y humedecer con 10 mL de agua. Adicionar 20 mL de ácido nítrico diluido 1+1, cubrir con luna de reloj y calentar por 10 minutos a 60 °C -70 °C. Adicionar 10 mL de ácido sulfúrico

diluido 1+1 y calentar gradualmente hasta la descomposición de la porción de ensayo.

Después de completar la reacción inicial, enjuagar la luna de reloj con un volumen mínimo de agua y colectar los lavados en un matraz de Erlenmeyer. Continuar el calentamiento hasta que se generen intensos humos blancos, luego enfriar.

Cuidadosamente adicionar 5 mL de agua y 10 mL de ácido bromhídrico y calentar hasta que se generen intensos humos blancos. Retirar de la fuente de calor y enfriar. Después de adicionar 5 mL de ácido sulfúrico diluido 1+1 y 10 mL de ácido bromhídrico, calentar hasta que se generen intensos humos blancos. Retirar del calor y enfriar.

Adicionar 80 mL de agua, calentar hasta ebullición para disolver las sales solubles. Filtrar a través de un papel de filtro de porosidad media, lavar bien con agua caliente y colectar el filtrado en un matraz de Erlenmeyer de al menos 400 mL.

Separación de cobre. Diluir el filtrado a 200 mL y calentar entre 70 °C a 90°C, lentamente adicionar 40 mL de solución tiosulfato de sodio, agitar hasta producir una emulsión amarilla o pardo amarillo. Calentar gradualmente y continuar la ebullición suave hasta que el precipitado coagule. Filtrar la solución a través de un papel de filtro de porosidad media, lavar el papel de filtro y el precipitado con agua caliente.

Enjuagar el precipitado de sulfuro de cobre con agua en un matraz de Erlenmeyer, descomponer el precipitado remanente sobre el papel de filtro adicionando gota a gota agua de bromo, seguido de ácido nítrico. Repetir este tratamiento según sea necesario, luego lavar bien con agua caliente colectando esta solución en el matraz de Erlenmeyer que contiene el precipitado.

Disolución del cobre precipitado. Adicionar 2 mL de ácido sulfúrico diluido y 10 mL de ácido nítrico, calentar lentamente para disolver el precipitado y luego evaporar hasta sequedad. Continuar el calentamiento fuertemente para destruir el azufre elemental. Después adicionar 10 mL de ácido nítrico por la parte superior del matraz para enjuagar el azufre residual, adicionar 2 mL de ácido sulfúrico diluido y calentar hasta que se generen los humos blancos. Retirar de la fuente de calor y enfriar.

Titulación. Adicionar 40 mL de agua, calentar para disolver las sales solubles y enfriar la solución. Adicionar solución de carbonato de sodio hasta que el cobre precipitado aparezca, luego adicionar ácido acético diluido, con un exceso de 3 mL a 5 mL hasta que el cobre precipitado desaparezca. Adicionar 1 mL de solución de bifluoruro de amonio y agitar. Adicionar 15 g de yoduro de potasio, agitar para disolver e inmediatamente titular con una solución valorada de tiosulfato de sodio. Cuando el color amarillo marrón del yodo se torne a un color amarillo pálido, añadir 5 mL de solución de almidón como indicador, la solución se torna color azul.

Continuar la titulación hasta que el color azul del indicador desaparezca. Registrar el volumen V, de solución valorada de tiosulfato de sodio utilizado.

1.2.2. Método 2: método corto de yoduro

Transferir la porción de ensayo a un matraz Erlenmeyer de 400 mL, y humedecer con 10 mL de agua. Adicionar 20 mL de ácido nítrico diluido, cubrir con una luna de reloj, y calentar por 10 minutos entre 60 °C a 70 °C. Adicionar 10 mL de ácido sulfúrico diluido y calentar gradualmente hasta descomponer la porción de ensayo.

Después de completar la reacción inicial, enjuagar la luna de reloj con un mínimo volumen de agua, coleccionar los lavados en un matraz Erlenmeyer. Continuar calentando hasta generar intensos humos blancos, luego enfriar.

Si el residuo es oscuro (presencia de carbón), adicionar lentamente una pequeña cantidad de la mezcla de nitración a la solución hasta que se torne incolora o azulada y calentar hasta que se genere intensos humos blancos.

Si la descomposición del azufre depositado es insuficiente, adicionar 5 mL de ácido nítrico, 1 mL de bromo, y 2 mL de ácido sulfúrico diluido y calentar hasta que se genere intensos humos blancos.

Cuidadosamente adicionar 5 mL de agua, 10 mL de ácido bromhídrico, y 5 mL de ácido sulfúrico diluido y calentar hasta que se genere intensos humos blancos. Retirar de la fuente de calor y enfriar. Adicionar 5 mL de ácido sulfúrico diluido y 10 mL de ácido

bromhídrico, y calentar hasta que se genere intensos humos blancos. Continuar calentando hasta sequedad y enfriar.

Titulación. Adicionar 40 mL de ácido sulfúrico diluido, calentar hasta disolver las sales solubles, y enfriar la solución. Adicionar 3 g de bifluoruro de amonio a la solución de ensayo y agitar hasta disolver.

Adicionar 15 g de ioduro de potasio, agitar para disolver e inmediatamente titular con solución valorada de tiosulfato de sodio. Cuando el color amarillo marrón del yodo se torne a un amarillo pálido, adicionar 5 mL de solución de almidón como indicador (se tornará color azul).

