

# Universidad Nacional de Ingeniería

Facultad de Ingeniería Química y Textil



INFORME FINAL DEL CURSO DE ACTUALIZACIÓN PROFESIONAL

**“DETERMINACIÓN DE HIERRO TOTAL BAJO LA NORMA ISO/IEC  
17025:2017 EN MUESTRAS DE EXPLORACIÓN GEOLÓGICA”**

PARA OBTENER EL TÍTULO PROFESIONAL DE INGENIERO QUÍMICO

ELABORADO POR

GILVER AMDERSON QUISPE OLARTE

 [0009-0004-8467-7058](https://orcid.org/0009-0004-8467-7058)

ASESOR

Dr. Lic. JORGE LUIS BREÑA ORÉ

 [0000-0001-6450-7052](https://orcid.org/0000-0001-6450-7052)

LIMA – PERÚ

2025

---

Citar/How to cite	Quispe Olarte [1]
Referencia/Reference	[1] G. Quispe Olarte, “ <i>Determinación de hierro total bajo norma ISO/IEC 17025:2017 en muestras de exploración geológica</i> ” [Informe final del curso de actualización profesional]. Lima (Perú): Universidad Nacional de Ingeniería, 2025.
Estilo/Style: IEEE (2020)	

---



---

Citar/How to cite	(Quispe, 2025)
Referencia/Reference	Quispe, G. (2025). <i>Determinación de hierro total bajo norma ISO/IEC 17025:2017 en muestras de exploración geológica</i> . [ Informe final del curso de actualización profesional, Universidad Nacional de Ingeniería]. Repositorio institucional Cybertesis UNI.
Estilo/Style: APA (7ma ed.)	

---

### ***Dedicatoria***

*Dedico este trabajo a mis padres, Julián y Lourdes, por su incondicional apoyo a lo largo de mi formación profesional. Quienes me apoyaron en todo momento.*

## **Agradecimientos**

Agradecer a mis familiares y amistades por su constante apoyo moral, por compartir conmigo sus experiencias y por estar presente en cada paso hacia el cumplimiento de mis metas.

También extendo mi reconocimiento a los docentes de la Universidad Nacional de Ingeniería, que con vocación de enseñanza y compromiso con la formación académica inspiraron en mí el interés por el método científico y el pensamiento crítico.

## Resumen

El estudio titulado determinación de hierro total bajo norma ISO/IEC 17025:2017 en muestras de exploración geológica tiene como objetivo validar el método volumétrico para cuantificar hierro en muestras de exploración geológica, asegurando su precisión y exactitud bajo los estándares de la norma ISO/IEC 17025:2017. La investigación se concentra en evaluar parámetros como precisión, veracidad, límites de detección y cuantificación, además de la trazabilidad metrológica. Se empleó un enfoque cuantitativo, analizando muestras en varios niveles de concentración sea bajo, medio y alto mediante técnicas de volumetría redox, utilizando dicromato de potasio como agente valorante.

Los resultados demostraron que se cumple con los criterios de validación para el método de ensayo, mostrando alta precisión ( $RSD < 0.4\%$ ) y veracidad (recuperación cercana al 100% en materiales de referencia certificados). Se estableció un rango de trabajo entre 11.8% y 55.67% de hierro, con límites de detección de 0.193% y límites de cuantificación de 11.7%. La incertidumbre expandida se calculó considerando fuentes como volumen, masa, normalidad y reproducibilidad. Entre las conclusiones más importantes se infiere que el método demuestra que es confiable y es el adecuado para su implementación en laboratorios acreditados, cumpliendo con los requisitos de la norma ISO/IEC 17025:2017.

**Palabras clave:** Hierro total, volumetría redox, ISO/IEC 17025, validación de métodos, exploración geológica.

## Abstract

The study, entitled Determination of Total Iron Under ISO/IEC 17025:2017 in Geological Exploration Samples, aims to validate the volumetric method for quantifying iron in geological samples, ensuring its precision and accuracy under the standards of ISO/IEC 17025:2017. The research focuses on evaluating parameters such as precision, trueness, detection and quantification limits, as well as metrological traceability. A quantitative approach was employed, analyzing samples at three concentration levels (low, medium, and high) using redox titration techniques, using potassium dichromate as the titrant.

The results demonstrated that the method meets the validation criteria, showing high precision ( $RSD < 0.4\%$ ) and trueness (recovery close to 100% in certified reference materials). A working range of 11.8% to 55.67% iron was established, with detection and quantification limits of 0.193% and 11.7%, respectively. The expanded uncertainty was calculated considering sources such as volume, mass, normality, and reproducibility.

Conclusions: The method is reliable and suitable for implementation in accredited laboratories, meeting the requirements of ISO/IEC 17025:2017.

**Keyword:** Total iron, redox volumetry, ISO/IEC 17025, method validation, geological exploration.

## Tabla de Contenido

	Pág.
Resumen.....	v
Abstract.....	vi
Siglas .....	xiii
Introducción.....	xiv
Capítulo I. Parte introductoria del trabajo .....	1
1.1 Generalidades .....	1
1.2 Descripción del problema .....	5
1.2.1 Planteamiento general del problema.....	7
1.2.2 Planteamientos específicos del problema .....	7
1.3 Objetivos del estudio .....	7
1.3.1 Objetivo general.....	7
1.3.2 Objetivos específicos .....	7
1.4 Antecedentes investigativos .....	8
1.4.1 Antecedentes internacionales .....	8
1.4.2 Antecedentes nacionales .....	10
2. Capítulo II. Marco teórico y conceptual .....	12
2.1 Geoquímica.....	12
2.2 Análisis de muestras geoquímicas .....	15
2.2.1 Área preparación de muestras .....	15
2.2.2 Área de pesado de muestras .....	16
2.2.3 Área de análisis químico .....	17
2.2.4 Área instrumental (ICP-OES) .....	17
2.2.5 Determinación de hierro total por volumetría.....	17

2.3	Análisis volumétrico.....	19
2.3.1	Tipos de análisis volumétrico .....	19
2.3.2	Análisis químico en la determinación de hierro total.....	20
2.4	Procedimiento del método volumétrico.....	26
2.4.1	Cálculos y resultados.....	29
2.5	Norma técnica peruana NTP-ISO/IEC 17025:2017 .....	29
2.5.1	Beneficios de la implementación de la norma ISO 17025 .....	33
2.5.2	Validación del método de la determinación de hierro total .....	33
2.5.3	Parámetros de validación.....	34
2.5.4	Determinación de la precisión .....	40
2.5.5	Determinación de la veracidad.....	42
2.5.6	Determinación de rango de trabajo .....	43
2.5.7	Selectividad .....	43
2.5.8	Linealidad .....	43
2.5.9	Límite de detección.....	44
2.5.10	Límite de cuantificación .....	44
2.5.11	Incertidumbre .....	44
2.5.12	Sensibilidad .....	47
2.5.13	Robustez .....	48
2.6	Marco conceptual.....	48
3.	Capítulo III. Desarrollo del trabajo .....	52
3.1	Metodología de investigación .....	52
3.2	Desarrollo del trabajo .....	54
3.3	Evaluación de la precisión.....	56

3.3.1	Evaluación de la normalidad y homogeneidad de los datos .....	63
3.3.2	Homogeneidad de datos .....	65
3.3.3	Evaluación de la precisión del método .....	68
3.4	Evaluación de la veracidad.....	74
3.5	Rango del método .....	81
3.6	Selectividad.....	81
3.7	Límite de detección .....	83
3.8	Límite de cuantificación .....	84
3.9	Incertidumbre de medición .....	84
Capítulo IV. Análisis y discusión de resultados.....		95
Conclusiones.....		97
Recomendaciones.....		98
Referencias bibliográficas .....		100
Anexos .....		104

## Lista de tablas

<b>Tabla 1</b> Ácidos utilizados para disolver muestras.....	21
<b>Tabla 2</b> Agentes oxidantes utilizados para la titulación .....	22
<b>Tabla 3</b> Indicadores redox.....	24
<b>Tabla 4</b> Tabla de ANOVA.....	39
<b>Tabla 5</b> Análisis realizado en el nivel bajo.....	56
<b>Tabla 6</b> Análisis realizado en el nivel medio.....	57
<b>Tabla 7</b> Análisis realizado en el nivel alto.....	58
<b>Tabla 8</b> Valores de tablas H y K de Mandel y Cochran .....	59
<b>Tabla 9</b> Resultados del H y K de Mandel en el nivel bajo.....	59
<b>Tabla 10</b> Resultados del H y K de Mandel en el nivel medio.....	60
<b>Tabla 11</b> Resultados del H y K de Mandel en el nivel alto.....	60
<b>Tabla 12</b> Prueba de Cochran en el nivel bajo.....	61
<b>Tabla 13</b> Prueba de Cochran en el nivel medio.....	61
<b>Tabla 14</b> Prueba de Cochran en el nivel alto.....	62
<b>Tabla 15</b> Resultado de la Prueba de Grubbs .....	62
<b>Tabla 16</b> Valores de Grubbs .....	63
<b>Tabla 17</b> Resultados de los Intervalos de confianza de Bonferroni .....	65
<b>Tabla 18</b> Resultados de los Intervalos de confianza de Bonferroni .....	66
<b>Tabla 19</b> Resultados de los Intervalos de confianza de Bonferroni .....	67
<b>Tabla 20</b> Análisis de varianza en el nivel bajo.....	69
<b>Tabla 21</b> Análisis de varianza en el nivel medio.....	70
<b>Tabla 22</b> Análisis de varianza en el nivel alto.....	70
<b>Tabla 23</b> Resultados del $S_r$ y $S_R$ .....	72
<b>Tabla 24</b> Resultados de $RSD_r$ y $RSD_R$ .....	72
<b>Tabla 25</b> Análisis realizado en el nivel bajo del estándar OREAS 680 .....	75
<b>Tabla 26</b> Resultados del cálculo del T de Student .....	76
<b>Tabla 27</b> Resultados del análisis en el nivel medio del estándar GIOP-99.....	77

<b>Tabla 28</b>	Resultados del cálculo del T de Student .....	78
<b>Tabla 29</b>	Resultados del análisis en el nivel alto del estándar OREAS 403 .....	79
<b>Tabla 30</b>	Resultados del cálculo del T de Student .....	80
<b>Tabla 31</b>	Rango del método de ensayo.....	81
<b>Tabla 32</b>	Resultados de una muestra con 30.8% de hierro .....	82
<b>Tabla 33</b>	Resultados con adición de interferente .....	83
<b>Tabla 34</b>	Resultado T-student para selectividad .....	83
<b>Tabla 35</b>	Resultados del análisis de blancos.....	84
<b>Tabla 36</b>	Cálculo de la incertidumbre del volumen bureta.....	87
<b>Tabla 37</b>	Cálculo de la incertidumbre peso muestra.....	88
<b>Tabla 38</b>	Cálculo de la incertidumbre peso molecular .....	89
<b>Tabla 39</b>	Cálculo de la incertidumbre del volumen fiola .....	90
<b>Tabla 40</b>	Cálculo de la incertidumbre peso reactivo .....	90
<b>Tabla 41</b>	Cálculos de la incertidumbre pureza del reactivo .....	91
<b>Tabla 42</b>	Cálculo de la incertidumbre de la normalidad.....	91
<b>Tabla 43</b>	Cálculo de la incertidumbre del peso equivalente.....	92
<b>Tabla 44</b>	Cálculo de la incertidumbre de la reproducibilidad .....	92
<b>Tabla 45</b>	Cálculo de incertidumbres en los diferentes niveles .....	93
<b>Tabla 46</b>	Resumen del cálculo para la incertidumbre %Fe.....	93
<b>Tabla 47</b>	Cálculo incertidumbre expandida .....	94

## Lista de Figuras

<b>Figura 1</b>	Demanda mundial de acero en toneladas métricas (Mt) por año .....	1
<b>Figura 2</b>	Países importadores de concentrado de hierro.....	2
<b>Figura 3</b>	Proceso que se sigue en la etapa de exploración geológica.....	3
<b>Figura 4</b>	Minerales de hierro.....	13
<b>Figura 5</b>	Diagrama de flujo de una unidad minera de hierro .....	14
<b>Figura 6</b>	Bureta y matraz para realizar la titulación .....	18
<b>Figura 7</b>	La difenilamina se convierte en difenilbencidina .....	25
<b>Figura 8</b>	La difenilbencidina.....	26
<b>Figura 9</b>	La difenilamina ácida 4-sulfónico.....	26
<b>Figura 10</b>	Jerarquía de trazabilidad metrológica .....	32
<b>Figura 11</b>	Prueba de Anderson Darling para el nivel bajo .....	63
<b>Figura 12</b>	Prueba de Anderson Darling para el nivel medio .....	64
<b>Figura 13</b>	Prueba de Anderson Darling para el nivel alto .....	64
<b>Figura 14</b>	Análisis de igualdad de varianzas en el nivel bajo .....	66
<b>Figura 15</b>	Análisis de igualdad de varianzas en el nivel medio .....	67
<b>Figura 16</b>	Análisis de igualdad de varianzas en el nivel alto .....	68
<b>Figura 17</b>	Gráfico de %Fe vs <i>RSDr</i> .....	73
<b>Figura 18</b>	Gráfico de %Fe vs <i>RSDR</i> .....	73
<b>Figura 19</b>	Prueba de normalidad en el nivel bajo.....	76
<b>Figura 20</b>	Prueba de normalidad en el nivel medio .....	78
<b>Figura 21</b>	Prueba de normalidad en el nivel alto.....	80
<b>Figura 22</b>	Identificación de fuentes de incertidumbre.....	86
<b>Figura 23</b>	Contribución relativa de las fuentes de incertidumbre.....	94

## Siglas

RSD: Desviación estándar relativa

ISO: Organización Internacional de Normalización

IEC: Comisión Electrotécnica Internacional

ICP-OES: Espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado Inductivamente.

INACAL: Instituto Nacional de Calidad

ANOVA: Análisis de varianza

LD: Límite de detección

LC: Límite de cuantificación

ppb: partes por billón

## Introducción

El hierro es uno de los metales con relevancia en la industria minera y metalúrgica, siendo fundamental en la producción de acero y otros materiales esenciales para el desarrollo económico. La determinación precisa de su concentración en muestras geológicas es crucial para la exploración, evaluación de yacimientos y control de calidad en procesos mineros. En este contexto, el presente trabajo titulado determinación de hierro total bajo norma ISO/IEC 17025:2017 en muestras de exploración geológica busca validar un método analítico basado en volumetría redox, asegurando su confiabilidad y cumplimiento con los estándares internacionales de calidad.

El presente estudio se desarrolla según los requisitos de la norma ISO/IEC 17025:2017, que se establece para la competencia técnica de los laboratorios de ensayo y calibración, siendo de importancia los requisitos a considerar para laboratorios de ensayo. La implementación de esta norma garantiza que los resultados analíticos sean precisos, trazables y aceptados globalmente, lo que es especialmente relevante en un sector donde las decisiones comerciales y técnicas dependen de datos confiables. La investigación se enfoca en la validación del método volumétrico para la cuantificación de hierro total en muestras de exploración geológica, un procedimiento ampliamente utilizado por su bajo costo, simplicidad y robustez.

El método empleado se basa en la titulación redox con dicromato de potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ), donde el hierro en estado ferroso ( $Fe^{2+}$ ) se oxida a férrico ( $Fe^{3+}$ ) en medio ácido. Este proceso incluye etapas clave como la digestión de la muestra, reducción con cloruro de estaño ( $SnCl_2$ ) y valoración con un indicador redox (difenilamina sulfonato). La validación del método abarca la evaluación de parámetros críticos como precisión (repetibilidad y reproducibilidad), exactitud (mediante comparación con estándares certificados), límites de detección y límites de cuantificación, selectividad frente a interferentes como el cobre, y la determinación de la incertidumbre de medición.

Los resultados obtenidos demuestran que el método de ensayo sí cumple con los criterios de aceptación que están establecidos en la norma ISO/IEC 17025:2017. La precisión se confirmó mediante análisis estadísticos (pruebas de Mandel, Cochran y ANOVA), mostrando una desviación estándar relativa (RSD) menor al 0.4% en los tres niveles de concentración evaluados. La exactitud se verificó con materiales de referencia certificados, obteniéndose resultados de t-student aceptables. Además, se estableció un rango de trabajo entre 11.8% y 55.67% de hierro, con límites de detección de 0.193% y límite de cuantificación de 11.7%.

La incertidumbre de medición se calculó mediante un enfoque "bottom-up", considerando contribuciones clave como la calibración de equipos, pureza de reactivos y variabilidad entre analistas. Este análisis permitió identificar las principales causantes de error y optimizar el proceso para minimizar su impacto.

En el capítulo I se desenvuelve un marco general de la investigación, destacando la importancia del hierro en la industria minera y su repercusión en la economía global. Se describe el problema de investigación, centrado en la necesidad de avalar resultados confiables en el análisis de hierro mediante métodos normalizados. Además, se plantean los objetivos generales y específicos, que contienen la evaluación de la precisión y exactitud del método volumétrico, la obtención de los límites de detección y cuantificación, y la garantía de trazabilidad metrológica. Finalmente, se presentan antecedentes nacionales e internacionales que respaldan la relevancia de la investigación.

En el capítulo II se desarrollan los fundamentos teóricos que sustentan la investigación. Se abordan conceptos clave como la geoquímica de los minerales de hierro, los procesos en la preparación de muestras y las técnicas analíticas empleadas en el laboratorio, con especial énfasis en el método volumétrico por oxidación-reducción (redox). Asimismo, se detallan los principios de la norma ISO/IEC 17025:2017, incluyendo sus requisitos técnicos y de gestión, así como los parámetros de validación de métodos analíticos (precisión, exactitud, selectividad, límites de detección y cuantificación, rango de trabajo, incertidumbre, entre otros).

En el capítulo III se aborda la metodología aplicada en el estudio, detallando el diseño experimental, los materiales y equipos utilizados, así como las instrucciones para la validación del método. Los resultados de los análisis realizados se presentan en tres niveles de concentración de hierro (bajo, medio y alto), evaluando la repetibilidad y reproducibilidad mediante pruebas estadísticas como Mandel (h y k), Cochran, Grubbs y ANOVA. También se presenta los resultados de la evaluación de la veracidad realizado en tres niveles de concentración de diferentes materiales de referencia. Además, se calcula la incertidumbre de medición mediante el enfoque "bottom-up", considerando todas las fuentes de variabilidad.

En el capítulo IV se interpretan los datos obtenidos, contrastándolos con los criterios de aceptación indicados por la norma. Se discuten aspectos como la precisión del método (evaluada mediante desviaciones estándar relativas), la veracidad (comparando con materiales de referencia certificados) y la incertidumbre expandida.

Finalmente, se muestran las conclusiones y recomendaciones, destacando la viabilidad del método para su implementación en laboratorios acreditados. En síntesis, este trabajo contribuye a la estandarización de técnicas analíticas en la industria minera, asegurando que los resultados de hierro total en muestras geológicas sean precisos, confiables y acordes a los más altos estándares de calidad internacional. Este trabajo no solo valida una técnica analítica robusta para la determinación de hierro en muestras geológicas, sino que también crea un marco de referencia para la acreditación de laboratorios bajo estándares internacionales. Los hallazgos tienen implicaciones significativas para la industria minera, donde la confiabilidad de los resultados es importante para la toma de decisiones técnicas y comerciales.

# Capítulo I. Parte introductoria del trabajo

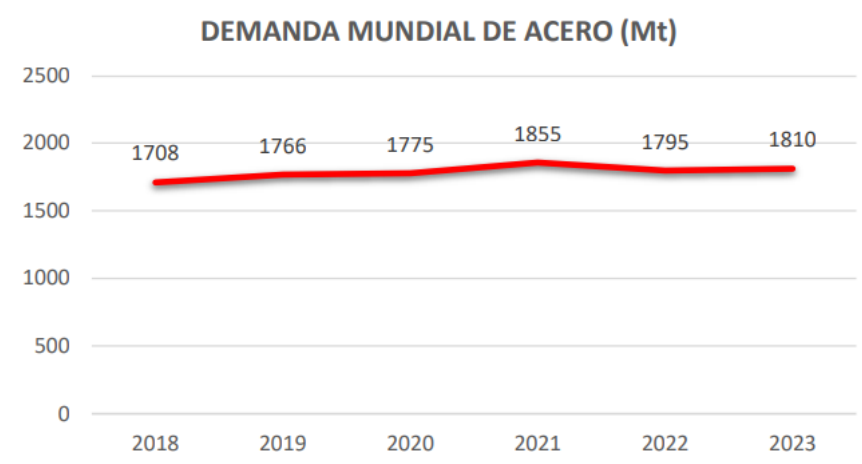
## 1.1 Generalidades

La demanda del mineral hierro está vinculada a la producción de acero en China. Cuando el país pasó a convertirse en un importante productor de acero y su producción aumentó vertiginosamente de 1973 en 25 millones de toneladas a 131 millones de toneladas en 2000, las importaciones de minerales de alta calidad aumentaron. La tendencia indica que las variaciones en las tasas de producción de acero tienen una demanda directa con mineral de hierro y, como resultado, aumenta su precio. China se convirtió en el principal actor en el mercado mundial del mineral de hierro, y sus importaciones influyen en los precios del mineral de hierro de manera significativa. (Astier, 2015).

El aumento en la demanda mundial de acero fue incrementándose en la última década, tal como se describe en la figura 1, para la producción del acero se requiere de concentrados de hierro que son productos del procesamiento del mineral del hierro.

**Figura 1**

*Demanda mundial de acero en toneladas métricas (Mt) por año*

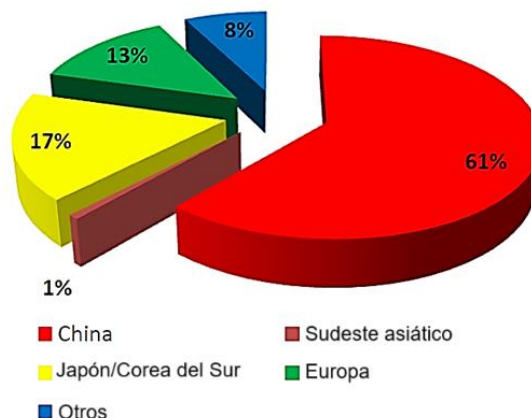


Nota. Tomado de: Asociación Mundial del Acero. (Shougang Hierro Perú, 2023)

Los países con mayor demanda de concentrado de hierro se muestran en la figura 2.

**Figura 2**

*Países importadores de concentrado de hierro*



*Nota:* Tomado de (Rojas S. & Gómez H., 2014)

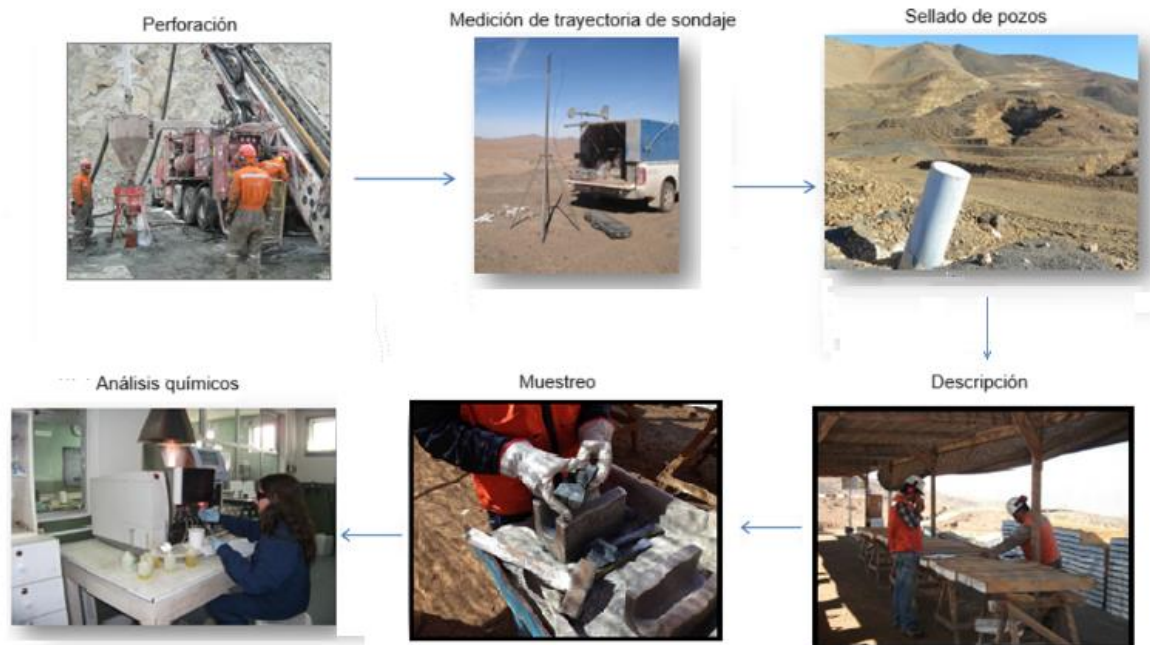
Las empresas mineras que explotan yacimiento de hierro son las productoras de concentrado de hierro por lo que ofrecen productos que se clasifican principalmente, por su granulometría en: granzas, concentrado para peletización, finos de sinterización, pélets de minerales de hierro fragmentado y pélets para horno. Muchos de ellos se usan como materia prima para la producción de acero. (Grupo CAP Minería, 2025) (*Shougang Hierro Perú, 2025*)

Para llevar a cabo la producción de concentrado de hierro la empresa minera cuenta con varias etapas en su proceso, desde la estimación de recursos hasta la obtención de los productos, para tal fin la empresa minera debe realizar la evaluación de depósitos de minerales y la caracterización de minerales para estimar la calidad del yacimiento y su viabilidad económica. Las etapas son exploración geológica, perforación, disparo, carguío, chancado, envío de crudos, planta beneficio chancado, planta concentradora concentración, peletización y embarque.

En la etapa de exploración geológica se da el proceso que se menciona en la figura 3, de esta forma se vincula los análisis químicos de las muestras de exploración geológica con el proceso que se da en la etapa de exploración geológica.

**Figura 3**

*Proceso que se sigue en la etapa de exploración geológica*



*Nota.* Tomado de (Rojas S. & Gómez H., 2014)

La empresa minera para asegurar la calidad en los resultados químicos de las muestras de exploración geológica cuenta con un laboratorio químico para el análisis químico de las muestras, también conocido como Laboratorio Geoquímico. Es indispensable conocer los resultados para llevar a cabo la estimación de reservas de minerales de hierro para ello es necesario asegurar el control de calidad de los resultados químicos

La actividad principal de la minera es la producción de concentrado de hierro con una capacidad instalada que pueden rondar los 15 millones de toneladas que son transportados hacia el puerto para ser llevados al extranjero.(Grupo CAP Minería, 2025).

El presente trabajo se enfoca en la etapa de exploración geológica, en particular en el Laboratorio Geoquímico donde se realiza el análisis químico de las muestras de la etapa mencionada. Por lo que es de interés conocer el porcentaje de hierro en muestras de exploración geológica ya que de estos resultados dependerá las decisiones que se tomen para la evaluación de depósitos de minerales, caracterización de minerales y seleccionar

adecuadamente los procesos en planta-beneficio en donde se obtiene el concentrado de hierro. El número de muestras dependerá de los sondeos y las profundidades realizadas, pueden llegar hasta las 7000 muestras mensuales. Por ello la importancia del laboratorio geoquímico para destacar un papel importante en asegurar la confiabilidad de los resultados en los análisis para la determinación de hierro total en muestras de exploración geológica.

Para proceder a la determinación del porcentaje de hierro, usaremos técnicas analíticas por vía húmeda para ser cuantificados en el instrumento de análisis ICP-OES, el cual nos da el barrido de todos los analitos presente en la muestra geológica, de aquí posteriormente realizaremos la determinación de hierro total por vía húmeda, que lleva de nombre determinación de hierro volumétrico el cual es un método basado en el análisis químico cuantitativo, específicamente es un análisis volumétrico directo y de reacción tipo óxido-reducción (método redox). El método redox sirve para la determinación de hierro (III) en muestras de exploración geológica, el cual se consigue mediante la reacción redox entre el dicromato de potasio y el sulfato de hierro (II).

Lograr la excelencia operativa en el laboratorio conlleva hacia la acreditación bajo los requerimientos de la norma ISO/IEC 17025:2017, ya que establece un sistema de gestión que asegura la idoneidad de los análisis químicos. Al adoptar esta norma, los laboratorios no solo optimizan sus procedimientos, sino que también obtienen un aval internacional que respalda la calidad de sus resultados, reforzando la confianza de los clientes y facilitando su competitividad en el mercado.

La acreditación promueve el comercio global y reduce la necesidad de replicar las pruebas en los países importadores asegurando que los resultados de los métodos de ensayo sean aceptados en todo el mundo. La acreditación ayuda a minimizar las barreras comerciales y promover la aceptación de los resultados de las pruebas en el contexto mundial. (Panhwar et al., 2020)

La acreditación de laboratorios bajo la norma ISO/IEC 17025:2017 se convierte en un requisito fundamental para garantizar la competencia técnica, la validez de los

resultados y la confianza en los análisis químicos cuantitativos. Esta norma abarca los requerimientos técnicos como los requerimientos de gestión, con el fin de asegurar que los datos obtenidos sean confiables y trazables a estándares internacionales.

Por lo que el siguiente paso a seguir es validar el método de ensayo titulado determinación de hierro total por el método volumétrico en muestras de exploración geológica evaluando la precisión, la veracidad, el límite de detección, el límite de cuantificación, el rango del método, la selectividad e incertidumbre.

## **1.2 Descripción del problema de investigación**

La empresa minera puede ser de procedencia nacional o extranjera, que cuente con el suficiente capital para llevar a cabo la producción de concentrado de hierro, quien se encarga de la exploración y explotación de minerales de hierro a tajo o cielo abierto, además debe contar con una planta beneficio para obtener como producto principal el concentrado de hierro los cuales son exportadas al extranjero. La empresa minera posee un Laboratorio Geoquímico, es ahí donde se realizan los análisis químicos de minerales. El laboratorio debe contar con las áreas de preparación de muestras; área de pesado de muestras, área de vía húmeda, área instrumental para la determinación de analitos por ICP-OES.