Continuar la titulación hasta que el color azul del indicador desaparezca. Registrar el volumen, V , de la solución valorada de tiosulfato de sodio.

Expresión de Resultados

El contenido de cobre de la porción de ensayo w_{Cu} expresado como porcentaje en masa, está dado por la fórmula:

$$w_{Cu} = \frac{(Vxf) \times 100}{m} \times \frac{100}{100 - H}$$

Donde,

V : es el volumen, en mililitros, de solución valorada de tiosulfato de sodio;

f : es el factor medio de estandarización, en gramos de cobre por mililitro, para la solución valorada de tiosulfato de sodio.

m es la masa, en gramos, de la porción de ensayo;

H es el contenido de humedad higroscópica, en porcentaje, de la porción de ensayo (en el caso de que se use una porción de ensayo pre secada, $H = 0$)

Da-acr-20D: Directriz para la validación de métodos de ensayo

El presente documento tiene por objetivo dar directrices para los laboratorios de ensayo, otorgándoles criterios de validación de métodos de ensayo, de modo que puedan demostrar que un método de ensayo ejecutado en las condiciones del laboratorio, tiene las características necesarias para la obtención de resultados confiables, lo cual incluye la calidad del resultado.

1.1. Alcance

Esta directriz se aplica a los laboratorios de ensayo que estén acreditados o en proceso de acreditación ante el INACAL-DA.

1.2. Requisitos generales

Un método de ensayo se valida cuando no es necesario verificar que los parámetros ejecutados son los adecuados para resolver un problema analítico en particular. El laboratorio debe validar:

Los métodos de ensayo no normalizados

Los métodos de ensayo normalizados modificados ampliados o aplicados a un alcance diferente al original- mente establecido en la norma.

Cuando se requiera demostrar la equivalencia entre dos métodos de ensayo.

1.3. Planteamiento y validación

En el planteamiento y ejecución de la validación de métodos de ensayo, se sugiere una secuencia de trabajo, como la que se muestra a continuación:

Definir objetivo, campo de aplicación o alcance del método, norma(s) o documento(s) que le da(n) origen y las modificaciones efectuadas a dicho(s) documento(s);

Definir los parámetros de validación y criterios de aceptación (de dichos parámetros);

Desarrollar un procedimiento operaciones de validación;

Definir los (experimentos / ensayos / pruebas) de validación;

Verificar si las características de operación de los equipos con los que cuenta el

laboratorio son compatibles con las exigidas por el método de estudio;

Caracterizar los materiales, por ejemplo, patrones y reactivos;

Ejecutar los (experimentos / ensayos / pruebas) preliminares de validación;

Ajustar los parámetros de validación del método y los criterios de aceptación, si es necesario;

Ejecutar los (experimentos / ensayos / pruebas) completos de validación;

Preparar un procedimiento operacional para la ejecución del método de rutina;

Definir criterios de revalidación (por ejemplo: periodicidad, cambios de personal, condiciones ambientales, equipos, etc.)

Definir tipo y frecuencia de verificación de control de calidad analítica del método de rutina.

Los (experimentos / ensayos / pruebas) y los resultados deben ser documentadas y registrados.

1.4. Documentación de la evaluaciones efectuadas

Una vez cumplida todas las etapas del proceso de validación, es importante documentar los procedimientos que comprenden el método en estudio, de modo que se pueda ser implementado de manera clara y sin ambigüedades. La documentación apropiada favorece la aplicación consiste del método, pues durante un proceso de validación, se asume que, una vez implantado el método, éste será siempre ejecutado conforme al procedimiento definido en dicho proceso, de lo contrario el desempeño real del método no corresponde a lo previamente establecido en el proceso de validación.

Por lo tanto, la documentación debe ser redactada de tal manera que minimice la ocurrencia de variaciones accidentales en la realización del método y de modo que toda persona que tenga acceso al mismo cuente con la información justa y necesaria para reproducir su ejecución. Una forma práctica de probar que la documentación del método es consistente, es solicitando a otros 3 analistas corresponde a lo esperado, entonces es probable que el método pueda ser utilizado por cualquier analista competente con

resultados consistentes. De no ser así, puede ser necesario re-escribir el método con más detalles para evitar ambigüedades.

Por otro lado, la documentación de los métodos constituye una parte importante del sistema de calidad del laboratorio y deben estar sujetos a un control eficaz de documentos, de modo que se asegure que solo los métodos y procedimientos validados serán utilizados. El método documentado debe indicar cuando concluyó la validación respectiva y cuando fue autorizado para su uso.

El procedimiento debe ser revisado, de acuerdo con el periodo establecido para la revisión de documentos del sistema de calidad y cuando ocurra cualquier modificación significativa del método.

Un control de documentos sistemático debe permitir que se retire de circulación los documentos obsoletos. Los cambios deben ser efectuados solo por personal autorizado.

Finalmente, se requiere que el laboratorio cuente con un informe de Validación del método de ensayo comprenda las etapas de validación del método y los registros que se generen, para fines de evaluación, de modo que estas puedan ser solicitadas por razones contractuales u organismos reguladores.

1.5. Parámetros a Evaluar

La DA ha estimado conveniente que, dependiendo de la naturaleza del método a validar, los estudios de validación deben contener la determinación de los siguientes parámetros:

Veracidad

Precisión (repetibilidad y reproducibilidad)

Selectividad/especificidad

Rango (intervalo de trabajo)

Linealidad/función de respuesta

Límite de detección

Límite de cuantificación

Incertidumbre

Sensibilidad

Robustez

Cabe indicar, que el laboratorio deberá sustentar técnicamente la aplicación o no de cada uno de los parámetros de validación citados arriba.

Da-acr-06D: Directriz para la acreditación de laboratorios de ensayo y acreditación

Objetivo

Esta directriz establece los criterios que son considerados por la Dirección de Acreditación del INACAL para la aplicación de la norma NTP ISO/IEC 17025.

Alcance

Esta directriz se aplica a los laboratorios acreditados y los que deseen acreditarse bajo los lineamientos de la Dirección de Acreditación del INACAL, en adelante INACAL-DA.

Documentos de referencia

Norma NTP ISO/IEC 17025, Requisitos Generales para la Competencia de los Laboratorios de Ensayo y Calibración.

DA-acr-09D, Directriz para la Estimación de la Incertidumbre de la Medición.

DA-acr-20D, Directriz para la Validación de Métodos de Ensayo

DA-acr-12D, Directriz para la trazabilidad de las Mediciones

Definiciones

Aplican las definiciones pertinentes de:

La Norma NTP ISO/IEC 17000 Evaluación de la conformidad - Vocabulario y principios generales

ISO/IEC Guide 99, International vocabulary of metrology -- Basic and general concepts and associated terms (VIM).

La NTP-ISO 9000, Sistemas de gestión de la calidad. Fundamentos y vocabulario.

Criterios de para la acreditación de laboratorios

El INACAL-DA, establece los siguientes criterios relacionados a los requisitos de la norma NTP ISO/IEC 17025, en concordancia con los documentos de referencia mencionados.

Nota: Con la finalidad de establecer una correlación con las cláusulas de la norma NTP ISO/IEC 17025, se seguirá con la misma numeración de ésta, aun cuando no haya

precisiones sobre alguna cláusula.

Requisitos relativos a los recursos

1.1. Personal

1.1.1. El laboratorio debe establecer la manera en la que se asegura que el personal interno y externo que influye en la validez de los resultados incluido el personal, que realiza ensayos, calibraciones y/o muestreo, personal que autoriza los informes de ensayos/certificados de calibración, supervisores, y personal que está involucrado directa o indirectamente en la gestión u operación del laboratorio, actúa imparcialmente, es competente y trabaja de acuerdo con el sistema de gestión del laboratorio.

1.1.2. Entiéndase como calificación la educación, formación y experiencia laboral demostrada mediante cualquier tipo de prueba, de acuerdo a lo establecido por el laboratorio.

El personal que supervisa los resultados de los ensayos y calibraciones debe demostrar conocimiento y experiencia mínima de 03 años realizando ensayos, calibraciones o muestreo según corresponda a la actividad a supervisar.

Las prácticas pre profesionales no se consideran para evidenciar requisitos de experiencia.

1.1.3. El seguimiento de la competencia del personal debe realizarse por subdisciplina (DA-acr-13D – Anexo 1) con una frecuencia no mayor a 12 meses.

1.1.4. El laboratorio debe documentar los criterios para evaluar la competencia del personal que ejecuta ensayos y/o calibraciones; estos deben incluir como mínimo las etapas de entrenamiento, trabajo bajo supervisión y una evaluación estadística de los resultados obtenidos por el personal al que se le dará la autorización. El laboratorio debe conservar registros de las actividades realizadas y evaluación estadística de los resultados obtenidos por el personal al cual se le otorgara la autorización, como sustento de esta.

El laboratorio debe autorizar al personal que realiza ensayos, calibraciones y muestreo basándose en evidencias prácticas de la competencia para cada función que influye en los resultados de las actividades del laboratorio.

Los registros que sustentan la autorización otorgada debe precisar la actividad específica en la que se autorizó al personal.

El personal encargado de autorizar los informes de ensayo/certificado de calibración (ver numeral 7.8.2 de la NTP ISO/IEC 17025) debe demostrar conocimiento del sistema de gestión de la organización, de la norma ISO/IEC 17025 y de los criterios de acreditación.

1.2. Instalaciones y condiciones ambientales

El laboratorio debe considerar como fuentes para identificar los requisitos de las instalaciones y condiciones ambientales los métodos de ensayo y/o procedimientos de calibración, los manuales de los equipos, los certificados de calibración de los equipos, requerimientos de las muestras o instrumentos a calibrar, entre otros.

1.3. Equipamiento

1.3.1. El laboratorio debe conservar registros de las verificaciones que demuestren el cumplimiento de los requisitos técnicos del equipamiento.

1.3.2. El laboratorio debe demostrar que cumple con este requisito mediante las especificaciones técnicas de los equipos, especificaciones contenidas en los métodos de ensayo, entre otros.

1.3.3. El Laboratorio debe proveer sustento para definir la frecuencia de calibración de los equipos.

1.4. Trazabilidad metrológica

Los criterios para la trazabilidad de la medición se detallan en la Directriz DA-acr 12-D, Trazabilidad de las Mediciones.

Requisitos del Proceso

2.1. Selección, verificación y validación de métodos

- 2.1.1. Cuando un laboratorio solicite acreditar o mantener un método de ensayo/método de muestreo/procedimiento de calibración no vigente deberá sustentarlo y dicho sustento será evaluado por el INACAL-DA.