Las muestras provenientes del área de geología llegan en bolsas de polietileno con peso aproximado de 2 a 3 kg contenidos dentro de grandes bolsas que pueden portar material por cientos de kilos, las muestras tienen forma de piedras de 2 a 3 pulgadas, vienen a representar los taladros de exploración geológica, además de las muestras vienen los controles de calidad puestas por el área de geología, los cuales son duplicados de muestras, materiales de referencias, sílice o cuarzo. El tratamiento de las muestras inicia en el área de preparación física de muestras con el chancado primario, seguido del chancado secundario y por último el pulverizado de muestras; se codifican adecuadamente cada muestra para luego ser llevados al área de balanza donde se pesan las muestras

para luego continuar su análisis en las áreas correspondientes, siendo de interés para el tema en investigación el área de vía húmeda.

En el Laboratorio Geoquímico, específicamente en el área de vía húmeda se pueden abarcar otras técnicas analíticas que pueden ser la determinación de insolubles, digestión química para análisis instrumental, filtración y la determinación de hierro por volumetría. El análisis del presente estudio es la determinación de hierro total por el método volumétrico en muestras de exploración geológica, el cual tiene su base en el análisis volumétrico directo por el principio de óxido-reducción, siendo el principal metal de interés el hierro, ya que éstos minerales se disponen para ser llevados a la planta concentradora donde se procesan y se obtiene el concentrado de hierro, siendo el negocio principal de la minera.

Ante ello surge la necesidad de garantizar la precisión de los análisis para la determinación de hierro total por el método volumétrico en muestras geológicas, por lo que se vuelve prioridad por parte del Laboratorio Geoquímico la acreditación del método de ensayo titulado determinación de hierro total por el método volumétrico en muestras de exploración geológicas según la norma ISO/IEC 17025:2017.

El Laboratorio Geoquímico tiene como finalidad operar bajo los requerimientos de la norma ISO/IEC 17025:2017 en el método de análisis de la determinación de hierro total por volumetría, lo cual permite que el laboratorio pueda operar de forma eficiente, haciendo reportes válidos y reproducibles en cualquier parte y momento asegurando la confianza de parte de la minera. Además, las muestras analizadas en el laboratorio para determinar el porcentaje de hierro son también analizadas en el laboratorio de planta y/o constatadas con otros laboratorios. Por lo tanto, debemos garantizar que nuestros resultados deban estar dentro de las tolerancias y el alcance adecuado del método de análisis.

### **1.2.1 Planteamiento general del problema de investigación**

¿Cuál es la metodología para determinar el contenido de hierro total por el método volumétrico en muestras de exploración geológica bajo los requerimientos de la norma ISO/IEC 17025:2017?

### **1.2.2 Planteamientos específicos del problema del problema de investigación**

- ¿Cómo evaluar la precisión y exactitud del método volumétrico para la determinación de hierro total, mediante el análisis de estándares de referencia certificados y estudios de repetibilidad y reproducibilidad, bajo el requerimiento de la norma ISO/IEC 17025:2017?
- ¿Cómo determinar el límite de detección, límite de cuantificación, rango de trabajo, selectividad e incertidumbre de medición del método volumétrico basado en la norma ISO/IEC 17025:2017?
- ¿Cómo garantizar la trazabilidad metrológica de las mediciones mediante protocolos de calibración con patrones certificados y control de condiciones ambientales?

## **1.3 Objetivos del estudio**

### **1.3.1 Objetivo general**

Determinar el contenido de hierro total por el método volumétrico en muestras de exploración geológica bajo los requerimientos de la norma ISO/IEC 17025:2017.

### **1.3.2 Objetivos específicos**

Evaluar la precisión y exactitud del método volumétrico para la cuantificación de hierro total, mediante el análisis de muestras de minerales y materiales de referencia certificados y realizar estudios de repetibilidad y reproducibilidad, bajo la norma ISO/IEC 17025:2017.

Establecer el límite de detección, el límite de cuantificación, el rango de trabajo, la selectividad e incertidumbre de medición del método volumétrico basado en la norma ISO/IEC 17025:2017.

Garantizar la trazabilidad metrológica de las mediciones mediante protocolos de calibración con patrones certificados y control de condiciones ambientales.

## **1.4 Antecedentes investigativos**

### **1.4.1 Antecedentes internacionales**

El estudio de Báez (2017), en la tesis titulada "Estandarización de métodos analíticos para la determinación de hierro total, hierro disuelto y hierro ferroso en agua natural, potable y residual (domésticas y no domésticas) en el laboratorio del Centro de Estudios e Investigaciones Ambientales (CEIAM)", (p.1), desarrolló la estandarización de los métodos analíticos para determinar la concentración de hierro total, hierro disuelto y hierro ferroso en agua. La metodología se basó en la colorimetría mediante la espectroscopia de absorción molecular UV-Vis, siguiendo el Método de la Fenantrolina y la Norma Técnica Colombiana NTC-ISO/IEC 17025. Los objetivos principales fueron estandarizar los métodos analíticos y establecer criterios de calidad para asegurar resultados confiables en la medición de hierro en agua. Se verificaron las variables literarias, se determinaron las cifras analíticas de mérito (linealidad, precisión, exactitud, etc.) y se estimó la incertidumbre asociada a las mediciones. Se concluyó que los métodos estandarizados son lineales, precisos y exactos, y que los resultados obtenidos son confiables para la determinación de hierro en agua.

De la misma manera, Herrera (2020), en la tesis titulada "Validación y estimación de incertidumbre de un método analítico para cuantificar hierro total por el método colorimétrico de la fenantrolina en agua potable y natural", (p.1), validó un método analítico basado en métodos normalizados para el análisis de agua potable y aguas residuales (22ª ed.) para determinar hierro total en aguas naturales mediante la formación de un complejo

rojo-anaranjado con fenantrolina, medido por espectrofotometría UV-Vis. La metodología incluyó la evaluación de parámetros como exactitud (veracidad y repetibilidad), precisión intermedia, linealidad ( $R^2=0.9999$ ), límites de detección (0.01 mg/L) y límite de cuantificación (0.03 mg/L), así como la estimación de incertidumbre según la guía GUM, identificando el volumen final de muestra como la mayor fuente de incertidumbre ( $\pm 0.05$  mg/L para 0.48 mg/L). Los resultados demostraron que el método es exacto (recuperación del 100.21% en material de referencia), preciso ( $RSD\% < 10\%$ ) y lineal, cumpliendo con los criterios de aceptación establecidos. Las conclusiones destacaron la confiabilidad del método para su implementación en el laboratorio, su trazabilidad a estándares internacionales y su idoneidad para poder acreditarse bajo la norma ISO/IEC 17025, aportando una herramienta robusta para el monitoreo de calidad del agua.

Por otro lado, Buitrón et al. (2021), en el estudio titulado "Validación del método para la determinación de oro por ensayo al fuego combinado con espectrometría de absorción atómica en muestras geológicas mineras metalúrgicas", (p.1), realizaron una investigación para validar un método analítico basado en la combinación de ensayo al fuego y espectrometría de absorción atómica, con el fin de cuantificar oro en matrices geológicas y mineras, incluyendo sedimentos, rocas, concentrados y relaves. La metodología incluyó la preparación mecánica de muestras, tostación para eliminar sulfuros, fusión con fundentes como óxido de plomo, y cuantificación mediante espectrofotometría de absorción atómica. Se evaluaron parámetros de validación como límites de detección (LD: 0,013 mg/kg) y cuantificación (LC: 0,033 mg/kg), linealidad ( $R^2 \geq 0,998$ ), selectividad, precisión ( $\%CV < 19\%$ ), veracidad (recuperación 70-130%) e incertidumbre (27,6%). Los resultados demostraron que el método es selectivo, lineal y preciso en un rango de 0,033 a 353,3 mg/kg, aunque se identificó que los sulfuros pueden interferir si no se aplica tostación previa. Las conclusiones confirmaron la validez del método para diversas matrices, respaldada por ensayos de aptitud con resultados satisfactorios ( $z\text{-score} \leq 2$ ), lo que lo hace confiable para el control minero y metalúrgico.

#### **1.4.2 Antecedentes nacionales**

El trabajo realizado por Quispe (2017), que lleva de nombre "Validación del método de ensayo Determinación de cobre por volumetría en matriz concentrado de cobre en el Laboratorio Químico Cerro Corona administrado por SGS del Perú SAC", (p.1), describe la validación del método volumétrico para determinar cobre en concentrados de cobre, cumpliendo con los requisitos de calidad y normativas internacionales. La metodología incluyó la evaluación de parámetros como precisión, veracidad, rango, robustez, selectividad e incertidumbre, utilizando pruebas estadísticas como ANOVA, h y k de Mandel, Cochran, Grubbs, y t de Student. Los objetivos fueron demostrar la idoneidad del método, lograr una tolerancia  $\leq 1\%$  para concentraciones  $\geq 20\%$  de cobre, y obtener la acreditación del método por INDECOPI. Los resultados confirmaron que el método es preciso (con desviaciones estándar relativas  $\leq 0.9274\%$ ), veraz (validado con materiales de referencia), robusto (sin influencia significativa de variables operativas) y selectivo (sin interferencia del hierro). Además, se calculó la incertidumbre expandida siguiendo el enfoque "bottom-up". Las conclusiones destacan que el método de ensayo efectúa los requisitos de validación, satisface las necesidades del cliente Gold Fields, y fue acreditado exitosamente el 28 de diciembre de 2013, asegurando la confianza en los resultados de los análisis de concentrados de cobre.

Por otra parte, el estudio de Borrovic (2019), titulado "Implementación de la Norma ISO/IEC 17025:2017 para el Análisis Químico Cuantitativo del Cobre en Muestras de Concentrado por el Método Yodométrico", (p.1), presenta un estudio centrado en la validación del método yodométrico para la determinación de cobre en concentrados, cumpliendo con los requerimientos de la norma ISO/IEC 17025:2017. La metodología incluyó la validación del método de determinación de cobre en muestras de concentrado por el método yodométrico, mediante la evaluación de precisión, veracidad y rango de trabajo, utilizando parámetros estadísticos como las pruebas de Mandel, Cochran y t-Student. Además, se implementaron programas de mantenimiento y calibración de equipos, así

como la formación y evaluación del personal para garantizar la aptitud técnica. Los objetivos principales fueron demostrar la idoneidad del método, afirmar la calidad de los resultados y garantizar la operatividad de los equipos. Las conclusiones destacan que el método es confiable dentro de un rango de 10% a 40% de cobre, con resultados precisos y veraces, y que el personal capacitado cumple con los estándares requeridos. Asimismo, se evidenció la relevancia de los controles de calidad y la trazabilidad metrológica para la acreditación del laboratorio. El trabajo contribuyó al fortalecimiento de los procesos analíticos en SGS-Toromocho, asegurando la confiabilidad de los resultados reportados al cliente.

## Capítulo II. Marco teórico y conceptual

### 2.1 Geoquímica

Encargada de estudiar la integración de principios de la Geología y la Química a través de estudios cuantitativo y cualitativo de la composición de los elementos químicos, elementos trazas y sus isótopos presentes en la tierra, los cuales vendrían representar a indicadores de procesos geológicos y ambientales. Su función principal es determinar la abundancia absoluta y relativa de los elementos, sus patrones de distribución y los procesos que gobiernan su migración y fraccionamiento en las distintas fases de la geósfera.(White W., 2013).

El estudio se basa en el análisis de rocas, minerales, fluidos geológicos y materiales orgánicos, para lo cual utiliza técnicas analíticas avanzadas para entender su evolución geológica, los ciclos geoquímicos naturales y los mecanismos de formación de yacimientos de minerales. En la corteza terrestre abundan los siguientes elementos: silicio, hierro, aluminio, calcio, sodio, potasio y magnesio. La geoquímica tiene como fin principal cuantificar la abundancia elemental en distintos reservorios geológicos, establecer modelos predictivos para identificar la distribución de recursos minerales.

La geoquímica aplicada es una herramienta en la exploración de minerales, basada en el muestreo de suelos, sedimentos, aguas y rocas para identificar anomalías geoquímicas asociadas a la mineralización. Sus ventajas son costo bajo y rapidez a comparación de otros métodos de exploración y se adapta mejor a diversos entornos geográficos. Posteriormente se realiza el sondeo diamantino, los testigos son cortados y muestreados sistemáticamente para llevar al Laboratorio Geoquímico.(White W., 2013)

El sondeo diamantino constituye un método de perforación que tiene como fin la investigación detallada del subsuelo, permitiendo la recuperación de testigos con mínima alteración estructural y mineralógica. Las perforaciones diamantinas pueden alcanzar

profundidades desde algunas decenas hasta algunas centenas de metros y ocasionalmente 500 a 1000 metros. (Soto C., 2022)

El elemento químico hierro se encuentra en los yacimientos de minerales presente en formas diferentes y con variación en los estados de oxidación. Los minerales de hierro que se encuentran por lo general son: limonita, hematita, pirrotita, pirita y magnetita; se muestran en la figura 4. Las estructuras moleculares del mineral de hierro contienen hierro II y hierro III. Al disolver estos minerales con ácidos concentrados como son el ácido clorhídrico y el ácido nítrico, los estados de oxidación (II y III) coexisten en equilibrio. (Scott & Furman, 1939)

**Figura 4**

*Minerales de hierro*

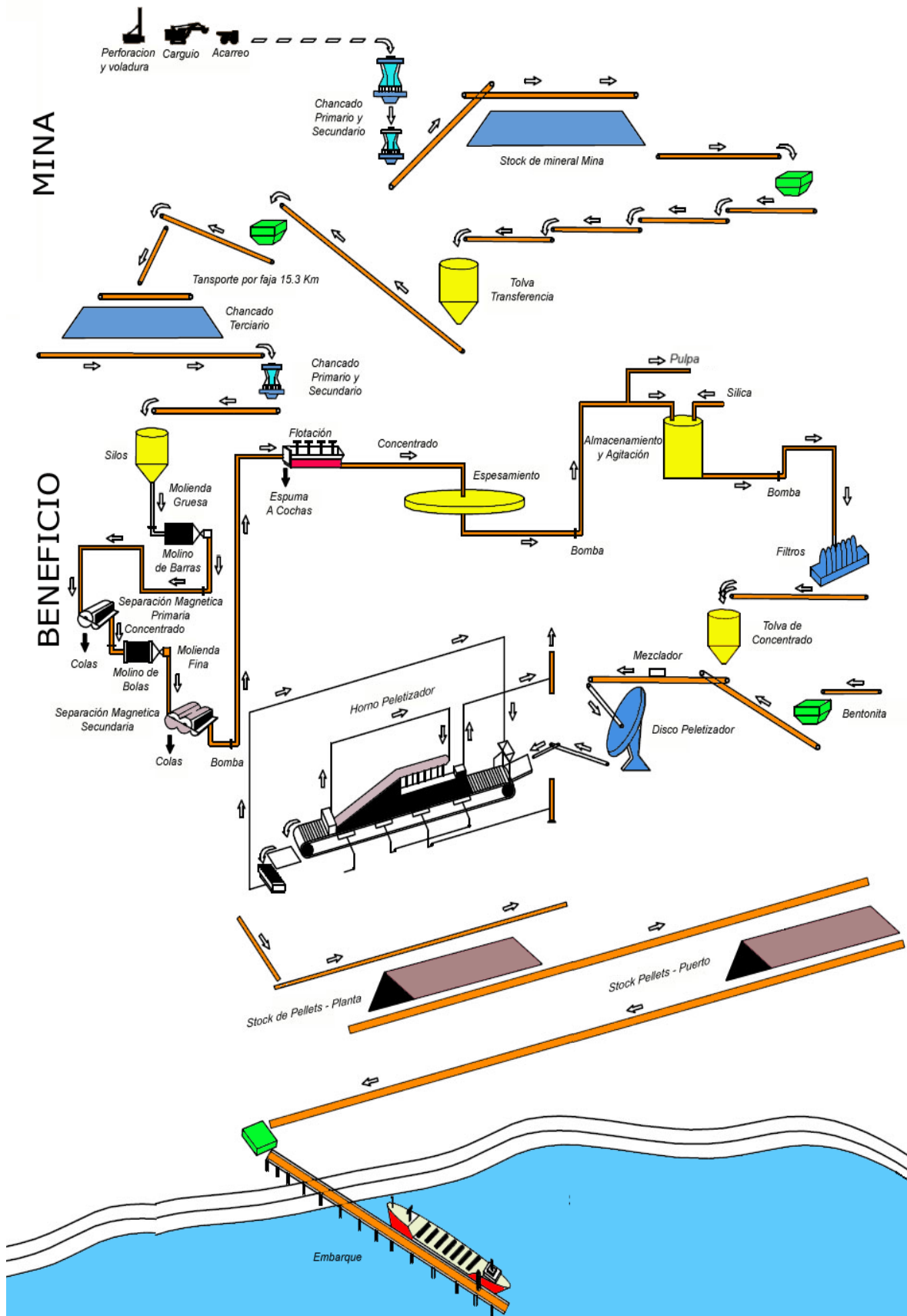
Mineral	Composición Química	Ley en Fe	Imagen
Magnetita	$Fe_2O_3+FeO$	72,4	
Martita	$Fe_2O_3+FeO$ Pseudomorfismo de magnetita	72,4	
Hematita	$Fe_2O_3$	70,0	
Limonita	$Fe_2O_3 \times 3H_2O$	52,3	

*Nota:* Tomado de (Compañía Minera del Pacífico & CAP Minería, 2011)

El procesamiento de minerales de hierro en una unidad minera sigue el diagrama de flujo mostrado en la figura 5 y finalmente concluye en una planta beneficio, donde se obtiene los concentrados del mineral de hierro.

Figura 5

Diagrama de flujo de una unidad minera de hierro



Nota: Etapa mina y etapa planta beneficio. Tomado de (Shougang Hierro Perú, 2025)

Posteriormente, luego de pasar por todas las etapas del proceso de producción de concentrado de hierro se obtiene los productos finales: Granzas, finos, concentrado fino de hierro para peletización. El área de interés a estudiar en el presente informe corresponde a la etapa de exploración geológica.

Las muestras de exploración geológica provenientes del área de geología llegan al área de preparación de muestras del Laboratorio Geoquímico, las muestras pueden tener un peso aproximado de 2 kg y un corte o chancado primario de tamaño 2 pulgadas aproximadamente.

## **2.2 Análisis de muestras geoquímicas**

### **2.2.1 Área preparación de muestras**

Esta área se encarga del acondicionamiento físico de las muestras sólidas los cuales son testigos de sondaje, el tratamiento inicio con el chancado o trituración y finaliza con la pulverización para obtener una granulometría que cumpla con los requerimientos mínimos establecidos para los análisis químicos. Las condiciones aplicadas en esta etapa son determinantes en la calidad y representatividad de los resultados obtenidos en los análisis posteriores. (Valcárcel M. & Ríos A., 1992)

El procedimiento de preparación de muestras se describe a continuación:

La primera etapa es el secado: Las muestras son secadas en bandejas metálicas a temperatura de  $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ , aproximadamente 7 horas, asegurar que la humedad no se encuentra presente en las muestras y pueda interferir en el pesado de muestras lo que podría conllevar a un resultado incorrecto. En todo el proceso se lleva un correcto control de calidad asegurando la codificación correcta de las etiquetas y las muestras en bandeja. (Mendoza R., 2015)

La segunda etapa es el chancado: El tamaño de muestra de 2 a 3 pulgadas se deja enfriar después de salir del horno de secado, para que continúe en la etapa de reducción del tamaño del mineral, por lo que se usarán las chancadoras, éstos cuentan con

mandíbulas de tipo fija y la otra móvil. Al trabajar la chancadora se produce la fragmentación de las muestras en menor tamaño. Luego del chancado primario pasa a un chancado secundario. (Mendoza R., 2015)

La tercera etapa es el cuarteo y homogenizado de las muestras: Para homogenizar las muestras se usa el cuarteador de Rifles. Se encuentra en la parte baja del chancado de esta manera se va homogenizando y reduciendo el tamaño para lograr la mayor representación de la muestra. De aquí salen muestras gruesas que suelen utilizarse como contramuestra y otra parte la muestra se va a pulverizar. Las muestras gruesas van a presentar una granulometría malla ASTM-10. (Santos J., 2021)

La cuarta etapa es el pulverizado de muestras: En esta etapa la muestra tiene un tamaño malla ASTM-10 pasante al 90% lo cual hace posible pulverizar. Para ello se usan pulverizadoras de anillos o discos (conocidos como ollas). Las ollas garantizan que la muestra no se contamine siempre que se trabaje en base al método de preparación de muestra. De aquí se obtiene la muestra pulverizada tamaño malla ASTM-100. Es el tamaño requerido para realizar el análisis de muestra por vía húmeda. (Mendoza R., 2015)

### **2.2.2 Área de pesado de muestras**

Las muestras llegan al área de pesado de muestras en bolsas o sobres con etiquetas codificadas al correspondiente número de muestra y el sondaje. Para el pesado de muestra se usa la balanza analítica, ya que el peso requerido es de 0.3 gramos para la determinación de hierro y 0.35 gramos para la determinación de analitos por ICP-OES.

La balanza analítica debe contar con certificado de calibración actualizado. Además, antes de pesar, se debe realizar la verificación y registro correspondiente de las condiciones ambientales. En todo momento se debe trabajar con buenas prácticas de laboratorio como son el orden y limpieza para evitar la contaminación de muestra. (Santos J., 2021)

### **2.2.3 Área de análisis químico**

Las muestras para la determinación de analitos por ICP-OES, se pesan en vasos de teflón o tubos de teflón ya que es más resistente al ácido fluorhídrico. Además, que se puede reutilizar previo lavado de material, además soporta altas temperaturas y no influye con los resultados. El método emplea una digestión total usando cuatro ácidos ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ , HF y HCl).

El método de análisis para determinación de hierro se pesa en vaso teflón ya que en su proceso se usa ácido fluorhídrico.

### **2.2.4 Área instrumental (ICP-OES)**

Luego de pasar por digestión química las muestras se encuentran en solución disuelto en ácido clorhídrico 30%. En el estado acuoso se puede cuantificar y obtener el resultado multi elemental de la concentración de los analitos de interés.

Para el presente de trabajo el área de preparación de muestras va a realizar el tratamiento de muestras y obtener finalmente las muestras codificadas, pulverizadas y pasar por un tamiz de malla 100 con un pasante al 90%. Éstas muestras son conocidas como muestras finas los cuales se van a distribuir adecuadamente en un almacén cerca al área de balanza. En el área de balanza se va a realizar el pesado de muestras para su posterior digestión por vía húmeda para luego cuantificar los elementos químicos por el método ICP-OES. En el método ICP-OES se hace un barrido total de todos los analitos que se encuentran en una muestra. Se filtran las muestras con resultados de hierro mayor a 20%, y las muestras con esta concentración continúan con el método de ensayo de la determinación de hierro total por volumetría.:

### **2.2.5 Determinación de hierro total por volumetría**

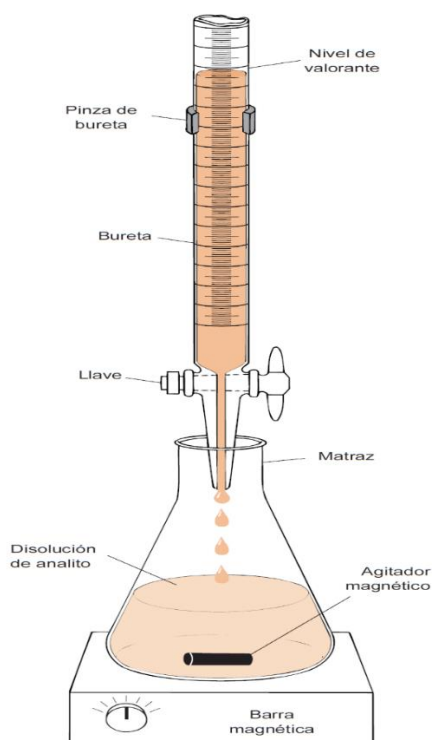
Después de la cuantificación de todos los analitos en las muestras finas por el método instrumental ICP-OES; las muestras con hierro mayor a 20% se va a realizar el análisis por vía húmeda para la determinación de hierro total por volumetría.

El análisis volumétrico, también conocido como valoración o titulación, es una técnica cuantitativa del análisis químico que se fundamenta en la medición precisa del volumen de una solución y concentración conocida que se agrega progresivamente para reaccionar estequiométricamente con una sustancia problema (analito). En la reacción al llegar al punto estequiométrico se llama punto de equivalencia.

El análisis volumétrico es una de las técnicas más comunes y versátiles en el laboratorio químico, especialmente útil cuando se requiere alta precisión en la cuantificación de sustancias en solución, en la figura 6 se menciona un ejemplo de titulación.

### Figura 6

*Bureta y matraz para realizar la titulación*



*Nota:* Tomado de (Harris D., 2003)

## **2.3 Análisis volumétrico**

### **2.3.1 Tipos de análisis volumétrico**

#### *2.3.1.1 Por el tipo de procedimiento*

Los tipos de procedimientos volumétricos incluyen: la valoración directa, consiste en que el reactivo (titulante) reacciona cuantitativamente con el analito hasta alcanzar el punto de equivalencia; por otra parte la valoración por retroceso, emplea un exceso de titulante seguido de una titulación del remanente con un segundo reactivo, se usa cuando la reacción primaria es lenta o no tiene un punto final definido; por lo contrario la valoración por sustitución, sucede cuando en la reacción el analito de interés no reacciona directamente con el titulante, a cambio será sustituido por otra sustancia que sí reacciona; finalmente la valoración indirecta, consiste en que el analito participa en una reacción secundaria del cual se obtiene un producto que sí se puede cuantificar mediante titulación. Todos estos métodos permiten abordar diversas matrices y condiciones analíticas, garantizando precisión incluso en sistemas complejos. (Harris D., 2003)

En el presente estudio se utiliza la valoración directa: El cual reside en determinar la concentración del analito en una disolución mediante la reacción con un titulante que se añade progresivamente hasta alcanzar el punto de equivalencia. Para garantizar la precisión, el titulante debe tener una concentración exacta y reaccionar completamente con el analito, mientras que un indicador marca el punto final con un cambio de color. Entre sus aplicaciones destacan la medición de acidez o basicidad, la identificación de iones metálicos y la cuantificación de especies redox. La valoración directa es eficiente, tiene bajo costo y tiene mayor repetibilidad por lo que es muy utilizado.

#### *2.3.1.2 Por el tipo de reacción química*

Los tipos de reacciones químicas en el análisis volumétrico incluyen: la valoración ácido-base, establecida en reacciones de neutralización que ocurren entre ácidos y bases con indicadores como fenolftaleína o rojo de metilo, que tiene su aplicación en control de pH y análisis de acidez en alimentos; de la misma manera se tiene la valoración por

precipitación, aquí se da la formación de precipitados o insolubles mediante los siguientes métodos de Mohr o Volhard, usada en la cuantificación de haluros en aguas; por otra parte tenemos la valoración por formación de complejos, aquí se da la formación de un complejo soluble entre el analito y el ligando. El titulante comúnmente utilizado es el EDTA para determinar la dureza del agua; y finalmente tenemos la valoración redox, en esta valoración ocurre la reacción oxidación-reducción donde existe la transferencia de electrones entre especies químicas involucradas, su aplicación está en la determinación de hierro, determinación de cobre y otros analitos oxidables. (Harris D., 2003)

En el presente estudio se utiliza la valoración redox: En esta valoración se cuantifica los analitos mediante reacciones oxidación-reducción donde existe la transferencia de electrones que suceden entre el analito y el titulante, la titulación termina cuando se llega al punto de equivalencia. Por lo que los titulantes comunes que actúan como agentes oxidantes son permanganato de potasio, dicromato de potasio y el yodo y reductores como tiosulfato de sodio detectando el punto final con indicadores como difenilamina y almidón. Sus aplicaciones están en la determinación de hierro y determinación de cobre en minerales. Este método destaca por su exactitud, precisión y adaptación.

Por lo tanto, el método de la determinación de hierro total sigue un procedimiento de tipo directo y de reacción óxido reducción. Se va a definir los pasos iniciales para llevar a cabo el procedimiento para llegar a la reacción redox.

### **2.3.2 Análisis químico en la determinación de hierro total**

El análisis consiste en tres pasos fundamentales; primero disolver la muestra de mineral con ácidos concentrados, los minerales y menas de hierro se disuelven mediante tratamiento con HCL, HNO<sub>3</sub> o ambos, el proceso se conoce como digestión química, además de agregar cloruro de estaño. El segundo paso es la titulación, el hierro ferroso se oxida a su forma férrica mediante la adición de ácido nítrico por ello que se debe reducir con cloruro de estaño a su forma de ion ferroso y de esta manera titular el ion ferroso con

un agente oxidante de dicromato de potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ). Finalmente realizar el cálculo para la determinación de hierro (Vogel, 1960)

Los ácidos utilizados en el presente desarrollo se encuentran en la tabla 1:

**Tabla 1**  
*Ácidos utilizados para disolver muestras*

Ácido	Composición típica (% en peso y densidad)	Notas
HCl	37% 1.19 gr/mL	Ácido no oxidante, útil para disolver muestras inorgánicas con contenido de metales, óxidos, sulfuros, carbonatos y fosfatos. Permite disgregar las muestras y una mejor disolución de analitos de interés.
$H_2SO_4$	95% - 98% 1.84 gr/mL	Su función es deshidratar y oxidar materia orgánica. Mantener el medio ácido necesario para la reacción redox. Evitar la oxidación no deseada del ion hierro (II) antes de la valoración. El ácido sulfúrico proporciona los protones (H+) necesarios para balancear la ecuación redox.
$H_3PO_4$	85% 1.7 gr/mL	El ácido fosfórico al disociarse en anión fosfato actúa como un ligando para el ion hierro (III). De esta forma va a permitir una mejor visualización del punto final. Evitándose errores por interferencia de color.
HF	50% 1.16 gr/mL	El ácido fluorhídrico es usado para disgregar silicatos generando $SiF_4$ gaseoso. El HF reacciona con materiales de vidrio por lo tanto se utiliza recipientes de teflón, plata o platino. Considerablemente tóxico sea por contacto o inhalación
$HNO_3$	68% - 69% 1.4 gr/mL	El ácido nítrico es ideal para digestión de mineral de hierro por su poder oxidante y capacidad de disolución para liberar el hierro.

*Nota:* Tomado de (Harris D., 2003)

En la digestión química de las muestras se liberan gases con presencia de materia orgánica, se rompen enlaces de silicatos y finalmente se disgrega para que pase a solución acuosa con presencia de hierro (III) o hierro (II). Luego sigue el proceso de la reducción.

Reducción con cloruro de estaño: La solución actúa fácilmente en una solución de ácido clorhídrico en el mineral; la reducción del hierro se nota fácilmente por la desaparición del color amarillo. En la reducción la forma cuantitativa del Fe (III) pasa a Fe (II). El exceso de reactivo se oxida a  $SnCl_4$  mediante la adición de  $HgCl_2$ . El ácido clorhídrico presente en la solución no se elimina. (Vogel A., 1960)

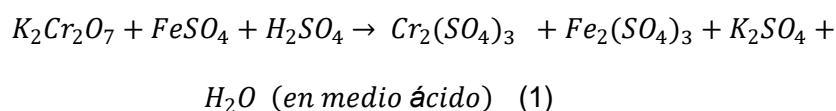
Después de reducir con cloruro de estaño, se puede determinar el hierro por titulación con un agente oxidante, en la tabla 2 se muestran los agentes oxidantes comúnmente utilizados.

**Tabla 2**  
*Agentes oxidantes utilizados para la titulación*

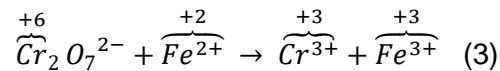
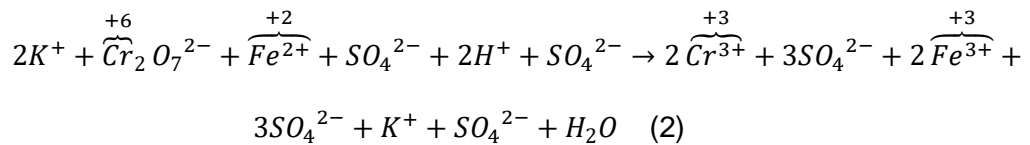
Reactivos	Forma reducida	Potencial estándar ( $E^0$ en $H_2SO_4$ 1M)	Estandarizado con	Indicador	Estabilidad
Permanganato de potasio, $KMnO_4$	$Mn^{+2}$	1.51V	$Na_2C_2O_4, Fe, As_2O_3$	$MnO_4^-$	Moderadamente estable requiere estandarización
Cerio (IV), $Ce^{4+}$	$Ce^{3+}$	1.44V	$Na_2C_2O_4, Fe, As_2O_3$	Complejo de hierro (II), ferroína	Estable indefinidamente
Dicromato de potasio, $K_2Cr_2O_7$	$Cr^{3+}$	1.33V	$K_2Cr_2O_7$	Ácido difenilamin-4-sulfónico	Estable indefinidamente
Yodo, $I_2$	$I^-$	0.536V	$Na_2C_2O_4$	Almidón	Relativamente inestable, frecuente estandarización

Nota: Tomado de (Skoog et al., 2005)

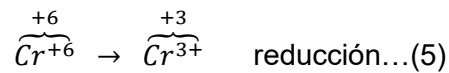
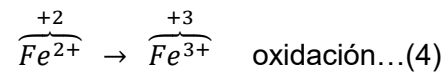
El dicromato de potasio  $K_2Cr_2O_7$  se suele utilizar para la titulación ya que representa un insumo químico con un menor costo económico, no tiene la necesidad de una estandarización previa y tiene menor interferencia que otros agentes oxidantes. Las reacciones químicas que suceden en la titulación con el dicromato de potasio se muestran en las ecuaciones 1, 2, 3, 4 y 5.



Se disocia la reacción y se tiene que los números de oxidación cambian:



Tenemos las siguientes semirreacciones:



En esta etapa del proceso, es imprescindible la incorporación de un indicador redox. Un indicador redox es una sustancia química que experimenta un distinguido cambio de color dentro de un intervalo definido de potencial electroquímico, como consecuencia de un proceso de reducción-oxidación (redox). (Fischer R. & Peters D., 1968)

Dado que el dicromato ( $Cr_2O_7^{2-}$ ) carece de propiedades intrínsecas para funcionar como indicador por sí mismo, el sistema redox ion dicromato/ion crómico ( $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ ) va a necesitar agregar un indicador redox. El ion crómico ( $Cr^{3+}$ ) tiene una coloración verde y el ion dicromato ( $Cr_2O_7^{2-}$ ) tiene un color naranja, el cual influye en la determinación visual del punto final de la valoración. Por lo tanto, la selección de un indicador redox apropiado es importante para garantizar la identificación precisa y reproducible del punto final de la reacción. En la tabla 3 se muestran algunos indicadores redox comúnmente utilizados en los análisis de titulación. (Fischer R. & Peters D., 1968).

**Tabla 3***Indicadores redox*

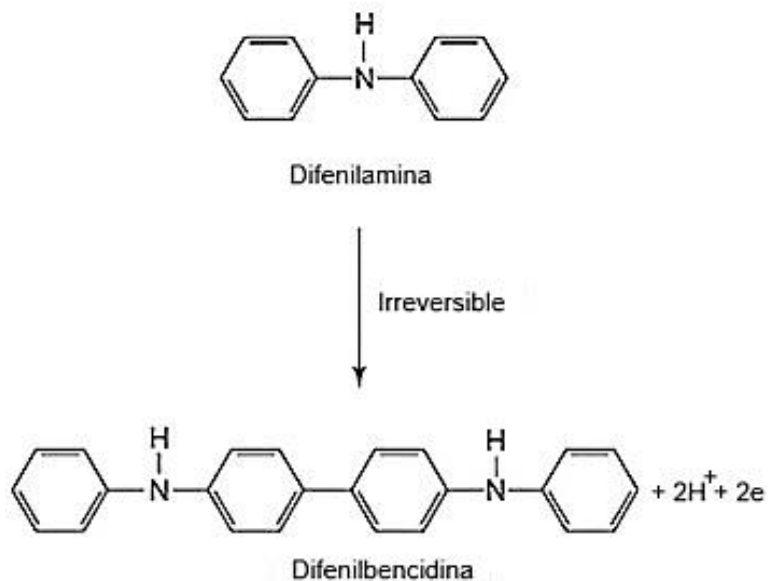
Indicador	$E'_0(V)$	$E_m^7(V)$	Tipo	Color de la forma oxidada	Color de la forma reducida	Rango de pH
Ácido índigo disulfónico (índigo carmín)	0.29	-0.12	índigo	Azul	Incolora	Menor a 9
Ácido índigo tetrasulfónico	0.36	-0.05	índigo	Azul	Incolora	Menor a 9
Azul de metileno	0.53	0.01	tiazina	Azul	Incolora	1-13
Azul de cresilo brillante	0.58	0.05	fenoxazina	Azul	Incolora	0-11
Azul de fenol	0.68	0.22	aminoindofenol	Azul	Incolora	1-12.5
Ácido difenilamina sulfónico	0.85	-	difenilamina	Rojo-violeta	Incolora	Menor a 9

*Nota:*  $E'_0(V)$  es el potencial del electrodo estándar de una solución.  $E_m^7(V)$  es el potencial redox de una solución medido a pH 7. Tomado de (Chipperfield J., 2005).

Una clase importante de indicadores redox se basa en la difenilamina, un compuesto orgánico incoloro que, al ser oxidado con el dicromato ocurre una reacción irreversible y se transforma en difenilbencidina incolora (figura 7). Este tipo de indicadores es ampliamente utilizado en titulaciones redox debido a su sensibilidad y especificidad. (Chipperfield J., 2005).

## Figura 7

La difenilamina se convierte en difenilbencidina

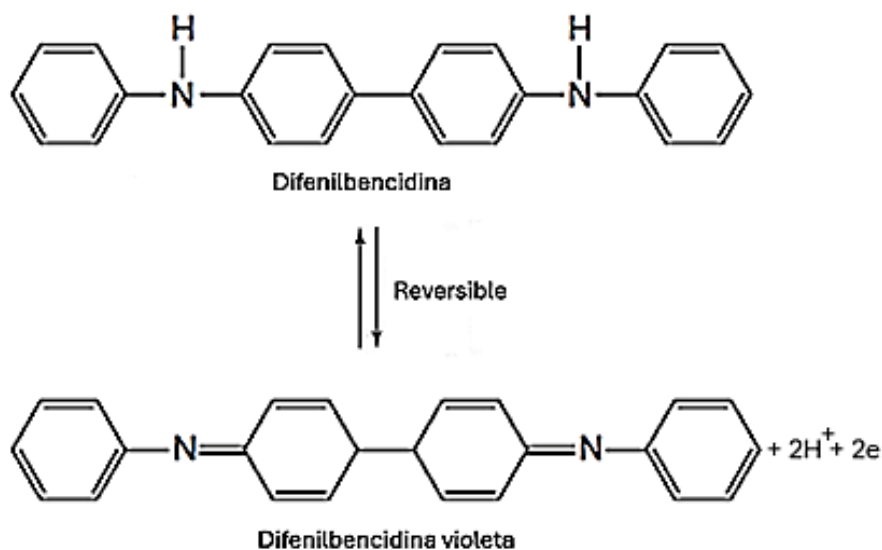


Nota: Tomado de (Chipperfield J., 2005)

La difenilbencidina puede actuar como un indicador redox reversible de dos electrones para producir violeta púrpura, el cual presenta un cambio de color detectable. El color violeta de difenilbencidina se puede apreciar fácilmente en el punto final, incluso en presencia de iones verdes de cromo (III). Cabe destacar que el sistema difenilbencidina color violeta y difenilbencidina incolora forma una reacción reversible, lo que produce un buen comportamiento como indicador (figura 8). (Chipperfield J., 2005).

**Figura 8**

*La difenilbencidina*

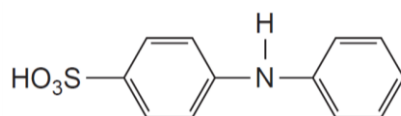


*Nota:* Tomado de (Chipperfield J., 2005)

Debido a que la difenilamina no es muy soluble en agua, se utilizan derivados más solubles, como la difenilamina ácida 4-sulfónico (figura 9). Los potenciales formales de los derivados de difenilamina están en el rango de 0,7 a 1,1 V. (Chipperfield J., 2005)

**Figura 9**

*La difenilamina ácida 4-sulfónico*



*Nota:* Tomado de (Chipperfield J., 2005)

## 2.4 Procedimiento del método volumétrico

Los equipos utilizados deben cumplir con los requerimientos para alcanzar la exactitud prevista, deben estar correctamente identificados, antes de usar cada equipo se debe verificar, además contar con un programa de calibraciones y mantenimiento preventivo. Generar y mantener la información documentada necesaria.

Los insumos por utilizar son de grado analítico determinado, cuentan con pureza certificada como es el caso del dicromato de potasio, además al momento de su uso tienen un tiempo de vida vigente.

La elección de los instrumentos, equipos y materiales adecuados dependerá de la cantidad en porcentaje de hierro a determinar o en otra forma el rango de trabajo.

El procedimiento está basado en la Norma Técnica Peruana NTP 121.011 (revisada el 2017). Además, también tiene su base en la ISO 2597-1:2006 con título de Minerales de hierro, determinación del contenido total de hierro, Parte 1: Método volumétrico después de la reducción con cloruro de estaño (II). (INACAL, 2017c) (ISO, 2006).

El método es aplicable a contenidos totales de hierro entre el 30 % y el 72 % de concentración en minerales de hierro, concentrados y aglomerados de mineral de hierro. (ISO, 2006).

Preparación de soluciones:

Solución 0.1 N de dicromato de potasio: Se pesa 4.9035 gramos que se pasan a un matraz de 1 L. Se disuelve en agua y se lleva al aforo. Asegurarse que la sal de dicromato de potasio se encuentre seco, para ello colocar al horno de secado a 105 °C por 1 hora.

Solución indicadora de difenilamina ácida 4-sulfónico: Se pesa 0.3 gramos de este indicador, añadir gotas de agua, luego agregar 1 mL de ácido sulfúrico y se afora a 100mL de agua. Posteriormente agitar y filtrar la solución. La solución filtrada colocar en un gotero.

Cloruro estañoso (4%): Se pesa 40 gramos de cloruro de estaño se lleva a un matraz de solución ácido clorhídrico (1:1) con capacidad de 1 L.

Cloruro estañoso (10%): Se pesa 100 gramos de cloruro de estaño se lleva a un matraz de solución ácido clorhídrico (1:1) con capacidad de 1 L.

Mezcla ácida: Se prepara con 150 mL de ácido sulfúrico, 150 mL de ácido fosfórico y agua para completar 1 L. Agregar primero 700 mL de agua con ácido fosfórico y con agitación agregar lentamente ácido sulfúrico.

Solución de cloruro de mercurio saturado en agua: Pesar aproximadamente 30 gramos de cloruro de mercurio y agregar 500 mL de agua desionizada.

Procedimiento:

Se fundamentan en el libro Análisis Químico Cuantitativo.(Fischer R. & Peters D., 1968) Se detalla a continuación los pasos a seguir:

- ✓ La muestra se debe pulverizar hasta que pase por el tamiz malla 100 (149 micras) además debe encontrarse seco.
- ✓ Pesar 0.3 gramos de muestra, transferir a un vaso de teflón de 250 mL
- ✓ Cubrir con luna de reloj, añadir 5 mL de  $\text{SnCl}_2$  (4%) haciendo uso del dispensador, y agregar 10 mL de HCl haciendo uso del dispensador; calentar suavemente (aproximadamente  $150^\circ\text{C}$ ) por un tiempo de 40 minutos. Retirar y dejar enfriar.
- ✓ Adicionar 5 mL de  $\text{HNO}_3$  más 3 mL de HF, seguir con el calentamiento suave hasta sequedad completa. Retirar y enfriar.
- ✓ Agregar 10 mL de HCl y llevar a sequedad a temperatura  $200^\circ\text{C}$  aproximadamente. Retirar y enfriar.
- ✓ Retomar con 20 mL de HCl, lavar las paredes del vaso, adicionar gotas de  $\text{KMnO}_4$  al 2.5% hasta que la solución adquiera la coloración del  $\text{KMnO}_4$ , calentar por 7 minutos aproximadamente para disolver las sales y oxidar alguna materia orgánica o arsénico. (No secar la muestra). Son oxidados los materiales orgánicos o arsénico para evitar que causen interferencias en la determinación de hierro. Para un trabajo práctico en laboratorio se trasvasa la solución a un matraz de vidrio cuidando de que toda la muestra caiga en el interior del matraz.
- ✓ Luego efectuar la reducción del hierro a temperatura caliente aproximadamente de  $180^\circ\text{C}$ , con solución de  $\text{SnCl}_2$  (10%) agregando con gotero la solución hasta la desaparición del color amarillo de la solución. Añadir 1 gota en exceso de  $\text{SnCl}_2$  (10%), no más. Posteriormente se diluye la solución con agua a 75 mL y dejar enfriar.

- ✓ Añadir de una sola vez 15 mL de solución saturada de  $\text{HgCl}_2$  agitar vivamente durante 1 minuto, luego agregar 20 mL de la mezcla de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , finalmente agregar 3 gotas de indicador difenilamina ácida 4-sulfónico. Si se añadió una cantidad excesiva de cloruro de estaño, puede llegar a formarse el mercurio libre (color negro). Si aparece este color gris o negro, debe desecharse la muestra.
- ✓ Titular inmediatamente con solución de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0.1 N hasta que una gota produzca una coloración azul violeta intenso usando bureta.

#### 2.4.1 Cálculos y resultados

El porcentaje de hierro en una muestra se obtiene realizando el cálculo de la ecuación 6:

$$\%Fe = \frac{V \times N \times C}{W \times 10} \quad (6)$$

Donde:

V= mL de la solución de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  requeridos por la muestra

W= peso de la muestra en gramos

N= concentración de normalidad en la solución de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

C= peso equivalente del hierro con respecto a la solución de dicromato

#### 2.5 Norma técnica peruana NTP-ISO/IEC 17025:2017

##### **Requerimientos generales para que los laboratorios de ensayos sean competentes**

La norma ISO/IEC 17025 es una norma internacional aplicada a laboratorio de ensayo y calibración, sin embargo, el cumplimiento de la norma para el presente estudio abarca su aplicación al laboratorio de ensayo, por lo tanto, no se tomará en cuenta los requisitos para calibración. El acatamiento de esta norma es uno de los requisitos para la acreditación por el Instituto Nacional de Calidad (INACAL).

### **Requisitos generales:**

Las actividades del laboratorio deben desarrollarse de manera estructurada y objetiva, garantizando en cada proceso la imparcialidad. Para lo cual, se debe evitar influencias externas, como presiones comerciales, financieras u de otro tipo, que puedan llegar a comprometer la confiabilidad e integridad de los resultados. (INACAL, 2017)

El laboratorio debe garantizar la confidencialidad de las informaciones obtenidas o generadas durante sus actividades, asegurando su adecuada gestión y evitando la divulgación a terceros, salvo autorización expresa o requisitos legales aplicables. (INACAL, 2017)

### **Requisitos relativos a la estructura:**

El laboratorio debe ser una entidad legal con un alcance de actividades definido y contar con personal autorizado además de los recursos necesarios para ejecutar sus responsabilidades sin interferencias, asegurando la implementación, mantenimiento y mejora del sistema de gestión. (INACAL, 2017).

El personal debe identificar y corregir desviaciones, proponer acciones preventivas, informar a la dirección sobre el desempeño del sistema de gestión y asegurar la eficacia de las actividades. (INACAL, 2017)

### **Requisitos relativos a los recursos:**

El personal del laboratorio sea interno o externo tiene que actuar con imparcialidad, competencia y en conformidad con el sistema de gestión. El laboratorio debe documentar los requisitos de competencia para cada función que influya en los resultados, incluyendo formación, educación, calificación, conocimientos técnicos, habilidades y experiencia. (INACAL, 2017)

El laboratorio debe tener procedimientos para determinar los requisitos de competencia; seleccionar al personal, formar al personal, supervisar al personal, autorizar al personal y realizar el seguimiento de la competencia del personal. (INACAL, 2017)

El laboratorio debe contar con infraestructuras y condiciones ambientales apropiadas para sus actividades, documentando los requisitos correspondientes. Debe

implementar, monitorear y registrar periódicamente estas condiciones conforme a las especificaciones de los métodos o procedimientos aplicables, asegurando su control y revisión para garantizar la validez de los resultados. (INACAL, 2017).

El laboratorio debe garantizar la trazabilidad de los datos que obtiene en el desarrollo de sus operaciones, asegurando que las condiciones en las que se generaron permitan la repetibilidad de los ensayos sin variaciones significativas en los resultados. Para ello, los registros deben incluir la identificación de factores que puedan influir en los resultados, la estimación de la incertidumbre y las condiciones experimentales, así como cualquier otra información relevante para reproducir las operaciones de manera fiel a las condiciones originales. (Delgado G. & Salazar J., 2023)

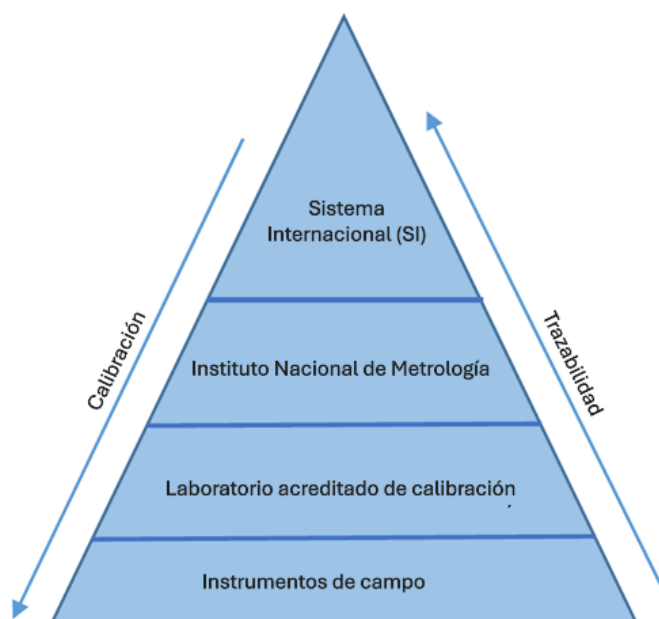
El laboratorio debe cumplir con garantizar la trazabilidad metrológica de sus mediciones a través de una cadena documentada de calibraciones, asegurando la vinculación con referencias apropiadas. En la figura 10 se menciona un ejemplo de la jerarquía de trazabilidad metrológica. (INACAL, 2017)

Para ello, se debe emplear calibraciones realizadas por laboratorios competentes y materiales de referencia certificados con trazabilidad al Sistema Internacional de Unidades. Además, debe contar con procedimientos y registros para definir, evaluar y aprobar requisitos de productos y servicios externos, asegurando su conformidad antes de su uso o suministro, así como para monitorear y reevaluar el desempeño de los proveedores, implementando acciones correctivas cuando sea necesario. (INACAL, 2017)

Los equipos que se usan deben cumplir con requerimientos para alcanzar la exactitud prevista, antes de su uso deben ser verificados, ser identificados, contar con programa de calibraciones y su mantenimiento preventivo. Generar y mantener toda información documentada necesaria. (INACAL, 2017).

**Figura 10**

*Jerarquía de trazabilidad metrológica*



*Nota:* Los equipos que se calibran presentan trazabilidad metrológica. Tomado de (Herwahyu F. & Haekal M., 2022)

### **Requisitos del proceso:**

Los requisitos incluyen procedimientos y directrices especificados para el desarrollo del análisis o pruebas de laboratorio. Los métodos normalizados, no normalizados, los aquellos que hayan sido desarrollados internamente o hayan sido usados fuera de su alcance conocido o de alguna forma modificados deben ser validados. Cuando se ejecuten modificaciones en un método ya validado, se tiene que evaluar su impacto y, si afecta la validación inicial, realizar una nueva validación. Debe conservar registros que incluyan el procedimiento de validación, los requisitos especificados, las características de desempeño del método, los resultados obtenidos y una declaración de validez que garantice su aptitud para el uso previsto. (Delgado G. & Salazar J., 2023)

El laboratorio debe avalar la calidad de los resultados mediante la revisión de solicitudes, las ofertas y los contratos, verificando que se cuente con los recursos y la capacidad necesaria (personal capacitado, métodos actualizados, instalaciones adecuadas, etc.). Si no puede cumplir completamente con la demanda, podrá subcontratar proveedores externos con acuerdo del cliente. (Delgado G. & Salazar J., 2023)

El proceso debe incluir la definición clara, documentación y comprensión de los requisitos, considerando tres aspectos clave: la solicitud del cliente, la capacidad del laboratorio y el contrato que se tiene establecido. Ante una modificación o desviación debe de comunicarse al cliente y corregirse adecuadamente. Todos estos procesos, incluidas revisiones, cambios y comunicaciones con el cliente, deben quedar documentados. (Delgado G. & Salazar J., 2023)

### **Requisitos al sistema de gestión**

Realice auditorías internas con regularidad para evaluar el cumplimiento de los requisitos del sistema de gestión de la calidad y la norma ISO 17025, identificando las no conformidades y las áreas de mejora. (INACAL, 2017)

#### **2.5.1 Beneficios de la implementación de la norma ISO 17025**

La acreditación bajo la norma ISO 17025 otorga a los laboratorios un reconocimiento internacional, asegurando su compromiso con la calidad y competencia, lo que facilita el intercambio global de información y resultados. Aumenta la confianza del cliente, al garantizar que el laboratorio posee la competencia técnica necesaria para generar resultados precisos y confiables. La implementación de la norma también mejora la eficiencia operativa, optimizando la gestión y los procedimientos, lo que reduce costos y minimiza riesgos en ensayos y calibraciones. Asimismo, permite acceder a nuevos mercados, ya que los resultados obtenidos en laboratorios acreditados son aceptados internacionalmente, evitando la repetición de pruebas en los países importadores. (Vlachos N. et al., 2002)

#### **2.5.2 Validación del método de la determinación de hierro total**

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

validación de la determinación de hierro total por el método volumétrico con el propósito de demostrar que el método de ensayo es el apropiado para obtener resultados confiables.

Los métodos de ensayo son de dos tipos:

Método de ensayo normalizado: Es el procedimiento analítico validado, que fue desarrollado y validado por un organismo de normalización que tiene reconocimiento a nivel nacional o internacional, además que cumplan con los criterios de validez técnica, elaborado mediante consenso técnico y garantizar la comparación de resultados. Por ejemplo: INACAL e ISO. (INACAL, 2017a)

Método de ensayo no normalizado: Corresponden a procedimientos analíticos o de medición desarrollados internamente por un laboratorio o por entidades que no fueron acreditadas, lo que incluye metodologías publicadas en literatura técnica (revistas científicas, manuales especializados o compendios) que no cuentan con validación mediante organismos de normalización reconocidos (INACAL e ISO). Estos métodos, al no estar formalmente normalizados, requieren ser validados técnicamente por el laboratorio que los utiliza, a fin de demostrar que son adecuados, confiables y aptos para el propósito analítico específico para el cual se aplican. (INACAL, 2017a)

El laboratorio cuenta con el método normalizado para la determinación de hierro total por volumetría en muestras de exploración geológica. Por lo tanto, se debe validar el método realizado tal y cual se describe en el procedimiento del método.

### **2.5.3 Parámetros de validación**

#### **Pruebas de Mandel (h y k)**

Es útil para analizar la consistencia técnica del método de ensayo realizado en el laboratorio por los analistas.

### Cálculo de la prueba de Mandel entre resultados de los analistas (h), ecuación

7:

$$h_{ij} = \frac{\bar{y}_{ij} - \bar{Y}_j}{\sqrt{\frac{1}{(p_j-1)} \sum_{i=1}^{p_j} (\bar{y}_{ij} - \bar{Y}_j)^2}} \quad (7)$$

Donde:

$\bar{y}_{ij}$ : Media aritmética de cada analista

$p_j$ : Número de analistas que participan

$\bar{Y}_j$ : Media aritmética total de los analistas

$h_{ij}$ : Prueba de consistencia entre analistas de Mandel

Planteamiento de la hipótesis que se va a probar:

- ✓ Hipótesis nula (Ho): Existe consistencia entre los datos obtenidos por los analistas.
- ✓ Hipótesis alternativa (Ha): No existe consistencia entre los datos obtenidos por los analistas.

Criterio de decisión

- ✓ Si  $h_{tablas} > h_{ij}$ : Se acepta Ho
- ✓ Si  $h_{tablas} \leq h_{ij}$ : Se acepta Ha

Donde el nivel de significancia es 5%.

**Cálculo de los estadísticos de la consistencia de Mandel dentro de los resultados de los analistas (k), ecuación 8:**

$$k_{ij} = \frac{s_{ij} \sqrt{p_j}}{\sqrt{\sum s_{ij}^2}} \quad (8)$$

Donde:

$s_{ij}$ : Desviación estándar por analista

$p_j$ : Cantidad total de analistas que participan

$k_{ij}$ : Prueba de consistencia entre analistas de Mandel

Planteamiento de la hipótesis que se va a probar:

- ✓ Hipótesis nula (Ho): Existe consistencia dentro de los datos obtenidos por los analistas.
- ✓ Hipótesis alternativa (Ha): No existe consistencia dentro los datos obtenidos por los analistas.

Criterio de decisión

- ✓ Si  $k_{tablas} > k_{ij}$ : Se acepta Ho
- ✓ Si  $k_{tablas} \leq k_{ij}$ : Se acepta Ha

Donde el nivel de significancia es 5%.

### Prueba de Cochran

Analiza la variabilidad dentro del laboratorio, con esta prueba se verifica si existe diferencia significativa entre tres o más tratamientos de datos, ecuación 9:

$$C = \frac{S_{max}^2}{\sum_{i=j}^p S_i^2} \quad (9)$$

Donde:

$S_{max}^2$  = Desviación estándar máximo

$S_i^2$  = Desviación estándar por analista

$p$  = Cantidad total de analistas

Planteamiento de la hipótesis que se va a probar:

- ✓ Hipótesis nula (Ho): No hay heterogeneidad en las varianzas de las diferencias entre los respectivos tratamientos.
- ✓ Hipótesis alternativa (Ha): Existe heterogeneidad en las varianzas de las diferencias entre al menos un par de tratamiento.

Criterio de decisión

- ✓ Si  $c_{calculado} \leq c_{tablas}$ : Se acepta Ho. Donde el nivel de significancia es 5%.
- ✓ Si  $c_{tab,5\%} < c_{calculado} \leq c_{tab,1\%}$ : Se considera datos con valores atípicos. Se investiga si existió error en los análisis sino se acepta Ho. Se evalúa el  $c_{calculado}$  con los valores de  $c_{tablas}$  entre los niveles de significancia 1% y 5%.

- ✓ Si  $c_{tab,1\%} < c_{calculado}$ : Se considera valor no consistente y por lo tanto se acepta Ha.

### Prueba de Grubbs

Consiste en identificar los valores atípicos de un conjunto de datos. De esta manera se descarta datos que puedan ser producto de un error de medición, experimental o pueda ser error instrumental. (Sagrado S. et al., 2017)

Se va a utilizar la siguiente ecuación para el cálculo:

$$G = \frac{|x_i - \bar{x}|}{s} \quad (10)$$

Donde:

$x_i$ : valor sospechoso

$\bar{x}$ : media del conjunto de datos

s: desviación estándar

Planteamiento de la hipótesis que se va a probar:

- ✓ Hipótesis nula (Ho): No hay valores atípicos en el conjunto de datos.
- ✓ Hipótesis alternativa (Ha): Existe al menos un valor atípico en el conjunto de datos.