Cuando se publique una nueva versión de un método de ensayo, método de muestreo o procedimiento de calibración incluido en el alcance de la acreditación, el laboratorio debe comunicar (la actualización por cambio de forma y fondo) al INACAL-DA en un plazo máximo de 30 días hábiles, indicando para los casos de los cambios de fondo la fecha en la cual estaría culminando la nueva implementación, la cual no debe exceder de los seis² (6) meses a partir de la publicación de la nueva versión.

- 2.1.2. Si en el periodo de un año el laboratorio no recibió solicitudes para la ejecución del método de ensayo, procedimiento de muestreo o procedimiento de calibración incluido en el alcance de la acreditación, el laboratorio debe ejecutar por lo menos un (01) servicio completo con la matriz más compleja, incluyendo muestreo (si aplica) en el caso de laboratorios de ensayo, y al menos una (01) calibración en el caso de los laboratorios de calibración. En ambos casos, esto implica desde la recepción del ítem de ensayo o calibración, el muestreo (si aplica) hasta la emisión del informe de ensayo o certificado de calibración. Lo mismo aplica en el caso de una acreditación inicial y ampliación.

- 2.1.3. Cuando el laboratorio desarrolla un método de ensayo, método de muestreo, procedimiento de calibración, debe conservar registros de la planificación, de la competencia del personal autorizado, del desarrollo, de las revisiones periódicas para confirmar que se sigan satisfaciendo las necesidades del cliente y, de ser aplicable, de las modificaciones del plan. Sólo en estos casos el laboratorio puede asignar un código propio al método, acompañado de la palabra validado.

El método de ensayo o procedimiento de calibración desarrollado por el laboratorio debe considerar, según aplique, la información siguiente:

- a) una identificación apropiada;
- b) el alcance;
- c) la descripción del tipo de ítem a ensayar o calibrar;
- d) los parámetros o las magnitudes y los rangos a ser determinados, los aparatos y equipos, incluidos los requisitos técnicos de funcionamiento;
- e) los patrones de referencia y los materiales de referencia requeridos;
- f) las condiciones ambientales requeridas y cualquier período de estabilización que sea necesario.
- g) la descripción del procedimiento, incluida la siguiente información:
 - la colocación de las marcas de identificación, manipulación, transporte, almacenamiento y preparación de los ítems;
 - las verificaciones a realizar antes de comenzar el trabajo;
 - la verificación del correcto funcionamiento de los equipos y, cuando corresponda, su calibración y ajuste antes de cada uso;
 - el método de registro de las observaciones y de los resultados;
 - las medidas de seguridad a observar.
- h) los criterios o requisitos para la aprobación o el rechazo;
- i) los datos a ser registrados y el método de análisis y de presentación;
- j) la incertidumbre o el procedimiento para evaluar la incertidumbre.
- k) otros que sean relevantes para la correcta ejecución del método de ensayo o procedimiento de calibración.

El método de muestreo desarrollado por el laboratorio debe considerar lo indicado en el numeral 7.3 de la norma.

Las modificaciones de métodos normalizados por ejemplo cambio en algún reactivo, modificación de una etapa del método, la aplicación fuera del alcance u otro que

no modifique el fundamento del método, no se considera método desarrollado por el laboratorio. Por tanto, deben declararse con el nombre del método original (con la versión y año del método que se toma como referencia) indicando:

- Validado (modificado)
- Validado (Aplicado fuera del alcance)

2.1.4. Los métodos de ensayo, método de muestreo, procedimientos de calibración que se apliquen con alguna desviación consentida explícitamente por el cliente, no están amparadas por el marco de la acreditación.

2.1.5. Validación de métodos

Los criterios para Validación de métodos se detallan en la Directriz para la Validación de métodos de ensayo DA-acr-20D.

La declaración del método validado en el alcance acreditado del laboratorio llevará el año de la validación y se actualizará cuando se vuelve a validar.

2.2. Aseguramiento de la validez de los resultados

2.2.1. El laboratorio debe declarar y sustentar los literales desde a) hasta k) que aplica, de la norma u otros, para asegurar la validez de los resultados de cada método de ensayo o procedimiento de calibración.

Para los casos en que el laboratorio establezca una frecuencia de seguimiento de la revisión de los resultados mayor a 12 meses, debe sustentar con datos históricos la eficacia de los controles aplicados.

2.2.2. Para cumplir con lo señalado en el numeral 7.7.1 no se debe considerar la participación en ensayos de aptitud, ya que esta actividad es obligatoria por política del INACAL-DA.

DA-acr-12D: Criterios para la trazabilidad metrológica de las mediciones

1.1. Objetivo

Establecer los criterios de trazabilidad metrológica de las mediciones realizadas por los organismos de evaluación de la conformidad acreditados por la Dirección de Acreditación del INACAL, en adelante INACAL-DA.

1.2. Alcance

Se aplica a las actividades de evaluación de la conformidad en las que interviene la medición, es decir, laboratorios de ensayo, laboratorios de calibración, organismos de inspección, organismos de certificación de productos, organismos de certificación de personas y proveedores de ensayos de aptitud. Para las calibraciones realizadas por una organización acreditada para sus propias actividades con el fin de establecer la trazabilidad metrológica, y que no forman parte del alcance de acreditación de la organización, se aplica la política de la sección 5. Estas calibraciones se conocen como calibraciones internas.