Criterio de evaluación:

- ✓ Si  $G_{calculado} \leq G_{tab,1\%}$  o  $G_{calculado} \leq G_{tab,5\%}$ . Se acepta Ho. Donde el nivel de significancia es 1%. y 5% respectivamente.
- ✓ Si  $G_{tab,1\%} < G_{calculado}$  o  $G_{tab,5\%} < G_{calculado}$  : Se acepta Ha. Donde el nivel de significancia es 1% y 5% respectivamente.

### Prueba de normalidad:

La prueba estadística de Anderson-Darling evalúa si un grupo de datos proceden de una distribución normal. Para tal efecto se usará el Software Minitab. La prueba presenta mmayor sensibilidad en las colas de la distribución.

Planteamiento de la hipótesis que se va a probar:

- ✓ Hipótesis nula (Ho): Los datos proceden de una población con distribución normal.

- ✓ Hipótesis alternativa ( $H_a$ ): Los datos no proceden de una población con distribución normal.

Criterio de decisión

- ✓ Si  $p > \alpha$ : Se acepta  $H_0$
- ✓ Si  $p \leq \alpha$ : Se acepta  $H_a$

Donde  $\alpha$ : es el nivel de significancia.

### **Prueba de homogeneidad de varianzas.**

Para tal efecto se realiza la prueba de Bartlett que es una técnica estadística que evalúa si dos o más grupos de datos tienen varianzas iguales, lo que se conoce como homogeneidad de varianzas. Para tal efecto se usará el Software Minitab.

Útil cuando se trabaja con datos normales y se requiere comparar más de dos grupos. En general se usa antes de aplicar ANOVA.

Se obtiene un valor  $p$  ( $p$ -value) para tomar una decisión.

Planteamiento de la hipótesis que se va a probar:

- ✓ Hipótesis nula ( $H_0$ ): Todas las poblaciones tienen la misma varianza
- ✓ Hipótesis alternativa ( $H_a$ ): Al menos una población tiene una diferente varianza

Criterio de decisión

- ✓ Si  $p > \alpha$ : Se acepta  $H_0$  → Hay homogeneidad de varianzas.
- ✓ Si  $p \leq \alpha$ : Se acepta  $H_a$  → No hay homogeneidad de varianzas.

Donde  $\alpha$ : es el nivel de significancia.

### **Análisis de varianzas de un solo factor (ANOVA)**

Es la herramienta estadística para comparar múltiples medias poblacionales. Se utiliza para tres o más grupos de datos con el propósito de determinar si existe diferencias significativas entre sí, a partir de la comparación de sus varianzas; la comparación se realiza cuando todos los datos están influenciados por un único factor o variable categórica

Este método permite evaluar el efecto de ese único factor (por ejemplo, tratamiento, tipo de material, condición experimental, etc.) sobre una variable de respuesta cuantitativa, a través de la comparación de la varianza entre grupos y la varianza dentro de los grupos.

El ANOVA (tabla 4) antes de aplicar va a requerir que se cumpla las siguientes condiciones:

- ✓ La distribución de los residuales sigue una distribución normal
- ✓ Homogeneidad en las varianzas
- ✓ Las “k” muestras cumplen con el supuesto de independencia
- ✓ La prueba F compara varianzas poblacionales estimadas a partir de los datos muestrales.

Planteamiento de la hipótesis que se va a probar:

- ✓ Hipótesis nula ( $H_0$ ): No existe diferencias significativas entre las medias de los grupos
- ✓ Hipótesis alternativa ( $H_a$ ): Al menos un grupo tiene una media significativamente diferente de los demás

Criterio de decisión

- ✓ Si  $F_{tablas} > F_{calculado}$  (nivel de significancia del 95%, con  $(k-1, (n-1)k)$  grados de libertad): Entonces se acepta  $H_0$
- ✓ Si  $F_{tablas} \leq F_{calculado}$  (nivel de significancia del 95%, con  $(k-1, (n-1)k)$  grados de libertad): Se acepta  $H_a$

**Tabla 4**

*Tabla de ANOVA*

Cantidad de datos	Grados de Libertad	Suma de cuadrados	Media de los cuadrados	F calculado	Probabilidad	F crítico
Entre grupos	$k-1$	SSA	$SSA/(k-1)$	MSA/MSE	p	F crítico
Dentro de los grupos	$k(n-1)$	SSE	$SSE/k(n-1)$			
Total	$kn-1$	SST				

Nota: Tomado de (Walpole R. et al., 2012)

#### 2.5.4 Determinación de la precisión

La precisión es el grado de concordancia de un conjunto de mediciones repetidas realizadas en condiciones constantes. Sirve para evaluar la confianza en los resultados con el fin de identificar y controlar los valores atípicos. Por lo que, a mayor precisión, menor es el grado de variabilidad de los valores conseguidos. Para cuantificar la precisión usaremos los parámetros como la desviación estándar, varianza y el coeficiente de variación. (Hurtado A. et al., 2017)

La precisión se va a evaluar en las siguientes condiciones: repetibilidad, precisión intermedia y reproducibilidad.

#### Parámetros estadísticos de precisión

**Desviación estándar muestral:** Es una medida estadística que mide el nivel de dispersión de un conjunto de datos que se distribuyen alrededor de su media aritmética.

En forma matemática se muestra en la ecuación 11.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (11)$$

Donde:

s = es la desviación estándar muestral

$x_i$  = representa cada valor individual de la muestra

$\bar{x}$  = es la media muestral

N = es la cantidad de muestra

**Desviación estándar de repetibilidad:** Es una representación de la dispersión esperada de los resultados de análisis repetidos que fueron realizados por un mismo operador y en las mismas condiciones de análisis. La desviación estándar de repetibilidad se va a representar por  $S_r$  en la ecuación 12.

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

Donde:

$S_{rj}$  = desviación estándar de repetibilidad

$S_{ij}$  = representa el valor estimado de una desviación estándar

$n_{ij}$  = número de resultados de ensayo obtenidos en un laboratorio

**Desviación estándar de reproducibilidad:** Es una representación de la dispersión esperada en los resultados obtenidos cuando se aplica el mismo método de ensayo en una misma muestra, pero bajo condiciones diferentes de laboratorio, lo que puede ser diferentes analistas, equipos, condiciones ambientales y tiempos. La desviación estándar de reproducibilidad se va a representar por  $S_R$  en la ecuación 13 y la varianza interlaboratorio se va a representar por  $S_L^2$  en la ecuación 14, para el cálculo usaremos además las ecuaciones 15 y 16:

$$S_R = \sqrt{S_f^2 + S_L^2} \quad (13)$$

$$S_{Lj}^2 = \frac{S_{dj}^2 - S_{fj}^2}{\bar{n}_j} \quad (14)$$

Donde:

$$S_{dj}^2 = \frac{1}{p-1} \left[ \sum_{i=1}^p n_{ij} (\bar{y}_{ij})^2 - (\bar{y}_{.j})^2 \sum_{i=1}^p n_{ij} \right] \quad (15)$$

$$n_j = \frac{1}{p-1} \left[ \sum_{i=1}^p n_{ij} - \frac{\sum_{i=1}^p n_{ij}^2}{\sum_{i=1}^p n_{ij}} \right] \quad (16)$$

Para simplificar los cálculos usaremos el ANOVA elaborado en el Software Minitab: La tabla 4 ejemplifica mejor la obtención de  $S_d^2$ ,  $S_f^2$  y  $S_L^2$  en la tabla de ANOVA: Los estadísticos se representan en la ecuación 17, 18 y 19.

$$S_r = \sqrt{\frac{SSE}{k(n-1)}} \quad (17)$$

$$S_d = \sqrt{\frac{SSA}{k-1}} \quad (18)$$

$$S_L^2 = \frac{S_d^2 - S_r^2}{n} \quad (19)$$

**Desviación estándar relativa (RSD):** Es un indicador de que tan cerca se encuentran agrupado los datos próximos a la media, en la ecuación 20 se muestra cómo calcular el RSD.

$$RSD = \frac{S}{m} \times 100\% \quad (20)$$

Donde:

RSD: Desviación estándar relativa

S= Desviación estándar

m= media muestral de los análisis de ensayo

Planteamiento de la hipótesis que se va a probar:

- ✓ Hipótesis nula (Ho): Se concluye que existe precisión en los resultados.
- ✓ Hipótesis alternativa (Ha): No hay precisión en los resultados.

Criterio de decisión

- ✓ Si  $S_R \geq S_r$ : Se acepta Ho
- ✓ Si  $S_R < S_r$ : Se acepta Ha

### 2.5.5 Determinación de la veracidad

Se va a determinar la exactitud, confiabilidad y validez de los resultados. Los cuales se contrastan con valores de materiales certificados usados en la validación. (Williams A. et al., 2015)

Para evaluar los resultados de los análisis para la validación, respecto a un valor de referencia se va a usar, el indicador estadístico (T-Student) mostrado en la ecuación 21:

$$T_{calculado} = \frac{|\bar{X} - \mu|}{s/\sqrt{n}} \quad (21)$$

Donde:

$\bar{X}$ : media muestral

$\mu$ : valor de material certificado

s: desviación estándar

n: número de análisis

Planteamiento de la hipótesis que se va a probar:

- ✓ Hipótesis nula ( $H_0$ ):  $\mu = \mu_0$ ;
- ✓ Hipótesis alternativa ( $H_a$ ):  $\mu \neq \mu_0$

Donde  $\mu$  representa la media muestral del análisis y  $\mu_0$  representa el valor de referencia.

Criterio de decisión al 95% de probabilidad para la T de Student y con (n-1) grados de libertad:

- ✓ Si  $t_{\text{tablas}} > t_{\text{calculada}}$ : Se acepta  $H_0 \rightarrow$  La media muestral no difiere significativamente del valor de referencia
- ✓ Si  $t_{\text{tablas}} \leq t_{\text{calculada}}$ : Se acepta  $H_a \rightarrow$  La media muestral difiere significativamente del valor de referencia

### **2.5.6 Determinación de rango de trabajo**

Se va a determinar los límites dentro del cual el método se va a realizar para la cuantificación adecuada. Es fundamental para garantizar que los resultados obtenidos sean confiables y reproducibles. (Sagrado S. et al., 2017)

### **2.5.7 Selectividad**

El análisis de interferencias es necesario ya que un interferente identificado puede influir en la determinación del analito del método. (Buitrón D. et al., 2021).

El mayor interferente que puede tener el método de la determinación del hierro por volumetría es el cobre. El cromo y titanio en la matriz de muestras geológicas por resultados históricos se encuentran en muy baja cantidad (en ppb). La evaluación de selectividad será con interferente cobre.

### **2.5.8 Linealidad**

Para el método de análisis de hierro por volumetría es un análisis de reacción estequiométrica por lo tanto no habrá curvas de calibración. No se aplicará ningún método de evaluación. (Sagrado S. et al., 2017)

### 2.5.9 Límite de detección

Es la menor cantidad de analito que puede ser detectada con un nivel de confianza que se puede aceptar. Se puede evaluar la respuesta siguiendo el procedimiento de análisis con una matriz en blanco o sin muestra. Se puede obtener por la ecuación 22.

$$L.D. = 3x\sigma \dots (22)$$

Siendo:

L.D.: Representa al límite de detección

$\sigma$ : Representa a la desviación estándar de precisión

### 2.5.10 Límite de cuantificación

Representa la concentración mínima del analito que puede medirse con fiabilidad, cumpliendo criterios predefinidos de exactitud y precisión analítica.

### 2.5.11 Incertidumbre

La estimación de la incertidumbre permite evaluar la calidad de una medida, saber qué tan confiable es el resultado obtenido. Cuando se reporta un resultado sin su incertidumbre le resta credibilidad. Para estimar la incertidumbre es necesario considerar las condiciones específicas en la medición de cada proceso. (Williams A. et al., 2015). Para estimar la incertidumbre el enfoque utilizado es el "Bottom-up" o enfoque modelado que contempla los siguientes pasos:

#### **Paso 1:** Especificar el mensurando

Es el valor de la magnitud que se va a medir. Se define como la descripción de la magnitud a medirse.

#### **Paso 2:** Identificar las causas de la incertidumbre

Realice un estudio preliminar para determinar las principales fuentes de incertidumbre que pueden afectar el proceso de medición. Este paso es crucial, ya que

ayuda a centrar los esfuerzos en los factores que más contribuyen a la incertidumbre. (William A. et al., 2011)

**Paso 3:** Cuantificar los componentes de la incertidumbre y designar una distribución

Calcule la contribución de cada fuente de incertidumbre identificada. Esto implica analizar la influencia de cada fuente que afecta a la medición general y además cuantificar su impacto. Para ello tenemos dos métodos principales de evaluación tipo A y tipo B:

**Evaluación Tipo A:** La evaluación se realiza mediante métodos estadísticos, los cuales suelen incluir mediciones repetidas para calcular las desviaciones y varianzas estándar. Se cuantifica mediante la desviación estándar el cual refleja la variabilidad de las mediciones. Por lo tanto, se debe usar la distribución normal en la estimación de la incertidumbre. (William A. et al., 2011)

Distribución normal: Se usa con frecuencia cuando los datos presentan una distribución simétrica con proximidad a la media, se dice que los datos se distribuyen en forma de campana. La estimación de la incertidumbre estándar se calcula a partir de la desviación estándar de la media y la cantidad de mediciones repetidas, ecuación 23:

$$u(x) = \frac{S_p}{\sqrt{n}} \quad (23)$$

**Evaluación tipo B:** La incertidumbre se mide mediante otros medios, como son especificaciones del fabricante, certificados de calibración. La incertidumbre se basa en conocimientos teóricos, datos de publicaciones científicas. Las distribuciones en la estimación de la incertidumbre Tipo B cumplen un papel importante en la cuantificación de la incertidumbre en varios procesos de medición, se mencionan los siguientes:

Distribución rectangular: Esta distribución se usa cuando los resultados que se van a obtener son probablemente iguales dentro de un rango determinado. Es particularmente útil cuando no hay conocimientos previos sobre la distribución de los datos. son valores certificados, especificación de fabricante sin especificar un nivel de confianza. (William A. et al., 2011)

En una incertidumbre tipo B (experiencia, fabricante y calibración) se usa la ecuación 24 para la distribución rectangular.

$$u(x) = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad (24)$$

Distribución triangular: Esta distribución se define mediante un límite inferior, un límite superior y una moda (el valor más probable), son valores certificados, especificación de fabricante sin especificar un nivel de confianza. Se usa con frecuencia cuando hay datos de muestra limitados disponibles. Generalmente se usa en materiales volumétrico. Está representado por la ecuación 25. (William A. et al., 2011)

$$u(x) = \frac{a}{\sqrt{6}} \quad (25)$$

Otras distribuciones: Existe distribuciones como la distribución logarítmica normal esta distribución es aplicable cuando el logaritmo de la variable tiene una distribución normal. Es útil para modelar datos que no pueden ser negativos y que tienen un sesgo positivo. Tenemos también la distribución exponencial esta distribución se usa con frecuencia para modelar el tiempo que transcurre hasta que ocurre un evento, como las tasas de error. Se caracteriza por una tasa de riesgo constante. (William A. et al., 2011)

**Paso 4:** Calcular la incertidumbre combinada y la incertidumbre expandida

Utilice métodos estadísticos para combinar las contribuciones individuales de la incertidumbre en un único valor de incertidumbre general. Por lo general, esto implica calcular la suma raíz de los cuadrados de las incertidumbres individuales. (William A. et al., 2011)

Medición de la incertidumbre en magnitudes que se suman o restan de la variable “x”, se representan en la ecuación 26:

$$u(Res) = \sqrt{\sum u^2(x)} \quad (26)$$

Donde:

$u(Res)$ : incertidumbre del resultado

Medición de la incertidumbre en magnitudes que se multiplican y dividen de la variable “x”, se representan en la ecuación 27 y 28:

$$\frac{u_c(Res)}{Res} = \sqrt{\sum \left(\frac{u(x)}{x}\right)^2} \quad (27)$$

$$u_c(Res) = Res \times \sqrt{\sum \left(\frac{u(x)}{x}\right)^2} \quad (28)$$

Donde:

$u_c(Res)$ : incertidumbre combinada del resultado

$Res$ : el resultado de una medición total

La incertidumbre expandida: Se calcula a partir de la incertidumbre combinada haciendo uso del factor de cobertura “k”, generalmente el k=2 para un nivel de confianza del 95%, para el cálculo de la incertidumbre expandida se usa la ecuación 29. (William A. et al., 2011)

$$U = k \times u_c(Res) \quad (29)$$

Donde:

U: Incertidumbre expandida

k: factor de cobertura

#### **Paso 5:** Revisar y validar

Una vez calculada la incertidumbre general, revise la metodología y valide los resultados. Esto puede implicar volver a evaluar la incertidumbre si hay cambios en el procedimiento de medición o en el equipo utilizado.

#### **2.5.12 Sensibilidad**

Es la cualidad que tiene un método de ensayo para detectar cambios pequeños en el análisis para poder cuantificar el analito de interés. En un método volumétrico la sensibilidad es baja ya que se analiza concentraciones relativamente altas. Además, se puede demostrar la sensibilidad con los parámetros de precisión como son la reproducibilidad y las pruebas de Mandel.

### 2.5.13 Robustez

Es el alcance del método de ensayo para mantener su desempeño y exactitud dentro de límites aceptables ante pequeñas variaciones que sucedan en las condiciones experimentales, como son la temperatura, pH, tipo de reactivo, tiempo, peso, etc. Indica su confiabilidad durante un uso normal.(Sagrado S. et al., 2017).

## 2.6 Marco conceptual

**Punto de equivalencia:** Se determina por el valor teórico en el que la cantidad de valorante agregado presenta equivalencia química a la cantidad de analito que se encuentra en la solución, cumpliendo con la relación estequiométrica de la reacción. Es fundamental para la precisión del análisis cuantitativo.

**Punto final:** Es el cambio físico observado que indica que la titulación a terminado, tiene relación con el punto de equivalencia.

**Error de valoración:** Mide la diferencia que existe entre el volumen del punto de equivalencia (volumen teórico) y el punto final (valor real).

**Planta benefico:** Es una planta de procesamiento de minerales de hierro donde se aplican procesos de reducción de tamaño, concentración y separación física o proceso fisicoquímico para la producción de concentrados de alta ley de hierro.

**Valoración del blanco:** Consiste en realizar la valoración sin la presencia del analito de interés.

**Muestras finas:** Son las muestras de mineral que pasaron por el proceso de chancado primario, secundario y finalmente pulverizado. Cumplen con el paso de malla 100 al 90%.

**Muestras gruesas:** Son las muestras de mineral que pasaron por el proceso de chancado primario y secundario. Cumple con el pasante al 90% de malla 10.

**Método ICP-OES:** Por sus siglas en inglés significa espectrometría de emisión óptica con acoplamiento inductivo del plasma. El principio del método mide la luz emitida

por los elementos excitados en un estado de plasma. Es un método de análisis multielemental para la determinación de analitos (Cu, Pb, Fe, Zn, Mg, Ca, Au, Ag, Cr, Ar, etc.).

**Registro:** Hace referencia a un documento que presenta pruebas objetivas de las tareas realizadas por los analistas que ejecutan el análisis de un método de ensayo, por ejemplo, fechas del análisis, condiciones ambientales, verificación de equipos de laboratorio y los resultados obtenidos.

**Formato:** Es un formulario utilizado para almacenar datos. Un formato se convierte en registro cuando se llenan con datos que provienen del análisis de un método de ensayo.

**Colas de la distribución:** hace referencia a las zonas extremas de la función de distribución, ubicadas en ambos extremos del rango de la variable aleatoria. La cola izquierda representa los valores muy por debajo de la media. La cola derecha se refiere a valores muy por encima de la media.

**Potencial electroquímico:** El potencial electroquímico es una medida termodinámica, que describe la energía total relacionada con una especie química en un sistema, considerando tanto su energía química como eléctrica. Es un concepto importante en la electroquímica, de transporte de iones y el equilibrio de las fases.

**Varianza:** Es una medida estadística de dispersión cuadrática promedio de un conjunto de datos con distribución alrededor de su media aritmética.

**Coefficiente de variación:** Se conoce también como desviación estándar relativa.

**IEC:** Por sus siglas en inglés significa comisión electrotécnica internacional, es una organización internacional de normalización técnica, fundada en 1906 en Londres, Reino Unido, cuyo objetivo es el desarrollo y la publicación de normas internacionales en áreas de ingeniería eléctrica, electrónica y tecnologías afines.

**ISO:** Por sus siglas en inglés significa Organización Internacional de Estandarización, presenta independencia en su organización y es no gubernamental, fundada en 1947 y actualmente cuenta con sede en Ginebra, Suiza. Su función principal es el desarrollo y publicación de normas técnicas internacionales consensuadas, que

buscan mejorar la eficiencia, calidad, seguridad y sostenibilidad de productos, servicios y sistemas a nivel global.

**Acreditación:** Es una declaración formal emitida por una tercera parte competente, generalmente un organismo nacional o internacional de acreditación, que reconoce la competencia técnica de un ente u organismo para ejecutar tareas específicas, tales como ensayos, calibraciones, inspecciones o certificaciones, conforme a requisitos normativos reconocidos internacionalmente. En el caso de Perú, el organismo nacional de acreditación es INACAL.

**INACAL:** Por sus siglas significa Instituto Nacional de Calidad, es una organización técnica especializada del Estado peruano, creado el 11 de julio de 2014 mediante la Ley N.º 30224. Su función principal es promover, desarrollar y coordinar el Sistema Nacional para la Calidad, a través de la normalización, la acreditación y la metrología; en concordancia con las buenas prácticas internacionales y los compromisos con los tratados y acuerdos multilaterales que asume el estado peruano.

**Calibración:** Es un procedimiento metrológico mediante el cual se establece mediante condiciones controladas, la relación cuantitativa de los valores indicados en un instrumento de medición y los valores de referencia que proporciona un patrón trazable. Su propósito es determinar los errores sistemáticos del instrumento, con el fin de evaluar su conformidad metrológica y certificar la fiabilidad y exactitud de las mediciones desarrolladas.

**Granzas:** Concentrado de mineral de hierro con una ley de 63% de hierro. Tamaño de 6mm a 38mm.

**Finos:** Concentrado de mineral de hierro con una ley de 65% de hierro, usado en proceso de sinterización en la producción de hierro fundido. Tamaño de 150 micrones a 6mm.

**Concentrado para peletización:** Concentrado de hierro con una ley de 69% de hierro, luego de aglomerarse en forma de pélets se usa en altos hornos. Tamaño menor a 44 micrones.

**Peletización:** Proceso de aglomeración térmica de los finos de concentrado de mineral de hierro para luego endurecer usando horno para transformarlos en esferas sólidas. El producto de la peletización tiene su uso como materia prima para la producción del acero.

## Capítulo III. Desarrollo del trabajo

### 3.1 Metodología de investigación

Es una disciplina que proporciona el marco teórico y práctico para llevar a cabo investigaciones rigurosas, válidas y confiables. Toda investigación debe partir de un problema claramente definido, seguir un diseño metodológico que sea coherente y finalmente dar conclusiones fundamentadas en evidencia empírica. Para tal propósito debemos tener un conjunto de procedimientos, técnicas, herramientas sistemáticas y estructuradas que son necesarios para recolectar, analizar e interpretar datos con la finalidad de dar respuesta a la pregunta de investigación planteada, comprobar la hipótesis o generar nuevo conocimiento. (Hernández R. et al., 2010)

Sampieri plantea enfoques metodológicos: cuantitativo, cualitativo, y un enfoque mixto. La metodología, según el autor, debe adecuarse al tipo de problema, al propósito del estudio y al contexto. Incluye la elección del diseño de investigación (exploratorio, descriptivo, correlacional, explicativo), la selección de la muestra, los métodos de recolección de datos (encuestas, entrevistas, observaciones, análisis documental) y las técnicas de análisis. (Hernández R. et al., 2010)

El trabajo de investigación es de tipo aplicada, debido a que su objetivo es resolver un problema práctico mediante la implementación de la norma ISO 17025:2017 en el procedimiento para determinar hierro total en muestras geológicas. La investigación aplicada tiene su justificación en la necesidad de garantizar resultados confiables y precisos en análisis químicos, especialmente en la industria minera, donde la determinación de hierro es crucial para la evaluación de yacimientos. El trabajo incluye una revisión de métodos existentes, validación de técnicas y documentación de protocolos, con el fin de mejorar la calidad de los análisis y facilitar la acreditación del laboratorio.

Tiene un enfoque cuantitativo porque los objetivos requieren medir, analizar y validar datos numéricos para demostrar el cumplimiento de la norma ISO 17025:2017 y dar

garantía de la calidad de los resultados. Esto incluye validar el método de determinación de hierro total por volumetría, evaluando parámetros estadísticos como precisión, veracidad y rango de trabajo, que se expresan en valores cuantificables. Además, se aplicarán herramientas estadísticas y de calibración para contrastar el desenvolvimiento de los equipos y asegurar que las mediciones proporcionen resultados exactos y confiables. Este enfoque permite obtener evidencia objetiva y reproducible, cumplir con los requisitos normativos y aportar resultados que puedan ser utilizados como referencia en otros laboratorios, contribuyendo al avance de la ingeniería química y al fortalecimiento de los procesos analíticos.

El análisis de investigación descriptivo es fundamental en el informe final ya que este enfoque permite recopilar datos de manera sistemática y detallada, facilitando la identificación de patrones y tendencias que son esenciales para validar la eficacia de los procedimientos implementados. La norma ISO 17025:2017 tiene requerimientos rigurosos para que los laboratorios de ensayo sean competentes, lo que destaca la importancia de realizar un análisis exhaustivo que no solo cumpla con estos estándares, sino que también afirme la confiabilidad y reproducibilidad de los resultados obtenidos. Mediante un análisis descriptivo, se pueden establecer comparaciones entre distintas metodologías y evaluar su impacto en la precisión y exactitud de la medición del hierro en las muestras. Además, este tipo de investigación permite identificar posibles áreas de mejora en los procedimientos actuales, promoviendo la innovación y el avance tecnológico en el campo.

El diseño no experimental post facto o retrospectivo es adecuado para el informe final debido a la naturaleza de los objetivos de la investigación. Este enfoque permite analizar y evaluar los resultados de procedimientos ya implementados en el pasado, facilitando la recolección de datos de muestras que han sido previamente analizadas bajo condiciones específicas. Al optar por un diseño retrospectivo, se puede examinar la eficiencia y el parámetro de precisión del método de ensayo conforme a los estándares de la norma ISO 17025:2017, sin necesidad de manipular las variables experimentales de manera directa. Este diseño permite identificar patrones de resultados y posibles desviaciones en las

mediciones, contribuyendo a un análisis crítico de la calidad y confianza en los datos obtenidos. Al adoptar un enfoque retrospectivo, la investigación puede generar recomendaciones basadas en la evidencia recopilada, lo que puede servir para la mejora continua de los análisis en el laboratorio.

El método deductivo es el más apropiado para el presente estudio ya que permite partir de la norma ISO 17025:2017 que es un marco teórico y normativo general, y poder aplicar a un caso específico como es la determinación de hierro total por el método volumétrico en muestras de exploración geológica.

### **3.2 Desarrollo del trabajo**

Para llevar a cabo el análisis volumétrico se requiere instrumentos, materiales y reactivos; para lo cual se hizo un estudio al diseño del análisis volumétrico teniendo como parámetros el peso de las muestras, el volumen de valorante consumido, el volumen de la disolución de analito y la concentración del reactivo valorante. Así se pudo determinar los instrumentos adecuados para el análisis, así como los reactivos y sus concentraciones a usar.

Se debe, además contar con los requisitos relativos a los recursos de la ISO 17025 antes del desarrollo de la validación del método:

Para la calibración de los equipos de medición: Tenemos por ejemplo la balanza analítica que periódicamente se lleva a calibrar a una empresa certificada por el INACAL, de esta manera garantizamos la veracidad en la medición de la masa de la muestra. Por ejemplo, llevamos la balanza analítica a la empresa Elicrom para la verificación y calibración de la balanza. Será la empresa Elicrom quien brinde un informe técnico del equipo y su certificado de calibración.

Se cuenta con plancha de calentamiento al cual se hace verificaciones periódicas entre 6 a 12 meses; además de un mantenimiento preventivo como revisar cables y conexiones eléctricas, para la calibración se usa termómetros calibrados por ejemplo un termopar tipo K., multímetros de alta precisión para registra la señal que emita el termopar

y una superficie de referencia como es un bloque metálico para que el calor se distribuya en forma homogénea. Por ejemplo, llevamos la plancha de calentamiento a la empresa Calimet para la verificación y calibración de la plancha de calentamiento.

Para el aseguramiento de la calidad vamos a contar con la implementación de controles como son:

La verificación de balanzas: La verificación se realizará antes de pesar cualquier sustancia, el cual consiste en verificar la excentricidad de la balanza y la verificación de la operatividad con pesas patrón certificados.

La verificación de las condiciones ambientales: Por ejemplo, en el área de balanza se realizará la toma de la humedad relativa y la temperatura del ambiente en el que se encuentra las balanzas. En el área de vía húmeda o digestión química se realizará también el registro de las condiciones ambientales.

La verificación de la temperatura en las planchas de calentamiento: Con el uso de un termómetro infrarrojo o un termopar tipo K se va a realizar la verificación de la temperatura en 5 puntos de la superficie de la plancha en forma de zigzag.

Las gráficas de control: Permiten verificar si los resultados de los análisis del método de ensayo se hallan dentro de los límites de tolerancia, a través de la comparación con los resultados de materiales certificados utilizados en el proceso.

Seguimiento y mantenimiento de equipos: Se cuenta con un cronograma de mantenimiento de equipos, así como la sustitución temporal por otro equipo en caso lo requiera

Capacitación de personal: Se cuenta con un programa y cronograma de capacitación de personal en el método de ensayo Determinación de hierro total por el método volumétrico.

#### **Validar el método para la determinación de hierro volumétrico:**

Para realizar la validación del método determinación de hierro total por volumetría en muestras de exploración geológica se evaluará los parámetros de validación a partir del

fundamento teórico, a la vez se sigue la guía EURACHEM y la ISO 5725 (Williams A. et al., 2015) y (ISO 5725-4, 2020).