1.3. Política de la trazabilidad metrológica

Cuando se requiere trazabilidad metrológica, el INACAL-DA establece como política que el equipo de medición deberá ser calibrado por:

Un Instituto Nacional de Metrología (INM) cuyo servicio es adecuado para el uso previsto y está cubierto por el Acuerdo de Reconocimiento Mutuo del Comité Internacional de Pesas y Medidas (CIPM MRA). Los servicios cubiertos por el CIPM MRA se pueden ver en la base de datos de comparación clave de la Oficina Internacional de Pesas y Medidas (BIPM KCDB) que incluye CMC para cada servicio listado.

Un laboratorio de calibración acreditado cuyo servicio es adecuado para la necesidad prevista (es decir, el alcance de la acreditación cubre específicamente la calibración adecuada) y el Organismo de Acreditación está cubierto por el acuerdo de ILAC o Acuerdos Regionales reconocidos por ILAC.

La marca combinada ILAC MRA, o

La marca de acreditación del Organismo de Acreditación (que es signatario del

Acuerdo de ILAC) o la referencia a su estado de acreditación. Ambas opciones pueden tomarse como evidencia de trazabilidad metrológica (ILAC P8)

El laboratorio de calibración acreditado ante el INACAL-DA deberá seguir los lineamientos del Reglamento para el uso del símbolo de acreditación y declaración de la condición de acreditado (DA-acr-05R).

Un INM cuyo servicio es adecuado para el uso previsto, pero no está cubierto por el CIPM MRA.

En este caso, el OEC acreditado debe registrar evidencias de la información relacionada a la trazabilidad de los patrones usados en el servicio brindado por el INM (Como mínimo Certificados de Calibración).

Un laboratorio cuyo servicio de calibración es adecuado para el uso previsto pero que no está cubierto por el Acuerdo de ILAC o por los acuerdos regionales reconocidas por ILAC.

En este caso, el OEC acreditado debe registrar la información relacionada a la trazabilidad metrológica según el Anexo 1.

1.4. Política para la trazabilidad metrológica a través de materiales de referencia certificados (MRCS)

La política con respecto a la trazabilidad metrológica proporcionada por los Productores de Material de Referencia (PMR) a través de Materiales de Referencia Certificados (MRC) es que se considera que los valores certificados asignados a los MRC han establecido una trazabilidad metrológica válida cuando:

Los MRC son producidos por INM utilizando un servicio que se incluye en el BIPM KCDB.

Los MRC son producidos por un PMR acreditado con la ISO 17034 "Requisitos generales para la competencia de los productores de materiales de referencia" bajo su alcance de acreditación y el Organismo de Acreditación está cubierto por el Acuerdo de ILAC o por Acuerdos Regionales reconocidos por ILAC.

Cuando no sea posible su aplicación a) y b), puede hacer uso de los MRC que son producidos por PMR no acreditados, en este caso, los OEC deberán demostrar que los MRC han sido proporcionados por un PMR competente y son adecuados para el uso previsto.

1.5. Trazabilidad de los ensayos de aptitud

El Proveedor de Ensayos de Aptitud debe asegurar que se cumple con la trazabilidad metrológica establecida en las políticas de los numerales 5 y 6. Para aquellos casos en los cuales, la trazabilidad metrológica no sea posible o apropiada, el Proveedor de Ensayos de Aptitud debe justificar técnicamente la elección de los ítems para el ensayo de aptitud y debe estimar la incertidumbre del valor asignado

ISO/GUIA 35: Materiales de referencia - Guía para la caracterización y evaluación de la homogeneidad y la estabilidad.

Evaluación de homogeneidad:

La homogeneidad es un requisito importante para todos los MR e incluye homogeneidad dentro y entre unidades. La homogeneidad entre unidades es importante para asegurar que cada unidad de MR lleve el mismo valor para cada propiedad; la homogeneidad dentro de la unidad es importante cuando se pueden tomar submuestras para la medición por parte de los usuarios del material. El capítulo 7 proporciona una orientación detallada sobre la evaluación de la homogeneidad.

Estudio de homogeneidad para propiedades cuantitativas

En los estudios de homogeneidad para las propiedades cuantitativas se pretende típicamente proporcionar información sobre la varianza debido a la heterogeneidad y sobre cualquier tendencia (posiblemente no lineal) que surja del procesamiento. Para alcanzar estos objetivos, el número de ítems debería ser suficiente para brindar una estimación razonable de la varianza entre las unidades y para dar una visión clara de las tendencias presentes.

Basándose en la práctica actual, una estimación aceptable de la varianza entre unidades para los fines de la evaluación de la incertidumbre se puede obtener con nueve o más grados de libertad. Para un diseño de estudio de homogeneidad simple o un diseño de bloques al azar (ver más abajo), esto corresponde a la selección de un mínimo de 10 unidades. Cuando se utilice un diseño anidado para las mediciones, en el que se mida un subconjunto de unidades en cada una de varias corridas, se incluirán unidades adicionales en el estudio para mantener los grados de libertad requeridos.