### 3.3 Evaluación de la precisión

Se va a determinar el porcentaje de hierro por volumetría en muestras de exploración geológica en tres medidas de concentración los cuales son nivel bajo, nivel medio y nivel alto los resultados se encuentran en las tablas 5, 6 y 7; realizados en las 3 guardias que comprende el grupo de trabajo, el análisis fue realizado con 3 diferentes analistas, se va a realizar en diferentes días y en las mismas condiciones en que opera el laboratorio todos los días:

**Tabla 5**

*Análisis realizado en el nivel bajo*

	<b>Análisis del grupo A</b>	<b>Análisis del grupo B</b>	<b>Análisis del grupo C</b>
Analista	A	B	C
Orden	Validación A	Validación B	Validación C
Método por ensayar	Determinación de hierro en muestras de exploración geológica		
Temperatura	21 °C	17 °C	27 °C
Humedad Relativa	40%	52%	36%
Cantidad de datos	Fe (%)	Fe (%)	Fe (%)
1	20.82	20.96	20.81
2	20.9	20.91	20.89
3	20.79	20.8	20.7
4	20.82	20.8	20.95
5	20.95	20.91	20.9
6	20.75	20.95	20.85
7	20.75	20.95	20.75
8	20.68	20.78	20.85
9	20.79	20.9	20.85
10	20.8	20.8	20.7

**Tabla 6***Análisis realizado en el nivel medio*

	<b>Análisis del grupo A</b>	<b>Análisis del grupo B</b>	<b>Análisis del grupo C</b>
Analista	A	B	C
Orden	Validación A	Validación B	Validación C
Método por ensayar	Determinación de hierro en muestras de exploración geológica		
Temperatura	25 °C	26 °C	19 °C
Humedad Relativa	38%	49%	57%
Cantidad de datos	Fe (%)	Fe (%)	Fe (%)
1	36.75	36.85	36.78
2	36.7	36.8	36.81
3	36.8	36.9	36.89
4	36.79	36.75	36.79
5	36.85	36.8	36.65
6	36.7	36.75	36.7
7	36.65	36.6	36.85
8	36.75	36.65	36.67
9	36.9	36.65	36.65
10	36.7	36.85	36.75

**Tabla 7***Análisis realizado en el nivel alto*

	<b>Análisis del grupo A</b>	<b>Análisis del grupo B</b>	<b>Análisis del grupo C</b>
Analista	A	B	C
Orden	Validación A	Validación B	Validación C
Método por ensayar	Determinación de hierro en muestras de exploración geológica		
Temperatura	20 °C	19 °C	28 °C
Humedad Relativa	41%	45%	31%
Cantidad de datos	Fe (%)	Fe (%)	Fe (%)
1	55.6	55.67	55.58
2	55.67	55.7	55.6
3	55.55	55.72	55.75
4	55.6	55.72	55.7
5	55.82	55.6	55.75
6	55.6	55.65	55.6
7	55.75	55.75	55.7
8	55.72	55.55	55.8
9	55.72	55.75	55.85
10	55.6	55.7	55.6

Se realiza la inspección de los resultados con el objetivo de tener datos representativos e identificar y eliminar datos atípicos que presentan inconsistencias significativas con el conjunto general de mediciones. Estos valores, conocidos como valores rezagados o atípicos, pueden distorsionar el análisis estadístico y comprometer la evaluación del parámetro de precisión y la confianza en los resultados.

#### **Cálculo de la prueba de Mandel (h y k) para la evaluación de la coherencia**

##### **Inter laboratorio e Intra laboratorio:**

Tenemos en la tabla 8 dos niveles de significancia para los valores de H y K de Mandel y Cochran:

**Tabla 8***Valores de tablas H y K de Mandel y Cochran*

Nivel de significancia	1%	5%
h	1.150	1.150
k	1.300	1.290
Cochran	0.793	0.707

*Nota:* Los datos se extrajeron de los anexos 4 y 5

A partir de la tabla 5 y las ecuaciones 7 y 8, obtenemos la tabla 9:

**Tabla 9***Resultados del H y K de Mandel en el nivel bajo*

Indicadores estadísticos	Analista A	Analista B	Analista C
Promedio	20.805	20.876	20.825
Desviación estándar	0.076485293	0.07260242	0.08462335
Varianza	0.00585	0.00527111	0.00716111
Hij	-0.82854047	1.11079053	-0.28225005
Kij	0.979769845	0.93003056	1.08401762
¿Presenta inconsistencia en Hij?	No	No	No
¿Presenta inconsistencia en Kij?	No	No	No

A partir de la tabla 6 y las ecuaciones 7 y 8, obtenemos la tabla 10:

**Tabla 10***Resultados del H y K de Mandel en el nivel medio*

Indicadores estadísticos	Analista A	Analista B	Analista C
Promedio	36.759	36.76	36.754
Desviación estándar	0.07694876	0.09944289	0.08461678
Varianza	0.00592111	0.00988889	0.00716
Hij	0.41478068	0.72586619	-1.14064686
Kij	0.87939043	1.13645928	0.96702264
¿Presenta inconsistencia en Hij?	No	No	No
¿Presenta inconsistencia en Kij?	No	No	No

A partir de la tabla 7 y las ecuaciones 7 y 8, obtenemos la tabla 11:

**Tabla 11***Resultados del H y K de Mandel en el nivel alto*

Indicadores estadísticos	Analista A	Analista B	Analista C
Promedio	55.663	55.681	55.693
Desviación estándar	0.08654479	0.06505553	0.09510813
Varianza	0.00749	0.00423222	0.00904556
Hij	-1.05962589	0.13245324	0.92717265
Kij	1.04017526	0.78189754	1.1430974
¿Presenta inconsistencia en Hij?	No	No	No
¿Presenta inconsistencia en Kij?	No	No	No

### Conclusión:

De las tablas 9,10 y 11 los valores de h y k de Mandel se observa que son menor a los valores de tablas del h y k de Mandel al 1% y 5%, tabla 8.

A partir de la tabla 5 y la ecuación 9, obtenemos la tabla 12:

**Tabla 12**

*Prueba de Cochran en el nivel bajo*

	Nivel bajo
Promedio Total (%)	20.83533
Desviación estándar del promedio (%)	0.036611
Suma de varianzas	0.018282
Cochran	0.391698
¿Presenta inconsistencia en Prueba de Cochran?	No

A partir de la tabla 6 y la ecuación 9, obtenemos la tabla 13:

**Tabla 13**

*Prueba de Cochran en el nivel medio*

	Nivel medio
Promedio Total (%)	36.75766667
Desviación estándar del promedio (%)	0.00321455
Suma de varianzas	0.02297
Cochran	0.43051323
¿Presenta inconsistencia en Prueba de Cochran?	No

A partir de la tabla 7 y la ecuación 9, obtenemos la tabla 14:

**Tabla 14***Prueba de Cochran en el nivel alto*

	Nivel alto
Promedio Total (%)	55.679
Desviación estándar del promedio (%)	0.0150997
Suma de varianzas	0.0207678
Cochran	0.4355572
¿Presenta inconsistencia en Prueba de Cochran?	No

**Conclusión:**

Se observa que la prueba numérica de Cochran para dar validez a los resultados, se encuentran dentro de los valores críticos de Tablas de Cochran (tabla 8), por lo que no hay valores atípicos.

**Prueba numérica de valores atípicos en los 3 niveles de análisis del método:****Prueba de Grubbs**

Para el cálculo de la prueba de Grubbs se va a usar las tablas 12, 13 y 14 y la ecuación 10, los resultados se exponen en la tabla 15.

**Tabla 15***Resultado de la Prueba de Grubbs*

	Nivel bajo	Nivel medio	Nivel alto
Analistas	Promedio (%)		
A	20.805	36.759	55.663
B	20.876	36.76	55.681
C	20.825	36.754	55.693
Promedio total (%)	20.835	36.758	55.679
Desviación estándar de promedio (%)	0.037	0.003	0.015
Grubbs bajo	0.829	1.140	1.060
Grubbs alto	1.111	0.726	0.927

En la tabla 16 se expone los valores de Grubbs de tablas para 3 analistas con un nivel de significancia de 1% y 5%.

**Tabla 16**

*Valores de Grubbs*

Nivel de significancia	1%	5%
Valor de Grubbs	1.15	1.15

*Nota:* Valor de Grubbs en tablas según nivel de significancia, se extrajeron del anexo 10

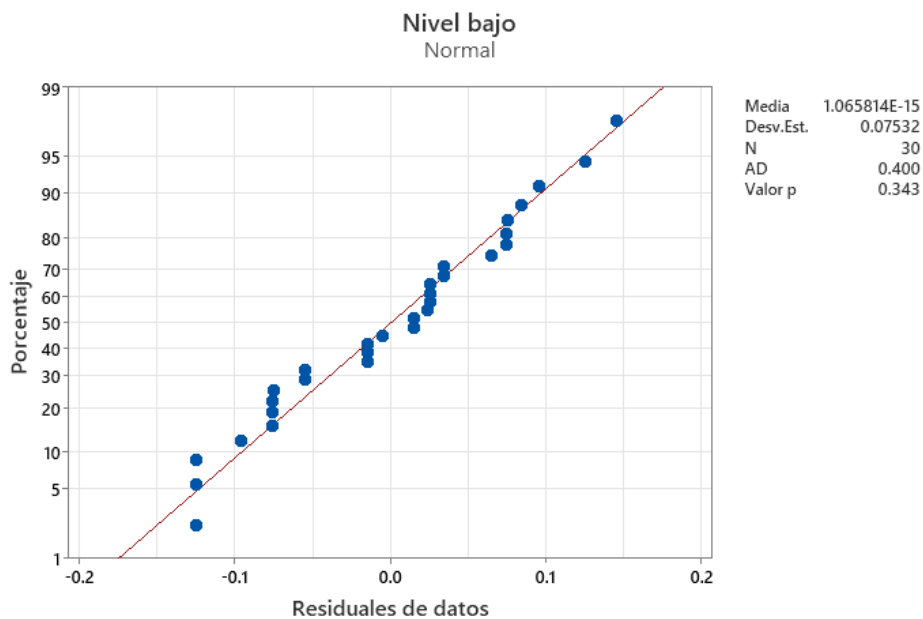
De la Tabla 15 se observa que los valores de Grubbs obtenidos se encuentran por debajo de los valores de Grubbs de tabla a un nivel de significancia de 5%, (Tabla 16). Por lo tanto, se concluye que el grado de dispersión de los datos obtenidos entre analistas es adecuada, por tal motivo los datos se aceptan.

### 3.3.1 Evaluación de la normalidad y homogeneidad de los datos

Se evalúa la prueba de Anderson Darling a los resultados obtenidos en los tres niveles de análisis, los resultados de la prueba se muestran en la figura 11, 12 y 13.

**Figura 11**

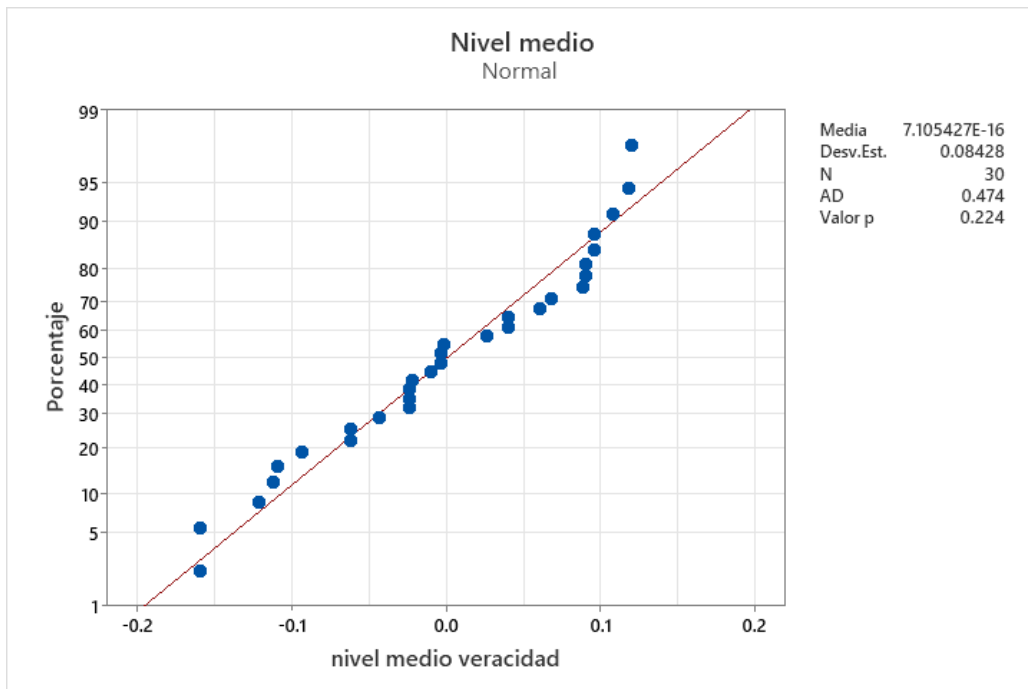
*Prueba de Anderson Darling para el nivel bajo*



*Nota:* Se realiza la evaluación de la distribución normal. Elaborado con el Software Minitab.

**Figura 12**

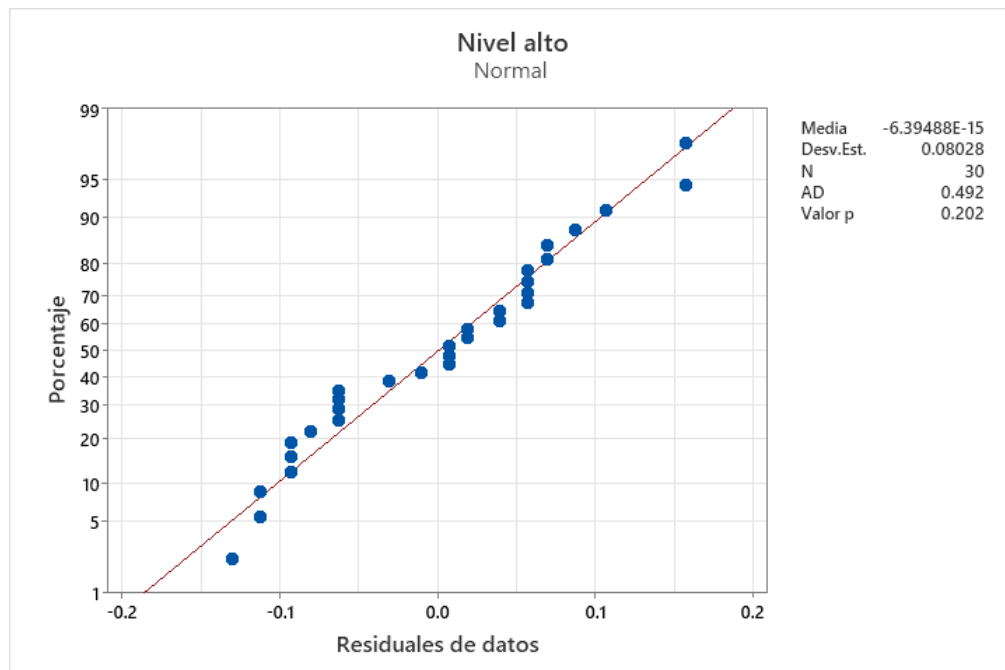
*Prueba de Anderson Darling para el nivel medio*



*Nota:* Se realiza la evaluación de la distribución normal. Elaborado con el software Minitab.

**Figura 13**

*Prueba de Anderson Darling para el nivel alto*



*Nota:* Se realiza la evaluación de la distribución normal. Elaborado con el software Minitab.

De la figura 11, 12 y 13 se obtienen el valor de p-value mayor a 0.05 por ende es aceptado la hipótesis nula  $H_0$ , por lo que se infiere que existe una distribución normal en los tres grados de concentración.

### 3.3.2 Homogeneidad de datos

Para su evaluación se usará la prueba de Bartlett y la prueba de varianzas iguales en los 3 niveles.

#### Evaluación de la homogeneidad de varianzas y Anova (Nivel bajo)

Los resultados en el nivel bajo se muestran en la tabla 17 y la figura 14.

**Tabla 17**

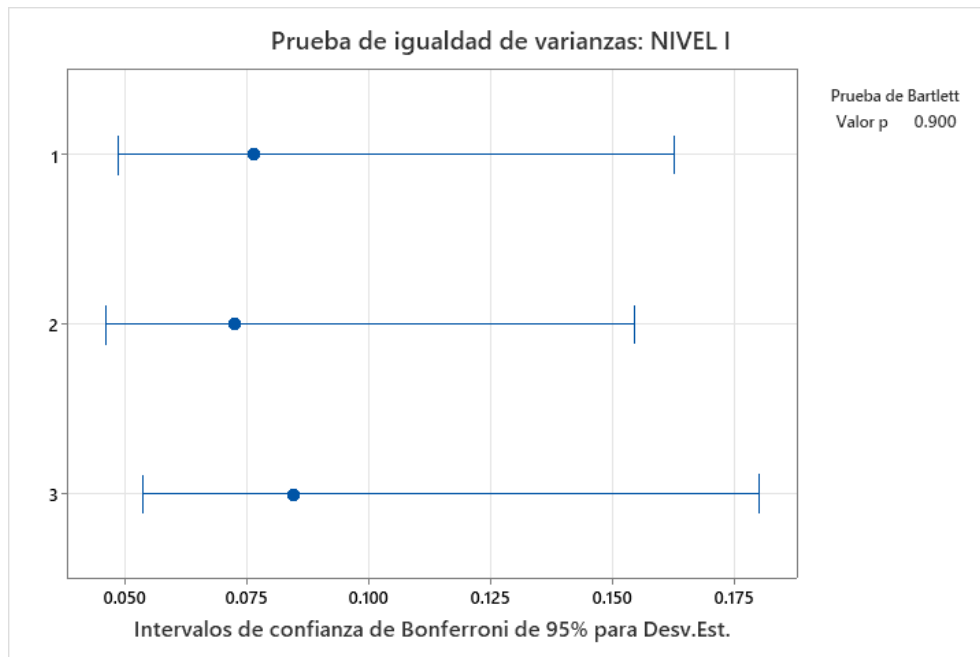
*Resultados de los Intervalos de confianza de Bonferroni*

Intervalos de confianza al 95% con ajuste de Bonferroni aplicado a las desviaciones estándar			
Muestra	N	Desviación Estándar	Intervalo de confianza
1	10	0.0764853	(0.0487241; 0.162767)
2	10	0.0726024	(0.0462505; 0.154504)
3	10	0.0846233	(0.0539083; 0.180085)

*Nota:* Nivel de confianza individual = 98.3333%. Elaborado con el software Minitab.

**Figura 14**

*Análisis de igualdad de varianzas en el nivel bajo*



*Nota:* Se muestra el intervalo de confianza de Bonferroni y el resultado de la Prueba de Bartlett para los tres analistas en el nivel bajo de precisión. Elaborado con el software Minitab.

De la figura 14, en la Prueba de Bartlett se tiene que el valor de p-value es mayor a 0.05 por ende se acepta la  $H_0$ , por lo que se infiere que existe homogeneidad de varianzas en el nivel bajo de concentración.

### **Evaluación de la homogeneidad de varianzas y Anova (Nivel medio)**

Los resultados en el nivel medio se muestran en la tabla 18 y la figura 15.

**Tabla 18**

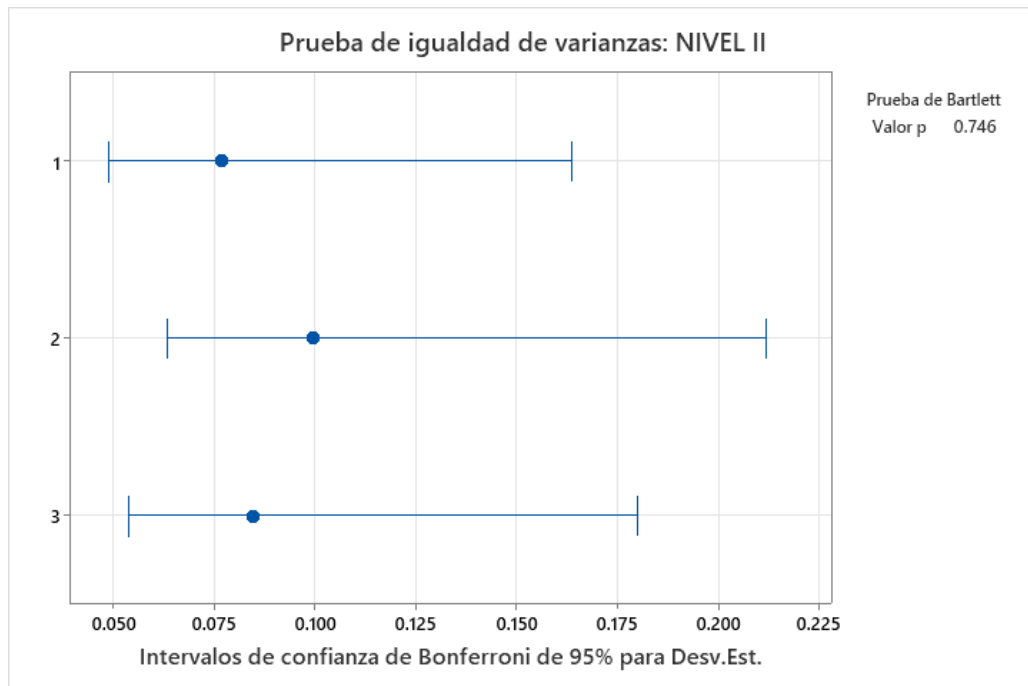
*Resultados de los Intervalos de confianza de Bonferroni*

Intervalos de confianza al 95% con ajuste de Bonferroni aplicado a las desviaciones estándar			
Muestra	N	Desv. Estándar	Intervalo de confianza
1	10	0.076949	(0.0490193; 0.163753)
2	10	0.099443	(0.0633489; 0.211623)
3	10	0.084617	(0.0539041; 0.180071)

*Nota:* Nivel de confianza individual = 98.3333%. Elaborado con el software Minitab.

**Figura 15**

*Análisis de igualdad de varianzas en el nivel medio*



*Nota:* Se muestra el intervalo de confianza de Bonferroni y el resultado de la Prueba de Bartlett para los tres analistas en el nivel medio de precisión. Elaborado con el software Minitab.

De la figura 15, en la Prueba de Bartlett se obtiene que el valor de p-value es mayor a 0.05 por ende se acepta la hipótesis nula, por lo que se infiere que existe homogeneidad de varianzas en el nivel medio de concentración.

### **Evaluación de la homogeneidad de varianzas y Anova (Nivel alto)**

Los resultados en el nivel alto se muestran en la tabla 19 y la figura 16.

**Tabla 19**

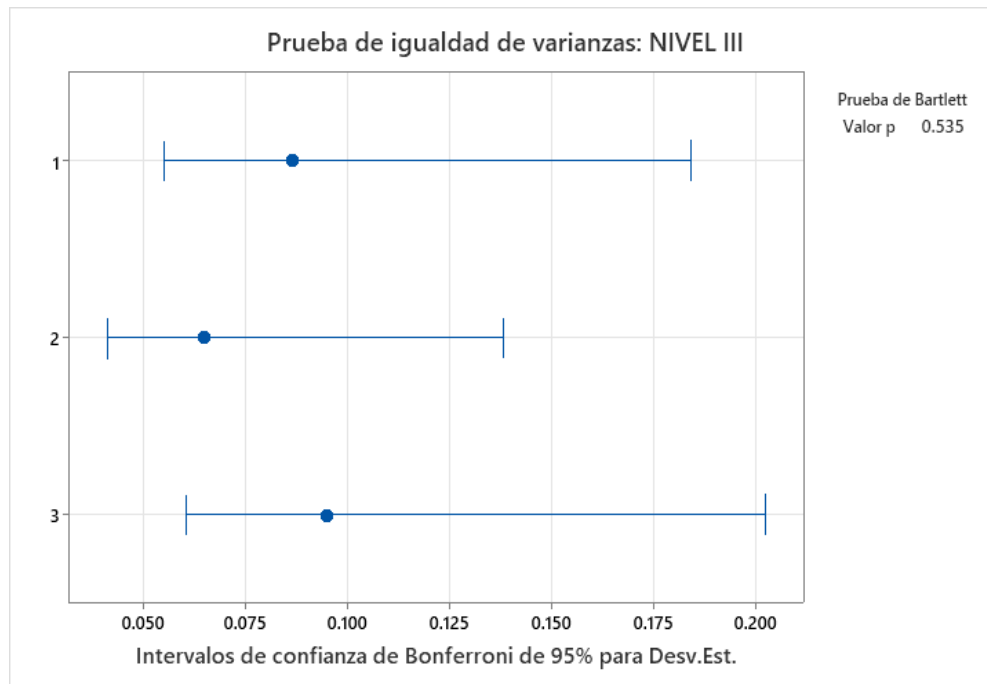
*Resultados de los Intervalos de confianza de Bonferroni*

Intervalos de confianza al 95% con ajuste de Bonferroni aplicado a las desviaciones estándar			
Muestra	N	Desv. Estándar	Intervalo de confianza
1	10	0.0865448	(0.0551324; 0.184174)
2	10	0.0650555	(0.0414429; 0.138443)
3	10	0.0951081	(0.0605875; 0.202398)

*Nota:* Nivel de confianza individual = 98.3333%. Elaborado con el software Minitab.

**Figura 16**

*Análisis de igualdad de varianzas en el nivel alto*



*Nota:* Se muestra el intervalo de confianza de Bonferroni y el resultado de la Prueba de Bartlett para los tres analistas en el nivel alto de precisión. Elaborado con el software Minitab.

De la figura 16, en la Prueba de Bartlett se obtiene el valor de p-value resulta ser mayor a 0.05 por ende se acepta la  $H_0$ , por lo que se infiere que existe homogeneidad de varianzas.

### 3.3.3 Evaluación de la precisión del método

Con el fin de continuar la evaluación de la precisión del método, procederemos a determinar la desviación estándar de repetibilidad, la desviación estándar relativa de repetibilidad, la desviación estándar de reproducibilidad y la desviación estándar relativa de reproducibilidad.

Para ello tenemos los siguientes estadísticos:

$S_r$ : Desviación estándar de repetibilidad

$S_R$ : Desviación estándar de reproducibilidad

### **Análisis de varianza con el software Minitab Nivel bajo**

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Factor	2	0.02681	0.013403	2.20	0.130
Error	27	0.16454	0.006094		
Total	29	0.19135			

Con los resultados obtenidos del Minitab y usando la tabla 4, obtenemos la tabla 20:

**Tabla 20**

*Análisis de varianza en el nivel bajo*

	Grados de Libertad	Suma de cuadrados	Media de los cuadrados	F calculado	Probabilidad	F crítico
Entre grupos	2	0.02681	0.013403	2.20	0.016	3.35413
Dentro de los grupos	27	0.16454	0.006094			
Total	29	0.19135				

De los resultados de la tabla 20, tenemos que el Fcalculado es menor al Fcrítico (F de tablas), concluyendo que se da por válido la hipótesis nula por ende los resultados de las medias de los analistas son iguales.

### **Análisis de varianza con el software Minitab Nivel medio**

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Factor	2	0.000207	0.000103	0.01	0.987
Error	27	0.206730	0.007657		
Total	29	0.206937			

A partir de los resultados obtenidos con el Minitab y usando la tabla 4, obtenemos la tabla 21:

**Tabla 21***Análisis de varianza en el nivel medio*

	Grados de Libertad	Suma de cuadrados	Media de los cuadrados	F calculado	Probabilidad	F crítico
Entre grupos	2	0.000207	0.000103	0.01	0.016	3.35413
Dentro de los grupos	27	0.206730	0.007657			
Total	29	0.206937				

De los resultados obtenido en la tabla 21, tenemos que el F calculado es menor al F crítico (F de tablas), concluyendo que se da por válido la hipótesis nula por la cual los resultados de las medias de los analistas son iguales.

**Análisis de varianza con el software Minitab Nivel alto**

Fuente Factor	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
	2	0.004560	0.002280	0.33	0.722
Error	27	0.186910	0.006923		
Total	29	0.191470			

Con los resultados obtenidos del Minitab y usando la tabla 4, obtenemos la tabla 22:

**Tabla 22***Análisis de varianza en el nivel alto*

	Grados de Libertad	Suma de cuadrados	Media de los cuadrados	F calculado	Probabilidad	F crítico
Entre grupos	2	0.004560	0.002280	0.33	0.016	3.35413
Dentro de los grupos	27	0.186910	0.006923			
Total	29	0.191470				

De los resultados que se obtiene en la tabla 22 el F calculado es menor al F crítico (F de tablas), concluyendo que se da por válido la hipótesis nula por lo tanto los resultados de las medias de los analistas son iguales.

### **Cálculo para la determinación de $S_R$ y $S_r$ :**

Para el nivel bajo, de los resultados de la tabla 20 y las ecuaciones 17, 18 y 19 obtenemos los siguientes resultados:

$$S_d^2 = 0.013403$$

$$S_r^2 = 0.006094$$

$$S_r = 0.078064551$$

$$S_L^2 = 0.000730926$$

$$S_R = 0.082613558$$

Para el nivel medio, de los resultados de la tabla 21 y las ecuaciones 17, 18 y 19 obtenemos los siguientes resultados:

$$S_d^2 = 0.000103333$$

$$S_r^2 = 0.007656667$$

$$S_r = 0.087502381$$

$$S_L^2 = 0$$

$$S_R = 0.087502381$$

Para el nivel alto, de los resultados de la tabla 22 y las ecuaciones 17, 18 y 19 obtenemos los siguientes resultados:

$$S_d^2 = 0.002280$$

$$S_r^2 = 0.006923$$

$$S_r = 0.083202119$$

$$S_L^2 = 0$$

$$S_R = 0.083202119$$

Los resultados del  $S_r$  y  $S_R$  en los tres niveles de análisis se muestran en la tabla 23:

**Tabla 23***Resultados del  $S_r$  y  $S_R$* 

Promedio de analista por nivel			
Niveles	Bajo	Medio	Alto
Analista A	20.805	36.759	55.663
Analista B	20.876	36.76	55.681
Analista C	20.825	36.754	55.693
Promedio total	20.8353	36.75766667	55.679
$S_r$	0.078064551	0.087502381	0.083202119
$S_R$	0.082613558	0.087502381	0.083202119

A partir de la tabla 23 se determina la desviación estándar relativa de repetibilidad ( $RSD_r$ ) y la desviación estándar relativa de reproducibilidad ( $RSD_R$ ).