Diseños de estudio de homogeneidad

Un estudio de homogeneidad utiliza la evaluación estadística para comparar la dispersión de las observaciones en varias unidades del MR con la precisión del procedimiento de medida para determinar la desviación típica entre unidades, la cual se

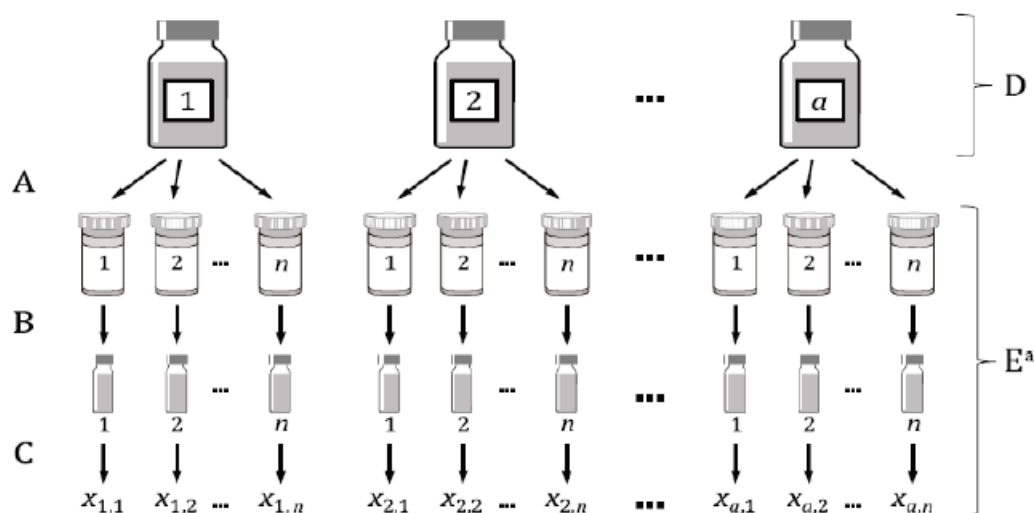
puede utilizar luego para calcular la incertidumbre asociada con la heterogeneidad. Esto usualmente implica realizar un número igual de réplicas de mediciones en cada unidad de MR como se ilustra en la figura 1. Para obtener la mejor estimación del término entre unidades, la dispersión de los valores obtenidos para las unidades de material de referencia en un estudio de homogeneidad debería ser comparada con la dispersión de los resultados en condiciones de repetibilidad, siempre que sea posible. Esto se puede lograr mediante:

a) la realización de todas las mediciones de homogeneidad de una determinada propiedad en una sola medición, o

b) utilizando un diseño experimental que permita la estimación separada de las varianzas dentro de la corrida, entre las corridas y entre las unidades. Los diseños más útiles para este propósito son diseños de bloques aleatorios simples y diseños anidados balanceados.

Figura 4.1

Diseño de un estudio de homogeneidad entre unidades



Nota: Tomado de "INTE/ISO Guía 35:2020: Materiales de referencia - Guía para la caracterización y evaluación de la homogeneidad y la estabilidad".

Simbología

- A Submuestreo
- B Preparación
- C Medición
- D contribuyentes a la variación observada entre unidades
- E operaciones que contribuyen a la variación observada dentro de la unidad
- a x_{ij} denota la alícuota j para la unidad i

Figura 2. Diseño de un estudio de homogeneidad entre unidades

El diseño de estudio de homogeneidad básica – medición en una sola corrida

Cuando el sistema de medición es estable durante las observaciones requeridas, todas las observaciones podrían ser adquiridas en una sola corrida. Las desviaciones típicas dentro de la unidad y entre unidades pueden ser evaluadas mediante un diseño de ANOVA de un factor. Las mediciones deberían realizarse de manera que:

- i) las tendencias en el sistema de medición no se malinterpretan como diferencias entre unidades MR, y,
- ii) una tendencia en las mediciones puede, si es necesario, ser separada de una tendencia en el lote de muestras.

Esto se logra mejor al medir las réplicas de las muestras utilizadas en el estudio de homogeneidad en un orden completamente aleatorio.

Evaluación de un estudio de homogeneidad

El diseño básico descrito en el apartado 3 puede analizarse mediante un análisis de varianza de un factor. El cálculo asume que hay a unidades del MR y n_i mediciones sobre la i unidad del MR, donde $i = 1, 2, \dots, a$. Por lo general, los estudios de homogeneidad simple pretenden ser diseños balanceados con el mismo número n_0 de mediciones replicadas para todas las unidades de MR, de modo que $n_1 = n_2 = \dots = n_a = n_0$. Si luego se utiliza una aproximación de análisis de varianza de un factor, la desviación típica entre unidades s_{bb} puede ser calculada a partir del promedio cuadrado entre grupos

M_{entre} , el promedio cuadrado dentro de grupos M_{dentro} y el número de repeticiones n_0 usado por unidad.

$$s_{bb}^2 = \max \left(\frac{M_{entre} - M_{dentro}}{n_0}, 0 \right)$$

En este caso simple, la varianza entre unidades s_{bb}^2 es idéntica a la contribución de la homogeneidad entre unidades.