Usando la ecuación 20, determinamos la  $RSD_r$  y  $RSD_R$  y los resultados se exponen en la tabla 24.

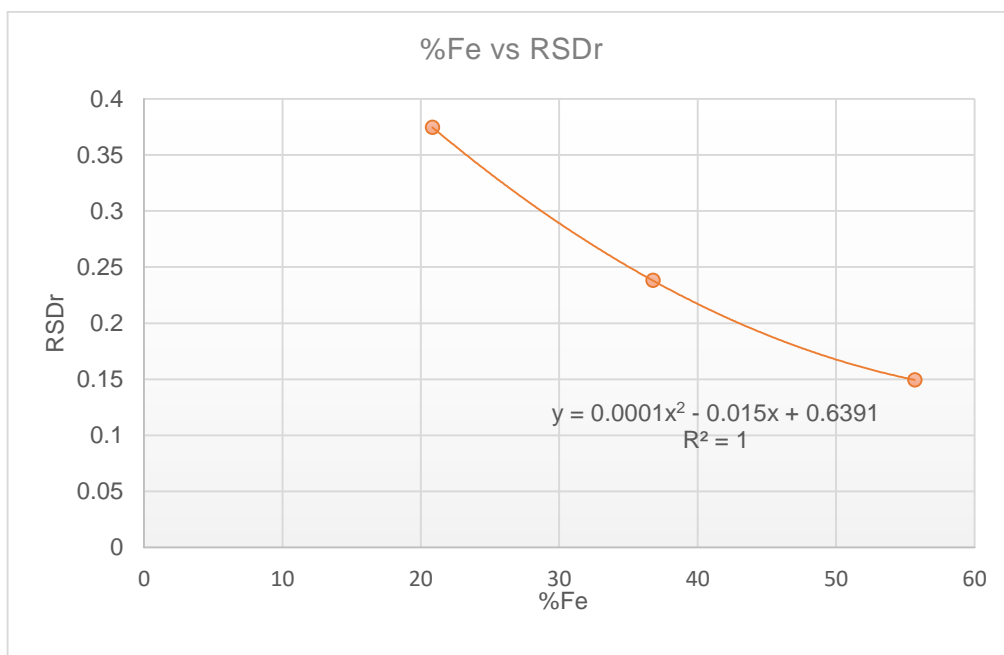
**Tabla 24***Resultados de  $RSD_r$  y  $RSD_R$* 

Promedio de analista por nivel			
Niveles	Bajo	Medio	Alto
Analista A	20.805	36.759	55.663
Analista B	20.876	36.76	55.681
Analista C	20.825	36.754	55.693
Promedio total	20.8353	36.75766667	55.679
$RSD_r$	0.374673875	0.238052055	0.149431777
$RSD_R$	0.396507015	0.238052055	0.149431777

Se realiza las gráficas de la  $RSD_r$  y el %Fe (figura 17) además de la  $RSD_R$  y el %Fe (figura 18):

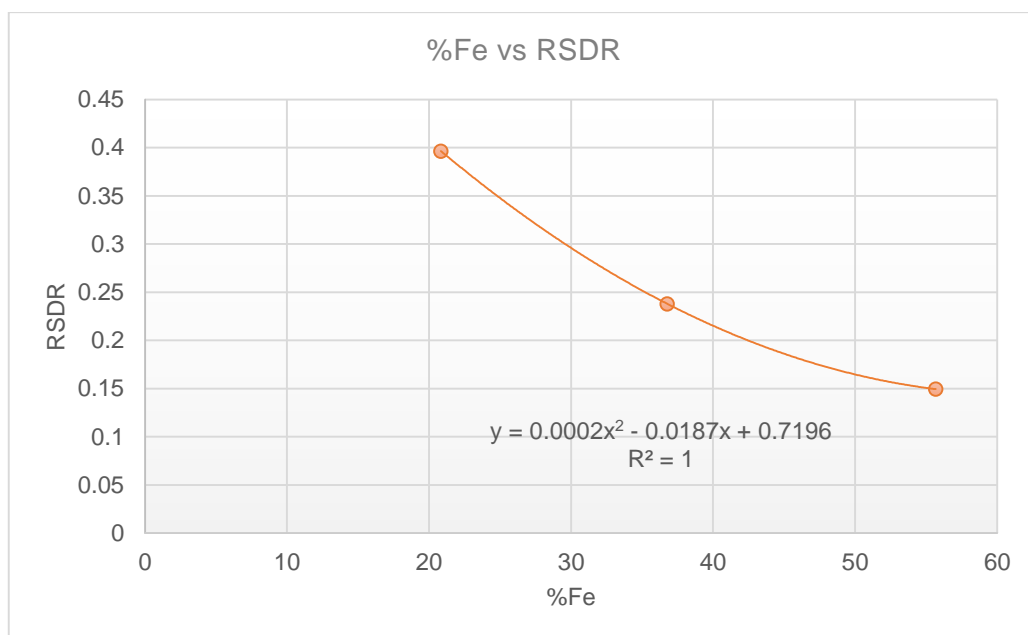
**Figura 17**

*Gráfico de %Fe vs RSD<sub>r</sub>*



**Figura 18**

*Gráfico de %Fe vs RSD<sub>R</sub>*



De los resultados de la tabla 24 se observa que la desviación estándar de reproducibilidad es mayor o igual que la desviación estándar de repetibilidad en los tres niveles, por lo que se afirma que existe precisión en los resultados obtenidos para cada nivel de análisis.

### 3.4 Evaluación de la veracidad

Consiste en comparar los resultados obtenidos por los 3 analistas con respecto a un valor de los materiales de referencia certificados, que tienen validez internacional, con valores trazables a estándares metrológicos reconocidos para tal fin se usa la herramienta estadística del t de Student.

Para ello se emplean materiales de referencia en 3 niveles los cuales son:

- ✓ Materiales de referencia OREAS 680 con un valor conocido de  $11.93\% \pm 0.26\%$  el cual será usado para evaluar el nivel bajo.
- ✓ Materiales de referencia GIOP- 99 con un valor conocido de  $31.7\% \pm 0.04\%$  el cual será usado para evaluar el nivel medio.
- ✓ Materiales de referencia OREAS 403 con un valor conocido de  $52.31\% \pm 0.12\%$  el cual será usado para evaluar el nivel alto.

Los resultados del análisis del método para los tres materiales de referencia y desarrollado por cada analista, se muestran en la tabla 25, 27 y 29.

## Nivel bajo OREAS 680

Tabla 25

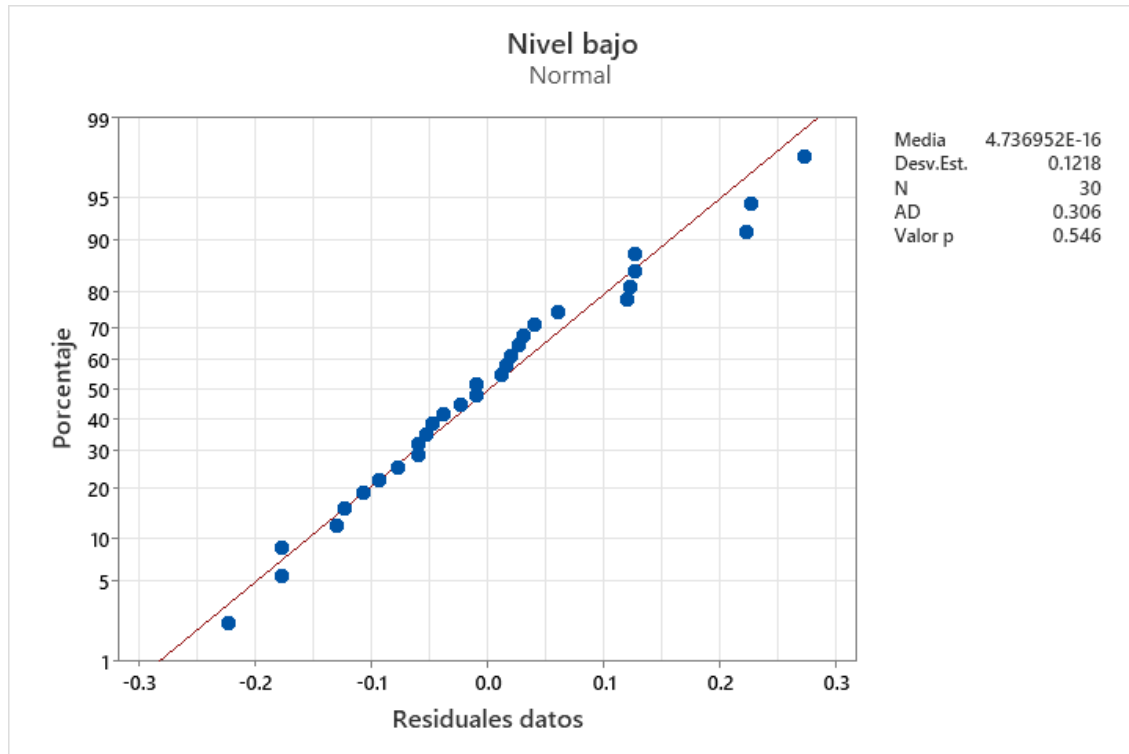
*Análisis realizado en el nivel bajo del estándar OREAS 680*

	Análisis del grupo A	Análisis del grupo B	Análisis del grupo C
Analista	A	B	C
Orden	Validación 1	Validación 2	Validación 3
Método a ensayar	Determinación de hierro en muestras de exploración geológica		
Temperatura	27 °C	23 °C	17 °C
Humedad Relativa	18%	31%	42%
Cantidad de datos	Fe (%)	Fe (%)	Fe (%)
1	11.87	11.65	11.94
2	11.97	11.78	11.83
3	11.92	11.65	11.87
4	11.95	11.72	12.05
5	11.92	11.84	11.95
6	11.99	11.79	11.9
7	12.05	12.1	12.05
8	11.8	11.95	11.8
9	11.96	12.05	11.7
10	11.87	11.75	12.15

Se va a ejecutar la prueba de normalidad para los resultados que se obtienen del análisis del OREAS 680 en la figura 19.

**Figura 19**

*Prueba de normalidad en el nivel bajo*



Nota: Se realiza la evaluación de la distribución normal. Elaborado con el software Minitab.

De la figura 19 se observa que el p-value es mayor a 0.05, concluyéndose que los resultados siguen una distribución normal.

Se evalúa la veracidad con la prueba de T-Student ecuación 21 y obtenemos la tabla 26:

**Tabla 26**

*Resultados del cálculo del T de Student*

Parámetros	Valores
Promedio total (%)	11.894
Desviación estándar	0.05723635
$\mu$ (valor OREAS 680)	11.93
Tcalculado	1.08940956
Ttabla	2.92

En la tabla 26, tenemos que el T Calculado resulta ser menor al T de tablas (anexo 7).

## Nivel medio GIOP-99

Tabla 27

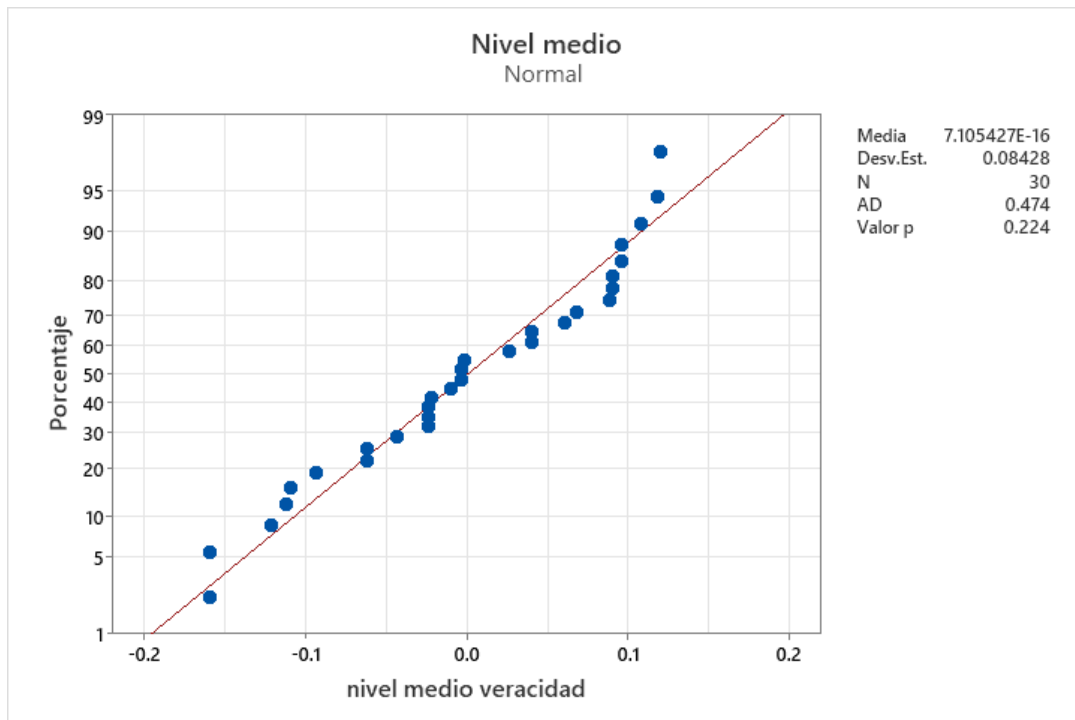
*Resultados del análisis en el nivel medio del estándar GIOP-99*

	<b>Análisis del grupo A</b>	<b>Análisis del grupo B</b>	<b>Análisis del grupo C</b>
Analista	A	B	C
Orden	Validación 1	Validación 2	Validación 3
Método a ensayar	Determinación de hierro en muestras de exploración geológica		
Temperatura	21 °C	28 °C	23 °C
Humedad Relativa	48%	33%	45%
Cantidad de datos	Fe (%)	Fe (%)	Fe (%)
1	31.73	31.85	31.78
2	31.75	31.75	31.59
3	31.75	31.82	31.8
4	31.87	31.8	31.65
5	31.77	31.88	31.6
6	31.75	31.65	31.71
7	31.8	31.6	31.82
8	31.68	31.85	31.83
9	31.77	31.8	31.69
10	31.87	31.6	31.65

Se procede a evaluar la normalidad de los datos (figura 20) que resultan de los ensayos del material de referencia GIOP-99 mediante el análisis gráfico presentado.

**Figura 20**

*Prueba de normalidad en el nivel medio*



*Nota:* Se realiza la evaluación de la distribución normal. Elaborado con el software Minitab.

De la figura 22 se observa que el p-value es mayor a 0.05, concluyéndose que los resultados siguen una distribución normal.

Se evalúa la veracidad con la prueba de T-Student ecuación 21 y obtenemos la tabla 28:

**Tabla 28**

*Resultados del cálculo del T de Student*

Parámetros	Valores
Promedio total (%)	31.74866667
Desviación estándar	0.032516662
$\mu$ (valor GIOP-99)	31.7
Tcalculado	2.592306008
Ttabla	2.92

En la tabla 29, tenemos que el T Calculado resulta ser menor al T de tablas

## Nivel alto OREAS 403

**Tabla 29**

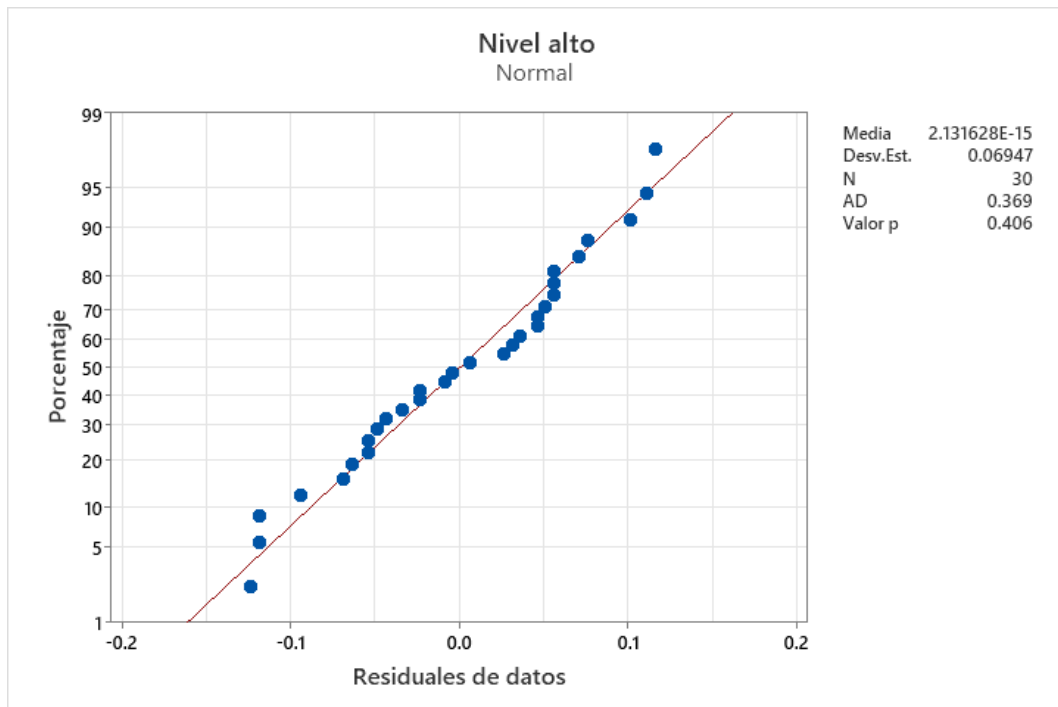
*Resultados del análisis en el nivel alto del estándar OREAS 403*

	<b>Análisis del grupo A</b>	<b>Análisis del grupo B</b>	<b>Análisis del grupo C</b>
Analista	A	B	C
Orden	Validación 1	Validación 2	Validación 3
Método a ensayar	Determinación de hierro en muestras de exploración geológica		
Temperatura	15 °C	27 °C	25 °C
Humedad Relativa	58%	39%	41%
Cantidad de datos	Fe (%)	Fe (%)	Fe (%)
1	52.26	52.18	52.38
2	52.3	52.41	52.25
3	52.35	52.23	52.39
4	52.44	52.29	52.4
5	52.32	52.33	52.35
6	52.4	52.25	52.39
7	52.3	52.35	52.29
8	52.29	52.4	52.3
9	52.38	52.37	52.4
10	52.2	52.18	52.29

Para validar el comportamiento normal de los resultados asociados al OREAS 403, se aplica un test de normalidad (figura 21), cuyos resultados se visualizan.

**Figura 21**

*Prueba de normalidad en el nivel alto*



*Nota:* Se realiza la evaluación de la distribución normal. Elaborado con el software Minitab.

De la figura 21 se observa que el p-value es mayor a 0.05, por ende, concluyéndose que los resultados siguen una distribución normal.

Se evalúa la veracidad con la prueba de T-Student ecuación 21 y obtenemos la tabla 30.

**Tabla 30**

*Resultados del cálculo del T de Student*

Parámetros	Valores
Promedio total (%)	52.3223333
Desviación estándar	0.02254625
$\mu$ (valor OREAS 403)	52.31
Tcalculado	0.94747291
Ttabla	2.92

En la tabla 30, tenemos que el T Calculado resulta ser menor al T de tablas

### 3.5 Rango del método

Una vez confirmada la evaluación de la precisión y la veracidad en los tres niveles de concentración de hierro, se procede a la determinación del rango de aplicación del método de ensayo los cuales se plasman en la tabla 31.

**Tabla 31**

*Rango del método de ensayo*

Producto	En relación con las		En referencia a los		Rango de trabajo	
	muestras (%) Fe		estándares (%) Fe		(%) Fe	
	Desde	Hasta	Desde	Hasta	Desde	Hasta
<b>Concentración de hierro</b>	20.83	55.67	11.8	52	11.8	55.67

Se observa en la tabla 31 que al menor valor que se hizo la evaluación de la veracidad es 11.8% en concentración de hierro y al mayor valor que se hizo la evaluación de la precisión es 55.67%, por lo tanto, se concluye que los resultados en concentración de hierro tienen mejor precisión y veracidad en el rango de 11.8% y 55.67%. Por lo que se establece como rango de trabajo.

### 3.6 Selectividad

El interferente probable es el cobre, ya que el cromo y titanio se encuentran en muy baja concentración en una matriz de muestras geológicas. El interferente cobre podría llegar a porcentajes de cobre 10% en muestras geológicas. Por lo general no superan el 10% en concentración de cobre. Por lo tanto, se va a evaluar una muestra con un nivel medio de hierro con interferentes de 0.1% de cobre y 5% de cobre. Ya que la matriz de muestra geológica presenta como máximo 5% de cobre. Para tener el resultado con los interferentes se harán en dos niveles nivel 1 y nivel 2, el nivel 1 comprende interferente de 0.1% de cobre y el nivel 2 comprende interferente 5% de cobre. Para ello disolveremos

cobre metálico 0.02 gramos con 1mL de ácido nítrico y consideramos el nivel 1, para el nivel 2 disolveremos cobre metálico 0.0105 gramos con 1mL de ácido nítrico.

Tenemos una muestra con concentración de hierro 30.8%, se realizó el ensayo por repetición 10 veces y los resultados se plasman en la tabla 32.

**Tabla 32**

*Resultados de una muestra con 30.8% de hierro*

Cantidad de datos	Fe (%)	h Mandel
1	30.9	-1.344187632
2	30.68	0.948225384
3	30.75	0.218821242
4	30.85	-0.823184674
5	30.85	-0.823184674
6	30.7	0.739824201
7	30.9	-1.344187632
8	30.68	0.948225384
9	30.65	1.260827159
10	30.75	0.218821242
Promedio aritmético	30.771	
Desviación estándar	0.095968745	

*Nota:* Datos de tabla h Mandel (5%) es 1.8.

En la tabla 33 se muestran los resultados del análisis de la muestra con la adición del interferente de cobre en los dos niveles de concentración:

**Tabla 33***Resultados con adición de interferente*

Niveles	Nivel 1 (muestra con adición de 0.1% de cobre)	Nivel 2 (muestra con adición de 5% de cobre)
	31.01	31.1
	31.54	31.15
	30.85	30.85
	29.67	30.75
Resultado de la muestra con adición de interferente	30.6	30.65
	30.65	30.95
	30.53	30.57
	30.8	31.1
	29.32	30.9
	30.75	31.12
Promedio aritmético	30.572	30.914
Desviación estándar	0.639405974	0.20758934
Concentración real del hierro	30.77	30.77

Se evalúan los datos en los dos niveles con el estadístico de t- student ecuación 21 y los resultados se muestra en la tabla 34.

**Tabla 34***Resultado T-student para selectividad*

	Nivel 1	Nivel 2
T calculado	0.979238546	2.193600052
T teórico (G.L. 9)	2.262	2.262

Por lo tanto, se acepta que no existe cambios en los resultados, se concluye que no afecta el interferente cobre a los resultados en la matriz de muestras geológicas.

### 3.7 Límite de detección

Para ello se hizo el análisis de blancos de reactivos sin presencia de ninguna muestra. En la tabla 35 se exponen los resultados del análisis:

**Tabla 35***Resultados del análisis de blancos*

Blancos	%Fe
BLK1	0.140
BLK2	0.154
BLK3	0.126
BLK4	0.209
BLK5	0.056
BLK6	0.070
BLK7	0.042
BLK8	0.042
BLK9	0.209
BLK10	0.154
Promedio	0.120
Desviación estándar	0.065

Para determinar el límite de detección empleamos la ecuación 22:

$$LD=3*0.065=0.193$$

### 3.8 Límite de cuantificación

Se va a representar por la menor concentración de hierro que hayan sido cuantificados bajo un análisis de precisión. De la evaluación de la veracidad el menor valor cuantificado es el OREAS 680 de la tabla 25.

El límite de cuantificación es de 11.7% en concentración de hierro.

### 3.9 Incertidumbre de medición

Definimos primero la relación entre el valor medido del contenido de hierro y las magnitudes de entrada involucradas, a partir de la ecuación 6:

$$\%Fe = \frac{V \times N \times C}{W \times 10}$$

Donde:

V= volumen de la solución de dicromato de potasio requeridos por la muestra (mL)

W=peso de la muestra (gr)

N= concentración de la solución de dicromato de potasio expresado en normalidad  
(# equivalentes de soluto/Litro de solución)

C=peso equivalente del hierro con respecto a la solución de dicromato

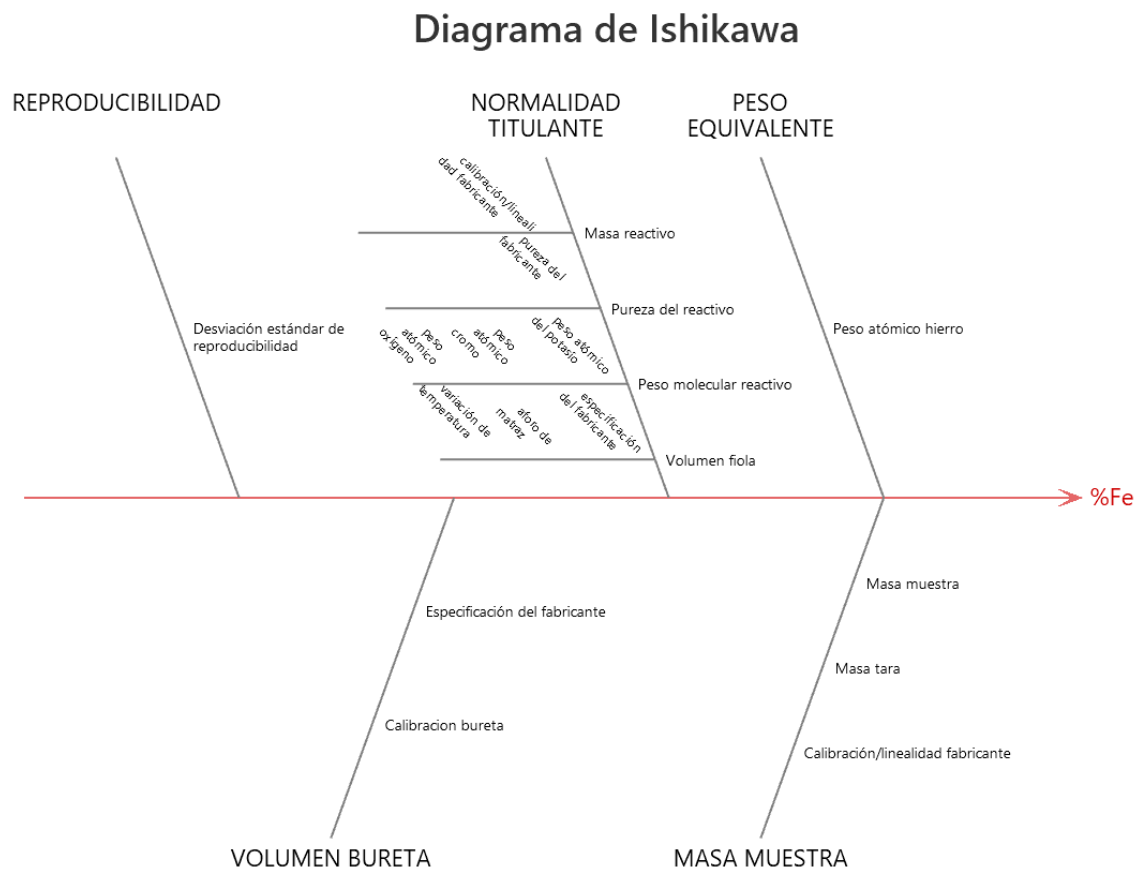
### **Identificación de fuentes de incertidumbre**

Las variables anteriores influyen en la incertidumbre total los cuales se van a representar en un diagrama de Ishikawa (figura 22). Las fuentes de incertidumbre son:

- ✓ Volumen (V): Incertidumbre de la bureta (resolución, calibración, lectura).
- ✓ Volumen (V): Incertidumbre de matraz de aforo (aforo, calibración, lectura).
- ✓ Normalidad (N): Incertidumbre por preparación
- ✓ Masa (w): Incertidumbre de la balanza analítica
- ✓ Reactivos: Pureza
- ✓ Reproducibilidad: Variación entre mediciones repetidas.

Figura 22

Identificación de fuentes de incertidumbre



Nota: Elaborado con software Minitab.

### Evaluación cuantitativa de la incertidumbre de entrada

Cada componente del cálculo para la determinación del porcentaje de hierro debe tener una distribución asociada (normal, rectangular, triangular, etc). Se evalúa la incertidumbre estándar  $u(x_i)$  de cada magnitud de entrada:

**Volumen:** Una bureta de clase A de 50mL de capacidad con una exactitud de  $\pm 0.05$  mL (distribución rectangular):

Para el cálculo de la incertidumbre del volumen de la bureta, usamos la fórmula de la distribución normal ecuación 22, la distribución rectangular ecuación 23 y la fórmula de la distribución triangular ecuación 24; en la tabla 36 se exponen los resultados:

**Tabla 36***Cálculo de la incertidumbre del volumen bureta*

VOLUMEN BURETA CLASE A	
Incertidumbre de volumen	0.027838448
Distribución triangular (Especificación del fabricante)	
Error máximo permisible	0.05
u especificación	0.020412415
Distribución normal (Calibración bureta)	
Incertidumbre expandida(ml)	0.0105
u calibración	0.00525
Distribución rectangular (Temperatura)	
Registro de condiciones ambientales del área vía húmeda	
Cambio en la T(°C)	3
Coefficiente de dilatación de agua 1°C	0.00021
u temperatura	0.018186533

*Nota:* La letra "u" representa la incertidumbre.

**Masa de muestra:** La masa de muestra a pesar es 0.3 gramos con una tolerancia de  $\pm 0.0005\text{gr}$ , el pesado se realiza en una balanza analítica que se encuentra nueva y recién salido de fábrica, por lo tanto, se usa de datos la especificación calibración/linealidad del fabricante. Para el cálculo de la incertidumbre peso muestra se va a usar la fórmula de la distribución triangular ecuación 24, en la tabla 37 se obtienen los resultados.

**Tabla 37***Cálculo de la incertidumbre peso muestra*

MASA MUESTRA	
Incertidumbre de masa	8.16497E-05
Calibración/ Linealidad Fabricante	0.0001
u masa (1 masa)	5.7735E-05
u pesadas por diferencia (2 masas)	8.16497E-05

Nota: La letra "u" representa la incertidumbre.

**Normalidad:** Se pesa 4.9035 gramos de dicromato de potasio (tener en cuenta la pureza del reactivo) y se disuelve en agua para aforar a 1 litro de solución. El cálculo de la incertidumbre de normalidad se va a determinar por una combinación de factores: el peso molecular del dicromato de potasio, el volumen de aforo, pureza del reactivo y el peso de reactivo para preparar la solución. Para el cálculo vamos a determinar la incertidumbre de cada uno de los factores involucrados:

**Peso molecular  $K_2Cr_2O_7$ :** Para el cálculo de la incertidumbre del peso molecular se utiliza las especificaciones IUPAC para el peso atómico de los elementos químicos, para el cual se utiliza la distribución rectangular con ecuación 23, los resultados se muestran en la tabla 38. (Reyes E. & Román P., 2022).

**Tabla 38***Cálculo de la incertidumbre peso molecular*

PESO MOLECULAR DEL DICROMATO DE POTASIO	
Especificación de lupac	
u peso molecular	0.00115
Peso molecular $K_2Cr_2O_7$	294.181
Peso atómico por elemento químico (P.A.)	
P.A. potasio	39.098
Intervalo de peso atómico	0.001
u peso potasio	0.000577
P.A. cromo	51.996
Intervalo de peso atómico	0.001
u peso cromo	0.000577
P.A. oxígeno	15.999
Intervalo de peso atómico	0.001
u peso oxígeno	0.000577

*Nota:* La letra "u" representa la incertidumbre.

**Volumen de aforo:** Para el cálculo de la incertidumbre del volumen de aforo, tenemos en cuenta que utilizamos una fiola de clase A de 1000 mL de capacidad con una exactitud de  $\pm 0.3$  mL, usamos la fórmula de la distribución rectangular ecuación 23 y la fórmula de la distribución triangular ecuación 24, para el cálculo de la incertidumbre de repetibilidad de aforo se va considerar una distribución normal en donde la desviación estándar de aforo es equivalente a su incertidumbre, en la tabla 39 se muestran los resultados:

**Tabla 39***Cálculo de la incertidumbre del volumen fiola*

VOLUMEN FIOLA	
Incertidumbre de volumen fiola	0.384317577
Distribución triangular (Especificación del fabricante clase A)	
Error máximo permisible u especificación	0.3 0.122474487
Distribución normal (Repetibilidad de aforo por cada analista)	
desviación estándar de aforo u aforo	0.02 0.02
Distribución rectangular (Temperatura) Registro de condiciones ambientales del área vía húmeda	
Cambio en la T(°C) Coeficiente de dilatación de agua 1°C u temperatura	3 0.00021 0.36373067

**Peso de reactivo:** Para determinar la incertidumbre en el peso de reactivo se utiliza las especificaciones de la balanza analítica, la calibración/linealidad del fabricante. Para el cálculo se usará la misma incertidumbre del peso muestra ya que se usa la misma balanza para pesar el reactivo, en la tabla 40 se evidencia los resultados:

**Tabla 40***Cálculo de la incertidumbre peso reactivo*

PESO REACTIVO	
Incertidumbre de masa	8.16497E-05
Calibración/ Linealidad Fabricante	0.0001
u masa(1 masa)	5.7735E-05
u pesadas por diferencia(2 masas)	8.16497E-05

**Pureza del reactivo:** Para el cálculo de la incertidumbre de la pureza del reactivo (dicromato de potasio), tenemos en cuenta la información del reactivo su pureza según el

fabricante que es  $100\% \pm 0.05\%$  ó  $1 \pm 0.0005$ . Para el cálculo tenemos en cuenta la distribución rectangular usando la ecuación 23, en la tabla 41 se exponen los resultados:

**Tabla 41**

*Cálculos de la incertidumbre pureza del reactivo*

PUREZA DEL REACTIVO	
Incertidumbre de pureza	0.000288675
Especificación del fabricante	0.0005
u pureza	0.000288675

**Normalidad:** Calculamos la incertidumbre de la normalidad con los resultados de las tablas 38, 39, 40 y 41 obtenemos la tabla 42, usando la ecuación de la incertidumbre combinada ecuación 28, obtenemos el resultado de la incertidumbre de normalidad:

Normalidad del dicromato de potasio = 0.10000986 N.

Incertidumbre de normalidad =  $4.81 \times 10^{-5}$

**Tabla 42**

*Cálculo de la incertidumbre de la normalidad*

Término	Fuente	Valor, x	Unidades	Incertidumbre, u (x)	Tipo de distribución
mK <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Masa de K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	4.9035	g	8.165E-05	rectangular
Vaforo	Volumen de solución aforo matraz	1000	mL	0.384317577	rectangular
PK <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Pureza de K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1		0.00028868	rectangular
MK <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Masa molar de K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	294.181	g/mol	0.0011547	rectangular

**Peso equivalente del hierro:** Se va a calcular la incertidumbre del peso equivalente del hierro usando el peso atómico IUPAC del hierro y su intervalo de peso atómico, tabla 43. Se va a usar la distribución rectangular ecuación 23. Los resultados se encuentran en la tabla 43. (Reyes E. & Román P., 2022)

**Tabla 43***Cálculo de la incertidumbre del peso equivalente*

PESO EQUIVALENTE HIERRO	
Peso atómico	
hierro	55.845
intervalo de peso atómico	0.002
u peso atómico hierro	1.15E-03
u peso equivalente	1.15E-03

**Reproducibilidad:** Se va a calcular la incertidumbre a partir de los datos de la desviación estándar de reproducibilidad determinados en la evaluación de la precisión. Se va a usar la distribución normal ecuación 22 los resultados se muestran en la tabla 44:

**Tabla 44***Cálculo de la incertidumbre de la reproducibilidad*

FACTOR REPRODUCIBILIDAD DEL ANALISTA	
u(SR)/N repeticiones totales	0.001604411
Incertidumbre analistas	0.048132341
Número de repetición total	30
Incertidumbre (nivel bajo)	0.026124701
Incertidumbre (nivel medio)	0.030691415
Incertidumbre (nivel alto)	0.02631082
SR (nivel bajo)	0.082613558
SR (nivel medio)	0.097054776
SR (nivel alto)	0.083202119
Datos normales:	
Distribución normal	
Número de repetición por analista	10

### Cálculo de la incertidumbre combinada:

Se aplica la propagación de incertidumbres, usamos la ecuación 28 y obtenemos la incertidumbre del resultado para cada nivel de análisis en la tabla 45: Así mismo hacemos un resumen del cálculo de la incertidumbre a un nivel medio de concentración de hierro (tabla 46) y graficamos la contribución relativa de las fuentes de incertidumbre (figura 23).

**Tabla 45**

*Cálculo de incertidumbres en los diferentes niveles*

Incertidumbre en los diferentes niveles de concentración		
	Resultado de la concentración de hierro (%)	Incertidumbre de la concentración (%)
Nivel bajo	20.804	0.062
Nivel medio	36.767	0.079
Nivel alto	55.663	0.105

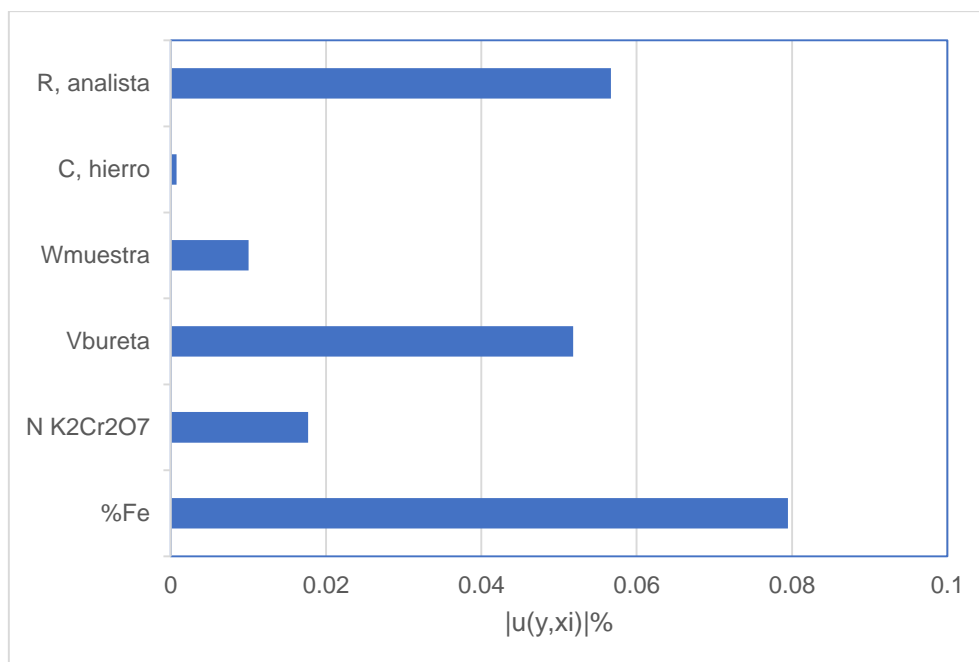
**Tabla 46**

*Resumen del cálculo para la incertidumbre %Fe*

Término	Descripción	valor, x	incertidumbre, u (x)	Contribución a la incertidumbre
%Fe	Concentración de hierro en muestra	36.76824921	0.079464398	0.079464398
NK2Cr2O7	Normalidad del K2Cr2O7	0.100009858	4.81011E-05	0.01768419
Vbureta	Volumen de gasto titulante	19.75	0.027838448	0.051826379
Wmuestra	Peso muestra	0.3	8.16497E-05	0.01000705
C, hierro	Peso equivalente del hierro	55.845	0.001154701	0.000760253
R, analista	Reproducibilidad del analista	1	0.001542158	0.05670245

**Figura 23**

*Contribución relativa de las fuentes de incertidumbre*



*Nota:* Contribución relativa de las fuentes de incertidumbre relativas,  $u(x)/x$ , a  $u(\%Fe)/\%Fe$ .

**Cálculo de la incertidumbre expandida:**

Teniendo en cuenta el resultado del cálculo de la incertidumbre combinada, usamos la ecuación 29 y obtenemos la incertidumbre expandida del resultado para cada nivel de análisis, en la tabla 47 se muestran los resultados:

**Tabla 47**

*Cálculo incertidumbre expandida*

Incertidumbre expandida		
	Concentración de hierro (%)	Incertidumbre (%)
Nivel bajo	20.804	0.124
Nivel medio	36.767	0.159
Nivel alto	55.663	0.210

## Capítulo IV. Análisis y discusión de resultados

Los resultados de la evaluación de valores atípicos muestran que la data recopilada en los 3 niveles de concentración de hierro cumple con ser homogéneos, estables y confiables dentro del contexto de la validación del método.

Los valores  $h$  y  $k$  de Mandel y Cochran confirmaron que no existe diferencias significativas entre analistas.

La homogeneidad de varianzas realizado con la prueba de Barlett, confirman la consistencia del método. Así mismo los resultados del ANOVA de un solo factor confirman que no se evidencia diferencias significativas entre las medias de los analistas.

De los resultados obtenidos en la evaluación de la precisión del método determinación de hierro total por el método volumétrico en muestras de exploración geológica, se evidencia que existe una correspondencia positiva entre la concentración de hierro y los parámetros estadísticos de precisión tal como se puede ver en las figuras 17 y 18, tanto la  $RSD_r$  y  $RSD_R$  disminuyen de manera inversa al incremento de la concentración del hierro.

Los resultados que se obtuvieron en los tres grados de concentración nivel bajo, medio y alto para realizar evaluación de la precisión, demostraron una alta repetibilidad y reproducibilidad, con desviaciones estándar relativas menores al 0.4%.

La baja dispersión de los resultados analizados bajo diferentes condiciones de operación como son diferentes analistas, días y condiciones ambientales, confirman que el método es robusto y reproducible.

La evaluación de la exactitud se realizó a través de la comparación de los resultados obtenidos con los valores certificados, aplicando el estadístico  $t$  de Student para cada nivel de concentración, conforme a los criterios establecido en las tablas 26, 28 y 30. La evidencia en los resultados realizado con la prueba  $t$  de student confirman que el método es exacto y libre de diferencias significativas.

El laboratorio geoquímico debe ya de contar con sistemas de gestión de calidad que incluyan un plan de capacitación de personal, políticas de acciones correctivas y

preventivas, procedimientos del sistema de gestión, mantenimiento preventivo y correctivo de equipos, registro de insumos químicos.

El sistema de gestión de calidad es necesario que cuente con registros técnicos como son la evaluación de condiciones ambientales, verificación de balanzas, verificación de dispensadores, verificación de planchas, registro de preparación de reactivos, así como el correcto rotulado, registros de preparación de muestras. Al contar debidamente con el sistema de gestión de calidad se asegura el requisito general para la competencia de laboratorios de ensayos para la acreditación del Laboratorio Geoquímico por la Norma ISO 17025/2017.

El presente trabajo sólo abarca un método de ensayo en un Laboratorio Geoquímico, por lo que la acreditación se limita a la “Determinación de hierro por volumetría en muestras de exploración geológica”; lo que supone que muchos otros métodos de análisis en laboratorio puedan seguir el camino de la acreditación.

Al presentar la acreditación del método de ensayo, el ingreso económico por análisis de muestras representaría un mayor valor. Además de reducir muchos errores en los resultados, ya que se cuenta con un aseguramiento de la calidad a través de un sistema de gestión de calidad.

## Conclusiones

La validación del método de ensayo determinación de hierro total por volumetría demuestra que sus resultados son confiables. Por lo tanto, al replicar el análisis en cualquier parte del mundo el resultado no tendrá una mayor variación. Además de que su método se encuentra en constante evaluación a través de las pruebas Inter laboratorio.

El método volumétrico cumple con los requisitos de la norma ISO 17025:2017, demostrando precisión ( $RSD < 0.4\%$ ) y exactitud ( $T_{\text{calculado}} < T_{\text{tablas}}$ ).

Se determinó la mínima concentración de hierro que puede ser detectado con confianza, lo cual representa al límite de detección del método obteniéndose el valor de 0.193% de hierro. Se determinó el menor valor cuantificable con precisión y exactitud aceptables, validado mediante el material de referencia OREAS 680. El resultado 11.7% de hierro representa el límite de cuantificación. El rango del método comprende un nivel bajo de concentración y un nivel alto de concentración los cuales se enmarcan en el rango de trabajo del método propuesto por la ISO 2597. Mediante pruebas estadísticas de  $h$  de Mandel y T-Student se demuestra que el interferente cobre no afecta significativamente en la determinación de hierro de una muestra geológica. De esta manera se manifiesta que el método es selectivo. De los resultados de la estimación de incertidumbre el efecto asociado a la reproducibilidad del analista representa el mayor porcentaje de aportación a la incertidumbre del método. Los resultados de la incertidumbre expandida son consistentemente bajos ( $< 0.5\%$ ), lo cual confirma la confiabilidad del método.

La trazabilidad metrológica se garantiza mediante el uso de materiales de referencia certificados, el sistema de gestión de calidad y los equipos calibrados.

## Recomendaciones

El presente trabajo demuestra que el Laboratorio Geoquímico de una empresa minera cumple con los requisitos de la Norma ISO 17025/2017 y los requerimientos de la validación de su método de ensayo titulado “Determinación de hierro total por volumetría en muestras de exploración geológica” por lo que se recomienda solicitar la acreditación al Instituto Nacional de Calidad.

En el sector minero, contar con laboratorios de ensayo acreditados es fundamental para garantizar altos estándares técnicos y asegurar la fiabilidad de los resultados analíticos. La acreditación representa un reconocimiento formal de la competencia técnica del laboratorio, basada en criterios internacionalmente aceptados, como los establecidos en la Norma ISO/IEC 17025. Esto permite minimizar riesgos operacionales, fortalecer la confianza de los clientes y facilitar la aceptación de los productos en mercados nacionales e internacionales. En esencia, la acreditación evalúa la capacidad del laboratorio para ejecutar ensayos con exactitud, trazabilidad y validez técnica, así como la integridad en la emisión de los informes de resultado.

Se recomienda al Laboratorio Geoquímico acreditar bajo la Norma ISO 17025/2017 en los diferentes métodos de análisis que se cuente.

Las auditorías internas son esenciales para garantizar el cumplimiento sostenido de la norma ISO 17025 en laboratorios de ensayo. Estas evaluaciones sistemáticas permiten identificar no conformidades, oportunidades de mejora y desviaciones en los procesos, asegurando que el sistema de gestión de la calidad se mantenga alineado con los requisitos normativos. En consecuencia, con esta justificación se recomienda fomentar una cultura de mejora continua, optimizando la eficacia operativa y la confiabilidad de los resultados. Su implementación periódica demuestra compromiso con la calidad, facilita la preparación para auditorías externas y reduce riesgos de incumplimiento. Estudios respaldan que los laboratorios con auditorías internas regulares presentan mayor consistencia en la acreditación y mejor desempeño técnico.

Los laboratorios del sector minero deben priorizar, junto con la calidad técnica, la seguridad y salud ocupacional de su personal, así como la protección del medio ambiente durante el desarrollo de sus actividades. En consecuencia, se recomienda el cumplimiento riguroso de la normativa legal vigente en materia de seguridad, salud en el trabajo y gestión ambiental, así como de cualquier otra disposición voluntaria adoptada por la organización. Estas acciones forman parte de un enfoque de gestión responsable y sostenible, que contribuye a la prevención de riesgos, el bienestar del personal y la minimización del impacto ambiental.

## Referencias bibliográficas

- Astier, J. (2015). Evolution of iron ore prices. *Mineral Economics*, 28(1–2), 3–9.  
<https://doi.org/10.1007/s13563-015-0068-x>
- Báez D. (2017). *Estandarización de métodos analíticos para la determinación de hierro total, hierro disuelto y hierro ferroso en agua natural, potable y residual (domésticas y no domésticas) en el laboratorio del centro de estudios e investigaciones ambientales (CEIAM)*.
- Borrovic J. (2019). *Implementación de la Norma ISO/IEC 17025:2017 para el análisis químico cuantitativo del cobre, en muestras de concentrado por el método yodométrico*.
- Buitrón D., Barona D., Iturra F., & León J. (2021). Validación del método para la determinación de oro por ensayo al fuego combinado con espectrometría de absorción atómica en muestras geológicas mineras metalúrgicas. *InfoANALÍTICA*, 9(1), 119–136. <https://doi.org/10.26807/ia.v9i1.188>
- Chipperfield J. (2005). *Indicadores/Redox, Enciclopedia de la ciencia analítica*.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B0-12-369397-7/00271-5>
- Compañía Minera del Pacífico, & CAP Minería. (2011). *Estudios metalúrgicos en la minería del hierro*.
- Delgado G., & Salazar J. (2023). Implementación De La Calidad En Los Laboratorios De Ensayos (ISO/IEC 17025:2017). *Rev. Iberoam. Bioecon. Cambio Clim.*, 9(17), 2029–2047. <https://doi.org/10.5377/ribcc.v9i17.15150>
- Fischer R., & Peters D. (1968). *Análisis Químico Cuantitativo*.  
[https://pmb.parlamento.gub.uy/pmb/opac\\_css/index.php?lvl=notice\\_display&id=434](https://pmb.parlamento.gub.uy/pmb/opac_css/index.php?lvl=notice_display&id=434)
- 33
- Grupo CAP Minería. (2025, May 11). *Productos, Compañía Minera del Pacífico, Grupo CAP Minería*.

- Harris D. (2003). *Análisis Químico Cuantitativo* (Berenguer V. & Berenguer A., Trans.).  
[www.elsolucionario.org](http://www.elsolucionario.org)
- Hernández R., Fernández C., & Baptista M. (2010). *Metodología de la investigación*.  
[www.FreeLibros.com](http://www.FreeLibros.com)
- Herrera M., J. (2020). Validación y estimación de incertidumbre de un método analítico para cuantificar hierro total por el método colorimétrico de la fenantrolina en agua potable y natural. *Revista Científica de FAREM-Estelí*, 34, 154–168.  
<https://doi.org/10.5377/farem.v0i34.10014>
- Herwahyu F., & Haekal M. (2022). Complying with the resource requirements of ISO/IEC 17025:2017 in Indonesian calibration and testing laboratories: current challenges and future directions. *Accreditation and Quality Assurance*, 27(6), 359–367.  
<https://doi.org/10.1007/s00769-022-01523-w>
- Hurtado A., Caldera A., Milano B., Ibarra C., Díaz A., Camacho J., Elías J., & Verde O. (2017). *Notas técnicas: análisis de datos bajo condiciones de repetibilidad*.
- INACAL. (2017a). *Directriz para la validación de métodos de ensayo*.  
<https://www.inacal.gob.pe/acreditacion/categoria/documentos-generales>
- INACAL. (2017b). *Norma Técnica Peruana NTP-ISO/IEC 17025 2017. 3era Edición*.
- INACAL. (2017c). NTP 121.011:1974 (revisada el 2017). *Normas Técnicas Peruanas*.  
<https://www.inacal.gob.pe/cid/categoria/normas-tecnicas-peruanas>
- ISO. (2006). *ISO 2597-1 Iron ores-Determination of total iron content-Part 1: Titrimetric method after tin(II) chloride reduction*. <https://www.iso.org/home.html>
- ISO 5725-4. (2020). *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results*. <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/d25f1a01-89b0-4b75-9ba6->
- Mendoza R. (2015). *Método para la determinación de oro y plata en muestras concentradas de minerales*.
- Panhwar, W. A., Naeem, M. A., Ahmed, M., Zain, S., Ibad, U., Panhwar, A., & Naeem, M. A. (2020). *LABORATORY QUALITY IMPROVEMENT BY ISO/IEC-17025: A CASE*

STUDY OF PCSIR LABORATORY QUALITY IMPROVEMENT BY ISO/IEC.

<https://doi.org/10.24941/ijcr.37844.01.2020>

Quispe C. (2017). *Validación del método de ensayo “Determinación de cobre por volumetría en matriz concentrado de cobre” en el Laboratorio Químico Cerro Corona administrado por SGS del Perú s.a.c.*

Reyes E., & Román P. (2022). *Nomenclatura química y normas de la IUPAC.*

Rojas S., & Gómez H. (2014). *Recursos, Reservas, Planes de Producción y Planificación de Minas-Minería del Hierro.* <https://www.comisionminera.cl/wp-content/uploads/2023/03/10-Recursos-Reservas-planes-...-Mineria-Hierro-S.-Rojas-y-H.-Gomez-CAP-Mineria.pdf>

Sagrado S., Bonet E., Medina M., Martín Y., & Escuder L. (2017). *Manual Práctico de Calidad en los Laboratorios. Enfoque ISO 17025. AENOR ediciones, 1–408.*

Santos J. (2021). *Procesamiento y análisis en Laboratorio químico de muestras de geología y planta metalúrgica en Proyecto minero Cerro Lindo.*

Scott, W., & Furman, H. (1939). *Standard Methods Of Chemical Analysis. 1, 1–1380.*

Shougang Hierro Perú. (2023). *Memoria Anual.* <https://www.smv.gob.pe/ConsultasP8/temp/Memoria%20Anual%202023%20-%20SHP.pdf>

*Shougang Hierro Perú.* (2025, May 8).

Skoog, D., West, D., Holler, J., & Crouch, S. (2005). *Fundamentos de Química Analítica. 8.*

Soto C. (2022). *Medición de sondajes diamantinos para la evaluación de trayectoria de pozos de exploración geológica-Unidad Minera El Porvenir-NEXA.*

Valcárcel M., & Ríos A. (1992). *La calidad en los laboratorios analíticos* (Reverté, Vol. 1).

Vlachos N., Michail C., & Sotiropoulou D. (2002). Is ISO/IEC 17025 accreditation a benefit or hindrance to testing laboratories? The Greek experience. *Journal of Food Composition and Analysis, 15(6), 749–757.* <https://doi.org/10.1006/jfca.2002.1097>

Vogel, A. (1960). *Química Analítica Cuantitativa* (Catalano M. & Catalano E., Trans.). 1.

Walpole R., Myers R., Myers S., & Ye K. (2012). *Probabilidad y estadística para ingeniería y ciencias*.

White W. (2013). *Geochemistry*.

William A., Ellison S., & Bettencourt R. (2011). *Cuantificación de la incertidumbre en medidas analíticas*.

Williams A., Ellison S., Bettencourt R., Brzyski A., Leito I., Levbarg O., Magnusson B., Pellegrino O., Waish M., & Wegscheider W. (2015). *Setting and Using Target Uncertainty in Chemical Measurement*. [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org).

## Anexos

Anexo 1: Tabla de Material de referencia OREAS 680 .....	1
Anexo 2: Tabla de Material de referencia GIOP-99.....	2
Anexo 3: Tabla de material de referencia OREAS 403 .....	3
Anexo 4: Tabla de h y k de Mandel para el nivel de significancia 1%.....	4
Anexo 5: Tabla de h y k de Mandel para el nivel de significancia 5%.....	5
Anexo 6: Tabla de Cochran .....	6
Anexo 7: Distribución T de Student.....	7
Anexo 8: Distribución F de Fisher .....	8
Anexo 9: Tabla de distribución normal .....	9
Anexo 10: Tabla de Grubbs .....	10

## Anexo 1

Tabla de Material de referencia OREAS 680

Constituent	Certified Value	1SD	95% Confidence Limits		95% Tolerance Limits	
			Low	High	Low	High
<b>Fire Assay</b>						
Au, Gold (ppb)	160	7	157	163	158	162
Pd, Palladium (ppb)	218	13	213	223	211	225
Pt, Platinum (ppb)	405	17	398	411	393	417
<b>NiS Collection</b>						
Au, Gold (ppb)	147	5	143	151	141	153
Ir, Iridium (ppb)	32.0	3.1	29.5	34.6	31.0	33.0
Pd, Palladium (ppb)	215	10	207	222	209	220
Pt, Platinum (ppb)	401	19	390	412	391	410
Rh, Rhodium (ppb)	40.4	3.5	38.7	42.0	39.4	41.3
Ru, Ruthenium (ppb)	84.9	5.5	82.6	87.3	82.6	87.3
<b>Peroxide Fusion ICP</b>						
Ag, Silver (ppm)	10.5	1.2	9.6	11.5	IND	IND
Al, Aluminium (wt.%)	7.19	0.138	7.14	7.24	7.05	7.32
As, Arsenic (ppm)	120	11	110	129	115	124
Ba, Barium (ppm)	649	43	622	675	630	668
Bi, Bismuth (ppm)	1.66	0.29	1.36	1.96	IND	IND
Ca, Calcium (wt.%)	5.80	0.188	5.70	5.89	5.68	5.91
Cd, Cadmium (ppm)	8.18	0.86	7.27	9.09	7.90	8.45
Ce, Cerium (ppm)	38.7	2.37	37.0	40.4	37.4	40.0
Co, Cobalt (ppm)	334	20	322	346	325	344
Cr, Chromium (ppm)	2139	93	2093	2185	2090	2188
Cs, Cesium (ppm)	3.94	0.232	3.80	4.08	3.70	4.18
Cu, Copper (wt.%)	0.904	0.018	0.896	0.912	0.886	0.922
Dy, Dysprosium (ppm)	3.07	0.128	2.97	3.17	2.93	3.21
Er, Erbium (ppm)	1.74	0.19	1.59	1.88	1.66	1.81
Eu, Europium (ppm)	1.30	0.077	1.26	1.35	1.24	1.37
Fe, Iron (wt.%)	11.93	0.555	11.67	12.20	11.70	12.17
Ga, Gallium (ppm)	16.5	1.22	15.7	17.3	IND	IND
Gd, Gadolinium (ppm)	3.77	0.233	3.52	4.02	3.49	4.06
Ho, Holmium (ppm)	0.58	0.042	0.54	0.61	0.53	0.62
K, Potassium (wt.%)	1.29	0.083	1.25	1.33	1.25	1.32
La, Lanthanum (ppm)	18.6	1.64	17.4	19.8	17.7	19.5
Li, Lithium (ppm)	14.5	1.6	13.0	15.9	IND	IND
Lu, Lutetium (ppm)	0.23	0.03	0.20	0.26	0.19	0.28
Mg, Magnesium (wt.%)	3.71	0.154	3.63	3.79	3.64	3.77
Mn, Manganese (wt.%)	0.124	0.004	0.121	0.126	0.121	0.126
Nb, Niobium (ppm)	5.09	0.92	4.35	5.82	IND	IND
Nd, Neodymium (ppm)	20.8	0.74	20.2	21.4	20.0	21.6
Ni, Nickel (wt.%)	2.15	0.056	2.13	2.18	2.11	2.19
P, Phosphorus (wt.%)	0.122	0.014	0.113	0.130	IND	IND
Pb, Lead (ppm)	2579	103	2517	2642	2525	2633

## Anexo 2

Tabla de Material de referencia GIOP-99

Analyte	Units	Average	Standard Deviation	Count	95% Confidence Interval
Fe	%	31.7	0.15	50	+/- 0.04
SiO <sub>2</sub>	%	51.54	0.22	50	+/- 0.06
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	0.2553	0.0065	47	+/- 0.0019
TiO <sub>2</sub>	%	0.0278	0.0059	49	+/- 0.0017
Mn	%	0.0248	0.0035	50	+/- 0.001
CaO	%	1.5672	0.0099	47	+/- 0.0029
P	%	0.1006	0.0016	50	+/- 0.0004
S	%	0.003	0.0015	41	+/- 0.0005
MgO	%	1.967	0.02	47	+/- 0.006
K <sub>2</sub> O	%	0.039	0.0043	50	+/- 0.0012
Zn	%	0.0036			
Pb	%	0.0032			
Cu	%	0.0051			
Ba	%	0.0041			
V	%	0.0016			
Cr	%	0.0046			
Cl	%	0.0045			
As	%	0.0055			
Ni	%	0.003			
Co	%	0.0032			
Sn	%	0.0029			
Sr	%	0.007			
Zr	%	0.0023			
Na	%	0.0197	0.0056	46	+/- 0.0017
LOI <sub>425</sub>	%	-0.059	0.047	40	+/- 0.015
LOI <sub>650</sub>	%	-0.5	0.16	40	+/- 0.05
LOI	%	-0.984	0.043	49	+/- 0.013