Comprobación de suficiente homogeneidad

Después de haber determinado la desviación típica entre unidades y (cuando corresponda) dentro de la unidad, el productor de MR debería confirmar que la variación dentro y entre las unidades es lo suficientemente pequeña para el uso previsto del material. Dicha confirmación puede incluir, por ejemplo:

a) la comparación de la desviación típica entre unidades y/o dentro de la unidad a la incertidumbre asociada con la caracterización, confirmar que la desviación típica es menor en comparación con la incertidumbre de la caracterización (ejemplo, $s_{bb} < u_{char} / 3$);

b) cálculo de la incertidumbre combinada u_{MRC} del valor certificado, con tolerancia a la heterogeneidad, y confirmación de que la incertidumbre del valor certificado es aceptable para el uso previsto;

c) para materiales de referencia donde la incertidumbre combinada u_{MRC} no se calcula, verificando que la desviación típica entre unidades s_{bb} es pequeña en comparación con la común desviación típica de la reproducibilidad interlaboratorial s_R en el campo de uso. Idealmente, s_{bb} debería ser menor que $s_R / 3$;

d) confirmación, por ejemplo, mediante el uso de una prueba F, de que el término entre unidades no es estadísticamente significativo en el nivel de confianza del 95 %.

Nota 1. La falta de significancia estadística no prueba la ausencia de heterogeneidad, pero puede ser un criterio práctico útil cuando no pretende proporcionar una incertidumbre con un valor de propiedad y el procedimiento utilizado para el estudio de homogeneidad es típico de los procedimientos empleados por los usuarios finales del material.

Anexo 5: Materiales de referencia

Figura 5.1

Material de referencia certificado: OREAS 929



OREAS Reference Materials ABN 28006859856
37A Hosie Street - Bayswater North - Vic 3153 - Australia
☎ 61 3 9729 0333 📠 61 3 9729 8338
📧 info@ore.com.au 🌐 www.ore.com.au

CERTIFICATE OF ANALYSIS FOR COPPER ORE REFERENCE MATERIAL OREAS 929

Table 1. Certified Values, SDs, 95% Confidence and Tolerance Limits for OREAS 929

Constituent	Certified Value	1SD	95% Confidence Limits		95% Tolerance Limits	
			Low	High	Low	High
4-Acid Digestion						
Ag, Silver (ppm)	7.18	0.71	7.05	7.31	6.16	8.21
Al, Aluminium (wt.%)	6.22	0.324	5.84	6.61	5.83	6.62
As, Arsenic (ppm)	9.95	1.39	9.34	10.57	8.40	11.51
Ba, Barium (ppm)	291	46	237	346	276	306
Be, Beryllium (ppm)	2.00	0.25	1.75	2.25	IND	IND
Bi, Bismuth (ppm)	111	10.4	108	114	103	119
Ca, Calcium (wt.%)	0.436	0.031	0.398	0.474	0.398	0.474
Co, Cobalt (ppm)	33.6	2.57	32.6	34.5	32.2	35.0
Cr, Chromium (ppm)	62	3.7	59	65	58	65
Cu, Copper (wt.%)	2.00	0.056	1.99	2.02	1.93	2.07
Fe, Iron (wt.%)	9.00	0.479	8.79	9.20	8.73	9.26
K, Potassium (wt.%)	2.08	0.180	1.85	2.31	1.99	2.18
Li, Lithium (ppm)	27.1	3.7	22.4	31.7	25.5	28.6
Mg, Magnesium (wt.%)	1.65	0.083	1.55	1.75	1.59	1.71
Mn, Manganese (wt.%)	0.100	0.006	0.094	0.106	0.095	0.105
Mo, Molybdenum (ppm)	< 1.2	IND	IND	IND	IND	IND
Na, Sodium (wt.%)	0.210	0.011	0.198	0.222	IND	IND
Nb, Niobium (ppm)	11.5	1.4	9.7	13.3	9.6	13.4
Ni, Nickel (ppm)	30.7	2.71	28.7	32.6	27.9	33.4
P, Phosphorus (wt.%)	0.055	0.006	0.047	0.063	0.052	0.059
Pb, Lead (ppm)	130	7.4	128	133	124	137
S, Sulphur (wt.%)	2.39	0.159	2.31	2.46	2.30	2.47
Sb, Antimony (ppm)	1.48	0.131	1.41	1.55	1.39	1.57
Se, Selenium (ppm)	24.1	3.4	22.6	25.7	22.4	25.8
Sn, Tin (ppm)	29.1	2.15	28.2	30.1	27.4	30.8
Sr, Strontium (ppm)	33.3	3.8	28.3	38.2	31.7	34.9
Th, Thorium (ppm)	13.1	1.19	11.7	14.6	12.6	13.7
Ti, Titanium (wt.%)	0.318	0.029	0.286	0.349	0.300	0.335
V, Vanadium (ppm)	79	4.0	76	83	74	85



MARCH2014-850-OREAS 929

Nota: Tomado de "INTE/ISO Guía 35:2020: Materiales de referencia - Guía para la caracterización y evaluación de la homogeneidad y la estabilidad".

Figura 5.2

Material de referencia interno: STD-CC-01

CERTIFICADO DE MATERIAL DE REFERENCIA INTERNO		STD-CC-01						
I. DATOS GENERALES DEL PATRÓN								
DESCRIPCIÓN DEL MATERIAL DE REFERENCIA	Muestras de Concentrados, que posee dentro de sus constituyentes Cu, Fe, Mo, Ag, Insoluble, los cuales han sido cuantificados mediante técnicas analíticas y estadísticas señaladas más adelante.							
USO ESPERADO	Adecuado para asegurar la comparabilidad de los resultados entre diferentes ensayos y/o laboratorios, para la validación y verificación de metodologías analíticas y en la preparación de otros materiales de referencia secundarios de similar composición, entre otros.							
MÉTODO DE ENSAYO	El elemento Cu Vol se analizó por volumetría, el elemento CuT se analizó por absorción atómica, los elementos Fe, Mo, Ag se realizaron mediante la técnica instrumental de espectroscopia de absorción atómica de llama, y el elemento insoluble se realizó por gravimetría; las cuales están indicadas en los procedimientos internos de Anglo American Quellaveco. Los métodos de análisis de los interlaboratorios, son consistentes con los procedimientos de rutina usados en sus laboratorios o bien se opta por metodologías normalizadas aceptadas nacional o internacionalmente y deben haber sido validadas por un procedimiento apropiado y además estos aplican los requisitos de la ISO 17025.							
CÓDIGO DEL MATERIAL DE REFERENCIA	STD-AAQ-CC-01							
APLICACIÓN	Laboratorio Químico Quellaveco							
FECHA EVALUACIÓN	Los Valores asignados son válidos desde el 30/09/2023 hasta el 30/09/2024, siempre que el material sea manipulado y almacenado de acuerdo a las instrucciones dadas en el presente informe.							
MÉTODO DE EVALUACIÓN	La validación del material de referencia interno se determinó evaluando los parámetros de precisión y veracidad por cada analito, el cálculo de precisión se realizó a través del escrutinio según el estadístico de h y k de mandel, se evaluó también la normalidad de los datos por la prueba de Anderson-Darling, la homocedasticidad y la evaluación de la veracidad a través del comparativo de interlaboratorios z-score. La evaluación estadística se desarrolló en el ANA-R-GEN.62 Registro de cálculo de precisión, veracidad, homogeneidad, tolerancia.							
FECHA DE REEVALUACIÓN	01/10/2024, la reevaluación se realizará por precisión, estabilidad y considerando el seguimiento de su desempeño en el tiempo para la ampliación de su tiempo de vida. Los cambios en el valor medio y en los límites de control solo se realizarán si es que la evaluación de precisión es mayor a la evaluación inicial lo que corresponde una nueva revisión del estándar. Si es que no es mayor, la evaluación de precisión se mantiene su evaluación inicial.							
TRAZABILIDAD	Los valores citados en el presente informe se basan en los valores de consenso a partir del análisis estadístico aplicados de los datos de interlaboratorios y los estándares usados por los laboratorios individuales.							
METODO DE PREPARACION DEL MATERIAL DE REFERENCIA	La preparación del material de referencia, está de acuerdo a procedimiento interno de SGS el cual asegura la selección, identificación, preparación y análisis de un material sólido para la producción de un material de referencia homogéneo y estable, por medio del control en cada una de las etapas bajo la ISO 17034: "General requirements for the competence of reference material producers". En la etapa de preparación la muestra es secada a 105°C±5 hasta peso constante, pulverizado con granulometría tal que se encuentre 100% <200µTy (Nº200 ASTM), homogeneizado, dividido y finalmente envasado.							
ESTADO DE HOMOGENEIDAD	Para el test de homogeneidad se seleccionó 10 muestras representativas del lote. La evaluación de homogeneidad se basa en la guía ISO 80. A partir de los resultados obtenidos se realizó un estudio de variabilidad entre y dentro de las muestras ensayadas. El test de homogeneidad indica que no hay diferencias significativas, por lo cual se concluye que a un nivel de confianza del 95%, existe una distribución homogénea de los analitos evaluados presente en el material de referencia.							
INSTRUCCIÓN PARA LA ESTABILIDAD, TRANSPORTE Y ALMACENAMIENTO	Evitar que el material de referencia sea expuesto a condiciones no controladas de temperatura, luz y exposición a la atmósfera con tal de eliminar procesos de óxido-reducción. El tipo y tamaño de los envases para su transporte y almacenamiento está de acuerdo a la cantidad del material de referencia preparado, privilegiando en todo momento sus propiedades de manera tal que permitan su óptimo manejo. El material de referencia preparado se encuentra en sobres aluminizados y sellados, los cuales deben ubicarse en espacios controlados para su conservación.							
INSTRUCCIONES PARA EL USO CORRECTO DEL MATERIAL DE REFERENCIA	Cerrar inmediatamente después de su uso. Mantener bajo condiciones de temperatura controlada los MR en uso (10°C a 30°C) Mantener en todo momento el MR en lugar exento de polvo y humedad. Evitar devolver restos de material al envase original.							
II. RESUMEN DE VALIDACIÓN								
ELEMENTO (ANALITO)	UNIDADES	VALOR NOMINAL	INCERTIDUMBRE EXPANDIDA (K=2)	ELEMENTO (ANALITO)	UNIDADES	VALOR NOMINAL	MIN (1DS)	MAX (1DS)
Cu Vol	%	30.42	0.13	Cu Vol	%	30.42	30.28	30.56
Ins	%	6.29	0.46	Ins	%	6.29	5.97	6.60
Mo	%	0.310	0.060	Mo	%	0.310	0.291	0.330
Ag	ppm	72.1	4.0	Ag	ppm	72.1	68.1	76.0
CuT	%	30.392	0.470	CuT	%	30.392	29.699	31.085
Fe	%	25.45	0.95	Fe	%	25.45	24.09	26.80

Nota: Elaboración propia a partir resultados obtenidos en laboratorio químico.