### Anexo 3

Tabla de material de referencia OREAS 403

Constituent (wt.%)	Certified Value	1SD	95% Confidence Limits		95% Tolerance Limits	
			Low	High	Low	High
<b>Fusion XRF</b>						
Iron, Fe (wt.%)	52.31	0.310	52.19	52.43	52.09	52.52
Aluminium Oxide, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt.%)	2.63	0.032	2.62	2.64	2.61	2.66
Calcium Oxide, CaO (wt.%)	0.106	0.005	0.104	0.108	0.103	0.109
Chromium Oxide, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm)	109	15	98	120	IND	IND
Magnesium Oxide, MgO (wt.%)	0.077	0.015	0.068	0.086	IND	IND
Phosphorus, P (wt.%)	0.123	0.002	0.122	0.124	0.121	0.124
Potassium Oxide, K <sub>2</sub> O (wt.%)	0.011	0.002	0.010	0.011	IND	IND
Silicon Dioxide, SiO <sub>2</sub> (wt.%)	13.67	0.099	13.63	13.71	13.57	13.77
Sulphur, S (wt.%)	0.026	0.002	0.024	0.027	0.024	0.027
Titanium Oxide, TiO <sub>2</sub> (wt.%)	0.289	0.009	0.284	0.293	0.282	0.295
Vanadium, V (ppm)	34.5	6.9	29.5	39.5	IND	IND
<b>Thermogravimetry at 1000° C</b>						
Loss On Ignition, LOI (wt.%)	8.00	0.154	7.91	8.09	7.97	8.03

### Anexo 4

Tabla de h y k de Mandel para el nivel de significancia 1%

P	h	k								
		n								
		2	3	4	5	6	7	8	9	10
3	1,15	1,71	1,64	1,58	1,53	1,49	1,46	1,43	1,41	1,39
4	1,49	1,91	1,77	1,67	1,60	1,55	1,51	1,48	1,45	1,43
5	1,72	2,05	1,85	1,73	1,65	1,59	1,55	1,51	1,48	1,46
6	1,87	2,14	1,90	1,77	1,68	1,62	1,57	1,53	1,50	1,47
7	1,98	2,20	1,94	1,79	1,70	1,63	1,58	1,54	2,51	1,48
8	2,06	2,25	1,97	1,81	1,71	1,65	1,59	1,55	1,52	1,49
9	2,13	2,29	1,99	1,82	1,73	1,66	1,60	1,56	1,53	1,50
10	2,18	2,32	2,00	1,84	1,74	1,66	1,61	1,57	1,53	1,50
11	2,22	2,3	2,01	1,85	1,74	1,67	1,62	1,57	1,54	1,51
12	2,25	2,36	2,02	1,85	1,75	1,68	1,62	1,58	1,54	1,51
13	2,27	2,38	2,03	1,86	1,76	1,68	1,63	1,58	1,55	1,52
14	2,30	2,39	2,04	1,87	1,76	1,69	1,63	1,58	1,55	1,52
15	2,32	2,41	2,05	1,87	1,76	1,69	1,63	1,59	1,55	1,52
16	2,33	2,42	2,05	1,88	1,77	1,69	1,63	1,59	1,55	1,52
17	2,35	2,44	2,06	1,88	1,77	1,69	1,64	1,59	1,55	1,52
18	2,36	2,44	2,06	1,88	1,77	1,70	1,64	1,59	1,56	1,52
19	2,37	2,44	2,07	1,89	1,78	1,70	1,64	1,59	1,56	1,53
20	2,39	2,45	2,07	1,89	1,78	1,70	1,64	1,60	1,56	1,53
21	2,39	2,46	2,07	1,89	1,78	1,70	1,64	1,60	1,56	1,53
22	2,40	2,46	2,08	1,90	1,78	1,70	1,65	1,60	1,56	1,53
23	2,41	2,47	2,08	1,90	1,78	1,71	1,65	1,60	1,56	1,53
24	2,42	2,47	2,08	1,90	1,79	1,71	1,65	1,60	1,56	1,53
25	2,42	2,47	2,08	1,90	1,79	1,71	1,65	1,60	1,56	1,53
26	2,43	2,48	2,09	1,90	1,79	1,71	1,65	1,60	1,56	1,53
27	2,44	2,48	2,09	1,90	1,79	1,71	1,65	1,60	1,56	1,53
28	2,44	2,49	2,09	1,91	1,71	1,71	1,65	1,60	1,57	1,53
29	2,45	2,49	2,09	1,91	1,71	1,71	1,65	1,60	1,57	1,53
30	2,45	2,49	2,10	1,91	1,71	1,71	1,65	1,61	1,57	1,53

*p* = número de laboratorios en un determinado nivel  
*n* = número de duplicados dentro de cada laboratorio en ese nivel

### Anexo 5

Tabla de h y k de Mandel para el nivel de significancia de 5%

<i>p</i>	<i>h</i>	<i>k</i>								
		<i>n</i>								
		2	3	4	5	6	7	8	9	10
3	1,15	1,65	1,53	1,45	1,40	1,37	1,34	1,32	1,30	1,29
4	1,42	1,76	1,59	1,50	1,44	1,40	1,37	1,35	1,33	1,31
5	1,57	1,81	1,62	1,53	1,46	1,42	1,39	1,36	1,34	1,32
6	1,66	1,85	1,64	1,54	1,48	1,43	1,40	1,37	1,35	1,33
7	1,71	1,87	1,66	1,55	1,49	1,44	1,41	1,38	1,36	1,34
8	1,75	1,88	1,67	1,56	1,50	1,45	1,41	1,38	1,36	1,34
9	1,78	1,90	1,68	1,57	1,50	1,45	1,42	1,39	1,36	1,35
10	1,80	1,90	1,68	1,57	1,50	1,46	1,42	1,39	1,37	1,35
11	1,82	1,91	1,69	1,58	1,51	1,46	1,42	1,39	1,37	1,35
12	1,83	1,92	1,69	1,58	1,51	1,46	1,42	1,40	1,37	1,35
13	1,84	1,92	1,69	1,58	1,51	1,46	1,43	1,40	1,37	1,35
14	1,85	1,92	1,70	1,59	1,52	1,47	1,43	1,40	1,37	1,35
15	1,86	1,93	1,70	1,59	1,52	1,47	1,43	1,40	1,38	1,36
16	1,86	1,93	1,70	1,59	1,52	1,47	1,43	1,40	1,38	1,36
17	1,87	1,93	1,70	1,59	1,52	1,47	1,43	1,40	1,38	1,36
18	1,88	1,93	1,71	1,59	1,52	1,47	1,43	1,40	1,38	1,36
19	1,88	1,93	1,71	1,59	1,52	1,47	1,43	1,40	1,38	1,36
20	1,89	1,94	1,71	1,59	1,52	1,47	1,43	1,40	1,38	1,36
21	1,89	1,94	1,71	1,60	1,52	1,47	1,44	1,41	1,38	1,36
22	1,89	1,94	1,71	1,60	1,52	1,47	1,44	1,41	1,38	1,36
23	1,90	1,94	1,71	1,60	1,52	1,47	1,44	1,41	1,38	1,36
24	1,90	1,94	1,71	1,60	1,53	1,48	1,44	1,41	1,38	1,36
25	1,90	1,94	1,71	1,60	1,53	1,48	1,44	1,41	1,38	1,36
26	1,90	1,94	1,71	1,60	1,53	1,48	1,44	1,41	1,38	1,36
27	1,91	1,94	1,71	1,60	1,53	1,48	1,44	1,41	1,38	1,36
28	1,91	1,94	1,71	1,60	1,53	1,48	1,44	1,41	1,38	1,36
29	1,91	1,94	1,72	1,60	1,53	1,48	1,44	1,41	1,38	1,36
30	1,91	1,94	1,72	1,60	1,53	1,48	1,44	1,40	1,38	1,36

*p* = número de laboratorios en un determinado nivel  
*n* = número de duplicados dentro de cada laboratorio en ese nivel

## Anexo 6

Tabla de Cochran

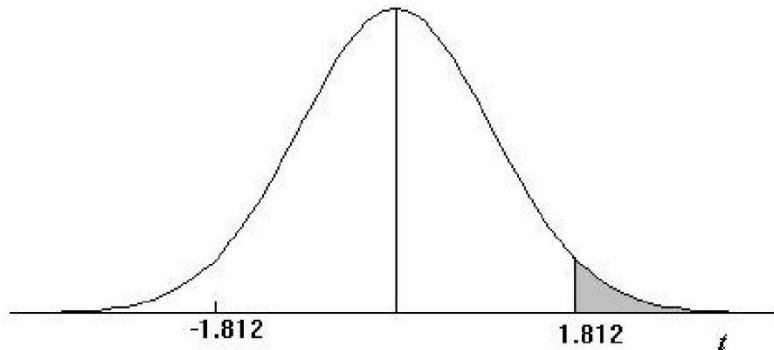
$p$	$n = 2$		$n = 3$		$n = 4$		$n = 5$		$n = 6$	
	1%	5%	1%	5%	1%	5%	1%	5%	1%	5%
2	-	-	0,995	0,975	0,979	0,939	0,959	0,906	0,937	0,877
3	0,993	0,967	0,942	0,871	0,883	0,798	0,834	0,746	0,793	0,707
4	0,968	0,906	0,864	0,768	0,781	0,684	0,721	0,629	0,676	0,590
5	0,928	0,841	0,788	0,684	0,696	0,598	0,633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

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

## Anexo 7

### Distribución T de Student

#### Puntos de porcentaje de la distribución t



#### Ejemplo

Para  $\phi = 10$  grados de libertad:

$$P[t > 1.812] = 0.05$$

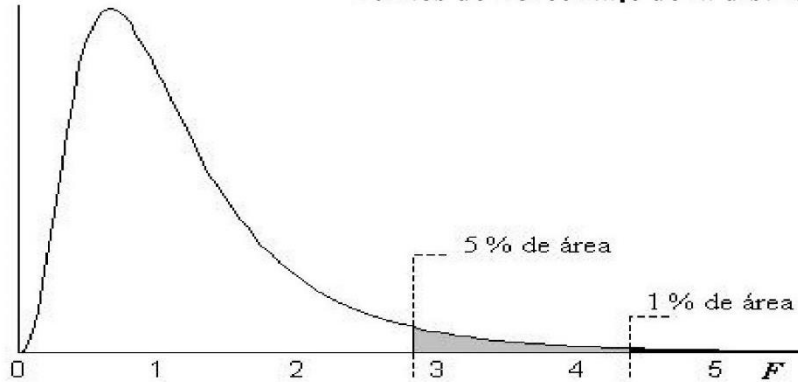
$$P[t < -1.812] = 0.05$$

$\alpha$ $\Gamma$	0,25	0,2	0,15	0,1	0,05	0,025	0,01	0,005	0,0005
1	1,000	1,376	1,963	3,078	6,314	12,706	31,821	63,656	636,578
2	0,816	1,061	1,386	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925	31,600
3	0,765	0,978	1,250	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	12,924
4	0,741	0,941	1,190	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	8,610
5	0,727	0,920	1,156	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032	6,869
6	0,718	0,906	1,134	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	5,959
7	0,711	0,896	1,119	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	5,408
8	0,706	0,889	1,108	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355	5,041
9	0,703	0,883	1,100	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	4,781
10	0,700	0,879	1,093	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	4,587
11	0,697	0,876	1,088	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	4,437
12	0,695	0,873	1,083	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	4,318
13	0,694	0,870	1,079	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012	4,221
14	0,692	0,868	1,076	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	4,140
15	0,691	0,866	1,074	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	4,073
16	0,690	0,865	1,071	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	4,015
17	0,689	0,863	1,069	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898	3,965
18	0,688	0,862	1,067	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878	3,922
19	0,688	0,861	1,066	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,883
20	0,687	0,860	1,064	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845	3,850
21	0,686	0,859	1,063	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831	3,819
22	0,686	0,858	1,061	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819	3,792
23	0,685	0,858	1,060	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807	3,768
24	0,685	0,857	1,059	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,745
25	0,684	0,856	1,058	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787	3,725
26	0,684	0,856	1,058	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779	3,707
27	0,684	0,855	1,057	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771	3,689
28	0,683	0,855	1,056	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763	3,674
29	0,683	0,854	1,055	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756	3,660
30	0,683	0,854	1,055	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750	3,646
40	0,681	0,851	1,050	1,303	1,684	2,021	2,423	2,704	3,551
60	0,679	0,848	1,045	1,296	1,671	2,000	2,390	2,660	3,460
120	0,677	0,845	1,041	1,289	1,658	1,980	2,358	2,617	3,373
$\infty$	0,674	0,842	1,036	1,282	1,645	1,960	2,326	2,576	3,290

## Anexo 8

### Distribución F de Fisher

#### Puntos de Porcentaje de la distribución F



#### Ejemplo:

Para  $n_1 = 9, n_2 = 12$  grados de libertad:

$$P[F > 2.80] = 0.05$$

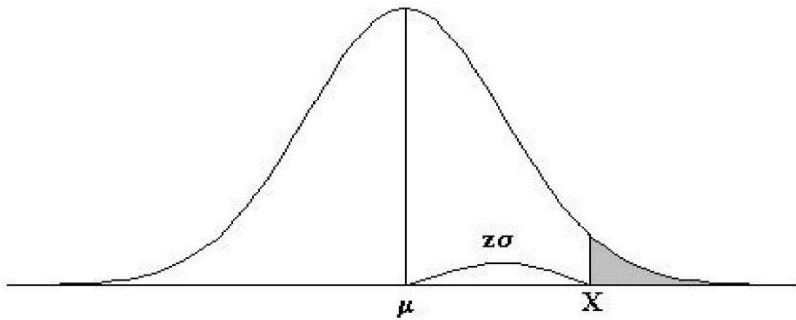
$$P[F > 4.39] = 0.01$$

$n_2$	5 % (normal) y 1 % (negritas) puntos para la distribución de F																										$n_2$
	n1 grados de libertad (para el mayor cuadrado medio)																										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	16	20	24	30	40	50	75	100	200	500	$\infty$			
1	161	199	216	225	230	234	237	239	241	242	243	244	245	246	248	249	250	251	252	253	253	254	254	254	254	1	
	<b>4052</b>	<b>4999</b>	<b>5404</b>	<b>5624</b>	<b>5764</b>	<b>5859</b>	<b>5928</b>	<b>5981</b>	<b>6022</b>	<b>6056</b>	<b>6083</b>	<b>6107</b>	<b>6143</b>	<b>6170</b>	<b>6209</b>	<b>6234</b>	<b>6260</b>	<b>6286</b>	<b>6302</b>	<b>6324</b>	<b>6334</b>	<b>6350</b>	<b>6360</b>	<b>6366</b>			
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.40	19.41	19.42	19.43	19.45	19.45	19.46	19.47	19.48	19.48	19.49	19.49	19.49	19.50	2		
	<b>98.50</b>	<b>99.00</b>	<b>99.16</b>	<b>99.25</b>	<b>99.30</b>	<b>99.33</b>	<b>99.36</b>	<b>99.38</b>	<b>99.39</b>	<b>99.40</b>	<b>99.41</b>	<b>99.42</b>	<b>99.43</b>	<b>99.44</b>	<b>99.45</b>	<b>99.46</b>	<b>99.47</b>	<b>99.48</b>	<b>99.48</b>	<b>99.48</b>	<b>99.49</b>	<b>99.49</b>	<b>99.50</b>	<b>99.50</b>			
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.76	8.74	8.71	8.69	8.66	8.64	8.62	8.59	8.58	8.56	8.55	8.54	8.53	8.53	3		
	<b>34.12</b>	<b>30.82</b>	<b>29.46</b>	<b>28.71</b>	<b>28.24</b>	<b>27.91</b>	<b>27.67</b>	<b>27.49</b>	<b>27.34</b>	<b>27.23</b>	<b>27.13</b>	<b>27.05</b>	<b>26.92</b>	<b>26.83</b>	<b>26.69</b>	<b>26.60</b>	<b>26.50</b>	<b>26.41</b>	<b>26.35</b>	<b>26.28</b>	<b>26.24</b>	<b>26.18</b>	<b>26.15</b>	<b>26.13</b>			
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.94	5.91	5.87	5.84	5.80	5.77	5.75	5.72	5.70	5.68	5.66	5.65	5.64	5.63	4		
	<b>21.20</b>	<b>18.00</b>	<b>16.69</b>	<b>15.98</b>	<b>15.52</b>	<b>15.21</b>	<b>14.98</b>	<b>14.80</b>	<b>14.66</b>	<b>14.55</b>	<b>14.45</b>	<b>14.37</b>	<b>14.25</b>	<b>14.15</b>	<b>14.02</b>	<b>13.93</b>	<b>13.84</b>	<b>13.75</b>	<b>13.69</b>	<b>13.61</b>	<b>13.58</b>	<b>13.52</b>	<b>13.49</b>	<b>13.46</b>			
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.70	4.68	4.64	4.60	4.56	4.53	4.50	4.46	4.44	4.42	4.41	4.39	4.37	4.37	5		
	<b>16.26</b>	<b>13.27</b>	<b>12.06</b>	<b>11.39</b>	<b>10.97</b>	<b>10.67</b>	<b>10.46</b>	<b>10.29</b>	<b>10.16</b>	<b>10.05</b>	<b>9.96</b>	<b>9.89</b>	<b>9.77</b>	<b>9.68</b>	<b>9.55</b>	<b>9.47</b>	<b>9.38</b>	<b>9.29</b>	<b>9.24</b>	<b>9.17</b>	<b>9.13</b>	<b>9.08</b>	<b>9.04</b>	<b>9.02</b>			
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.03	4.00	3.96	3.92	3.87	3.84	3.81	3.77	3.75	3.73	3.71	3.69	3.68	3.67	6		
	<b>13.75</b>	<b>10.92</b>	<b>9.78</b>	<b>9.15</b>	<b>8.75</b>	<b>8.47</b>	<b>8.26</b>	<b>8.10</b>	<b>7.98</b>	<b>7.87</b>	<b>7.79</b>	<b>7.72</b>	<b>7.60</b>	<b>7.52</b>	<b>7.40</b>	<b>7.31</b>	<b>7.23</b>	<b>7.14</b>	<b>7.09</b>	<b>7.02</b>	<b>6.99</b>	<b>6.93</b>	<b>6.90</b>	<b>6.88</b>			
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.60	3.57	3.53	3.49	3.44	3.41	3.38	3.34	3.32	3.29	3.27	3.25	3.24	3.23	7		
	<b>12.25</b>	<b>9.55</b>	<b>8.45</b>	<b>7.85</b>	<b>7.46</b>	<b>7.19</b>	<b>6.99</b>	<b>6.84</b>	<b>6.72</b>	<b>6.62</b>	<b>6.54</b>	<b>6.47</b>	<b>6.36</b>	<b>6.28</b>	<b>6.16</b>	<b>6.07</b>	<b>5.99</b>	<b>5.91</b>	<b>5.86</b>	<b>5.79</b>	<b>5.75</b>	<b>5.70</b>	<b>5.67</b>	<b>5.65</b>			
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.31	3.28	3.24	3.20	3.15	3.12	3.08	3.04	3.02	2.99	2.97	2.95	2.94	2.93	8		
	<b>11.26</b>	<b>8.65</b>	<b>7.59</b>	<b>7.01</b>	<b>6.63</b>	<b>6.37</b>	<b>6.18</b>	<b>6.03</b>	<b>5.91</b>	<b>5.81</b>	<b>5.73</b>	<b>5.67</b>	<b>5.56</b>	<b>5.48</b>	<b>5.36</b>	<b>5.28</b>	<b>5.20</b>	<b>5.12</b>	<b>5.07</b>	<b>5.00</b>	<b>4.96</b>	<b>4.91</b>	<b>4.88</b>	<b>4.86</b>			
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.10	3.07	3.03	2.99	2.94	2.90	2.86	2.83	2.80	2.77	2.76	2.73	2.72	2.71	9		
	<b>10.56</b>	<b>8.02</b>	<b>6.99</b>	<b>6.42</b>	<b>6.06</b>	<b>5.80</b>	<b>5.61</b>	<b>5.47</b>	<b>5.35</b>	<b>5.26</b>	<b>5.18</b>	<b>5.11</b>	<b>5.01</b>	<b>4.92</b>	<b>4.81</b>	<b>4.73</b>	<b>4.65</b>	<b>4.57</b>	<b>4.52</b>	<b>4.45</b>	<b>4.41</b>	<b>4.36</b>	<b>4.33</b>	<b>4.31</b>			
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.94	2.91	2.86	2.83	2.77	2.74	2.70	2.66	2.64	2.60	2.59	2.56	2.55	2.54	10		
	<b>10.04</b>	<b>7.56</b>	<b>6.55</b>	<b>5.99</b>	<b>5.64</b>	<b>5.39</b>	<b>5.20</b>	<b>5.06</b>	<b>4.94</b>	<b>4.85</b>	<b>4.77</b>	<b>4.71</b>	<b>4.60</b>	<b>4.52</b>	<b>4.41</b>	<b>4.33</b>	<b>4.25</b>	<b>4.17</b>	<b>4.12</b>	<b>4.05</b>	<b>4.01</b>	<b>3.96</b>	<b>3.93</b>	<b>3.91</b>			

## Anexo 9

### Tabla de distribución normal

#### Áreas bajo la curva normal



**Ejemplo:**

$$Z = \frac{X - \mu}{\sigma}$$

$$P[Z > 1] = 0.1587$$

$$P[Z > 1.96] = 0.0250$$

Desv. normal x	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09
0.0	0.5000	0.4960	0.4920	0.4880	0.4840	0.4801	0.4761	0.4721	0.4681	0.4641
0.1	0.4602	0.4562	0.4522	0.4483	0.4443	0.4404	0.4364	0.4325	0.4286	0.4247
0.2	0.4207	0.4168	0.4129	0.4090	0.4052	0.4013	0.3974	0.3936	0.3897	0.3859
0.3	0.3821	0.3783	0.3745	0.3707	0.3669	0.3632	0.3594	0.3557	0.3520	0.3483
0.4	0.3446	0.3409	0.3372	0.3336	0.3300	0.3264	0.3228	0.3192	0.3156	0.3121
0.5	0.3085	0.3050	0.3015	0.2981	0.2946	0.2912	0.2877	0.2843	0.2810	0.2776
0.6	0.2743	0.2709	0.2676	0.2643	0.2611	0.2578	0.2546	0.2514	0.2483	0.2451
0.7	0.2420	0.2389	0.2358	0.2327	0.2296	0.2266	0.2236	0.2206	0.2177	0.2148
0.8	0.2119	0.2090	0.2061	0.2033	0.2005	0.1977	0.1949	0.1922	0.1894	0.1867
0.9	0.1841	0.1814	0.1788	0.1762	0.1736	0.1711	0.1685	0.1660	0.1635	0.1611
1.0	0.1587	0.1562	0.1539	0.1515	0.1492	0.1469	0.1446	0.1423	0.1401	0.1379
1.1	0.1357	0.1335	0.1314	0.1292	0.1271	0.1251	0.1230	0.1210	0.1190	0.1170
1.2	0.1151	0.1131	0.1112	0.1093	0.1075	0.1056	0.1038	0.1020	0.1003	0.0985
1.3	0.0968	0.0951	0.0934	0.0918	0.0901	0.0885	0.0869	0.0853	0.0838	0.0823
1.4	0.0808	0.0793	0.0778	0.0764	0.0749	0.0735	0.0721	0.0708	0.0694	0.0681
1.5	0.0668	0.0655	0.0643	0.0630	0.0618	0.0606	0.0594	0.0582	0.0571	0.0559
1.6	0.0548	0.0537	0.0526	0.0516	0.0505	0.0495	0.0485	0.0475	0.0465	0.0455
1.7	0.0446	0.0436	0.0427	0.0418	0.0409	0.0401	0.0392	0.0384	0.0375	0.0367
1.8	0.0359	0.0351	0.0344	0.0336	0.0329	0.0322	0.0314	0.0307	0.0301	0.0294
1.9	0.0287	0.0281	0.0274	0.0268	0.0262	0.0256	0.0250	0.0244	0.0239	0.0233
2.0	0.0228	0.0222	0.0217	0.0212	0.0207	0.0202	0.0197	0.0192	0.0188	0.0183
2.1	0.0179	0.0174	0.0170	0.0166	0.0162	0.0158	0.0154	0.0150	0.0146	0.0143
2.2	0.0139	0.0136	0.0132	0.0129	0.0125	0.0122	0.0119	0.0116	0.0113	0.0110
2.3	0.0107	0.0104	0.0102	0.0099	0.0096	0.0094	0.0091	0.0089	0.0087	0.0084
2.4	0.0082	0.0080	0.0078	0.0075	0.0073	0.0071	0.0069	0.0068	0.0066	0.0064
2.5	0.0062	0.0060	0.0059	0.0057	0.0055	0.0054	0.0052	0.0051	0.0049	0.0048
2.6	0.0047	0.0045	0.0044	0.0043	0.0041	0.0040	0.0039	0.0038	0.0037	0.0036
2.7	0.0035	0.0034	0.0033	0.0032	0.0031	0.0030	0.0029	0.0028	0.0027	0.0026
2.8	0.0026	0.0025	0.0024	0.0023	0.0023	0.0022	0.0021	0.0021	0.0020	0.0019
2.9	0.0019	0.0018	0.0018	0.0017	0.0016	0.0016	0.0015	0.0015	0.0014	0.0014
3.0	0.0013	0.0013	0.0013	0.0012	0.0012	0.0011	0.0011	0.0011	0.0010	0.0010

## Anexo 10

Tabla de Grubbs

N	0.1	0.075	0.05	0.025	0.01		N	0.1	0.075	0.05	0.025	0.01
3	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15		53	0	0	2.981	3.151	999
4	1.42	1.44	1.46	1.48	1.49		54	0	0	2.988	3.158	999
5	1.6	1.64	1.67	1.71	1.75		55	0	0	2.995	3.165	999
6	1.73	1.77	1.82	1.89	1.94		56	0	0	3.002	3.172	999
7	1.83	1.88	1.94	2.02	2.1		57	0	0	3.009	3.179	999
8	1.91	1.96	2.03	2.13	2.22		58	0	0	3.016	3.186	999
9	1.98	2.04	2.11	2.21	2.32		59	0	0	3.023	3.193	999
10	2.03	2.1	2.18	2.29	2.41		60	0	0	3.03	3.2	999
11	2.09	2.14	2.23	2.36	2.48		61	0	0	3.036	3.206	999
12	2.13	2.2	2.29	2.41	2.55		62	0	0	3.042	3.212	999
13	2.17	2.24	2.33	2.46	2.61		63	0	0	3.048	3.218	999
14	2.21	2.28	2.37	2.51	2.66		64	0	0	3.054	3.224	999
15	2.25	2.32	2.41	2.55	2.71		65	0	0	3.06	3.23	999
16	2.28	2.35	2.44	2.59	2.75		66	0	0	3.066	3.236	999
17	2.31	2.38	2.47	2.62	2.79		67	0	0	3.072	3.242	999
18	2.34	2.41	2.5	2.65	2.82		68	0	0	3.078	3.248	999
19	2.36	2.44	2.53	2.68	2.85		69	0	0	3.084	3.254	999
20	2.38	2.46	2.56	2.71	2.88		70	0	0	3.09	3.26	999
21	0	0	2.58	2.73	2.91		71	0	0	3.095	3.265	999
22	0	0	2.6	2.76	2.94		72	0	0	3.1	3.27	999
23	0	0	2.62	2.78	2.96		73	0	0	3.105	3.275	999
24	0	0	2.64	2.8	2.99		74	0	0	3.11	3.28	999
25	0	0	2.66	2.82	3.01		75	0	0	3.115	3.285	999
26	0	0	2.68	2.84	999		76	0	0	3.12	3.29	999
27	0	0	2.7	2.86	999		77	0	0	3.125	3.295	999
28	0	0	2.72	2.88	999		78	0	0	3.13	3.3	999
29	0	0	2.73	2.9	999		79	0	0	3.135	3.305	999
30	0	0	2.75	2.91	999		80	0	0	3.14	3.31	999
31	0	0	2.76	2.93	999		81	0	0	3.144	3.314	999
32	0	0	2.78	2.95	999		82	0	0	3.148	3.318	999
33	0	0	2.79	2.96	999		83	0	0	3.152	3.322	999
34	0	0	2.81	2.97	999		84	0	0	3.156	3.326	999
35	0	0	2.82	2.98	999		85	0	0	3.16	3.33	999
36	0	0	2.83	2.992	999		86	0	0	3.164	3.334	999
37	0	0	2.84	3.004	999		87	0	0	3.168	3.338	999
38	0	0	2.85	3.016	999		88	0	0	3.172	3.342	999
39	0	0	2.86	3.028	999		89	0	0	3.176	3.346	999
40	0	0	2.87	3.04	999		90	0	0	3.18	3.35	999
41	0	0	2.88	3.05	999		91	0	0	3.183	3.353	999
42	0	0	2.89	3.06	999		92	0	0	3.186	3.356	999
43	0	0	2.9	3.07	999		93	0	0	3.189	3.359	999
44	0	0	2.91	3.08	999		94	0	0	3.192	3.362	999
45	0	0	2.92	3.09	999		95	0	0	3.195	3.365	999
46	0	0	2.928	3.098	999		96	0	0	3.198	3.368	999
47	0	0	2.936	3.106	999		97	0	0	3.201	3.371	999
48	0	0	2.944	3.114	999		98	0	0	3.204	3.374	999
49	0	0	2.952	3.122	999		99	0	0	3.207	3.377	999
51	0	0	2.967	3.137	999		100	0	0	3.21	3.38	999
52	0	0	2.974	3.144	999							