

**UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS**  
**FACULTAD DE CIENCIAS PURAS Y NATURALES**  
**CARRERA DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**TRABAJO PARA OPTAR AL GRADO DE LICENCIADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**VALIDACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO PARA LA  
DETERMINACIÓN DE PLATA, EN MINERALES POR  
ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA**

**POR: DAMIÁN TORREZ LIMACHI**

**TUTOR: PhD. RIGOBERTO CHOQUE ASPIAZU**

**LA PAZ – BOLIVIA**

**Diciembre, 2019**

## DEDICATORIA

El presente trabajo es dedicado a mi querida madre Benita Limachi y estimado padre Eduardo Torrez y mis hermanos por su apoyo incondicional, que me brindan día a día para poder alcanzar mi objetivo.

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradecer a Dios por la fortaleza y la oportunidad de vida para culminar esta etapa, a los docentes de la Universidad Mayor de San Andrés, Facultad de Ciencias Puras y Naturales, Carrera de Ciencias Químicas por facilitar y dar los conocimientos y experiencias concebidos para mi persona y así poderme desenvolver en el ámbito profesional.

A la Empresa de Inspección y Laboratorio de Calidad SGLAB S.R.L. por abrirme sus puertas y brindarme el apoyo para realizar este trabajo de investigación en sus laboratorios y el apoyo técnico brindado, en especial al Área de minería por permitirme obtener experiencia en análisis químico de minerales.

Doy gracias a toda mi familia en especial a mi madre y padre: Benita Limachi y Eduardo Torrez, sin su infinito apoyo no podría haber realizado este trabajo de investigación.

Agradecer mi Tutor PhD. Rigoberto Choque Aspiazu, quien siempre estuvo incondicionalmente guiándome con su conocimiento y experiencia para el presente trabajo de investigación, pueda completarse satisfactoriamente.

De la misma manera agradecer a la Gerente General de la empresa Inspección y Laboratorio de Calidad SGLAB S.R.L. Débora Estrada Araoz por confiar y brindarme el apoyo en cada momento, al Coordinador de Laboratorio SGLAB S.R.L. Edgar Rodríguez por haberme transmitido sus conocimientos y su experiencia en el manejo del equipo de Absorción Atómica, para poder realizar el presente trabajo de investigación.

También debo agradecer a las siguientes personas, que en el momento me colaboraron en el análisis químico: Al Analista Gregoria Mamani, Valentín Gutiérrez y a todo el personal de SGLAB S.R.L por su apoyo y sus consejos en el momento de desarrollar las pruebas experimentales dentro de la empresa.

A mis amigos y compañeros de carrera: Rolando Mamani, Rolando Chuquimia, Sandro Hannover, Macguiver y a toda la familia de la Carrera de Ciencias Química, por su amistad sincera, apoyo incondicional, y a todas las personas que de alguna forma estuvieron apoyándome durante este tiempo. Muchas Gracias.

## INDICE

RESÚMEN.....	1
CAPITULO I.....	2
1. INTRODUCCIÓN .....	2
1.1 ANTECEDENTES.....	3
1.1.1 ANTECEDENTES DE LA EMPRESA .....	4
1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....	5
1.3 PROBLEMÁTICA .....	5
1.4 OBJETIVOS .....	6
1.4.1 Objetivo general .....	6
1.4.2 Objetivos Específicos .....	6
1.5 JUSTIFICACIÓN DEL ESTUDIO .....	6
1.5.1 Científica.....	6
1.5.2 Técnica:.....	6
1.5.3 Económica: .....	7
CAPITULO II .....	8
2 MARCO TEORICO.....	8
2.1 Plata.....	8
2.2 Minerales.....	8
2.3 Análisis de Minerales.....	9
2.3.1 Análisis de minerales por Absorción atómica .....	9
2.4 Espectrofotometría de Absorción Atómica .....	10
2.4.1 Fundamento .....	10
2.4.2 Ecuación de Lambert-Beer.....	11
2.4.3 Descripción de la técnica de EAA .....	12
2.4.4 Instrumentación .....	12
2.4.4,1 Fuente de radiación.....	13
2.4.4.2 Lámpara de cátodo hueco.....	13
2.4.4.3 Lámpara de descarga sin electrodos.....	13
2.4.4.4 Atomizador.....	14
2.4.4.5 Monocromador.....	17
2.4.4.6 Detector.....	17
2.4.5 Interferencias .....	18
2.4.5.1 Interferencias físicas.....	18
2.4.5.2 Interferencias químicas.....	18

2.4.5.3 Interferencia de ionización.....	18
2.4.5.4.1 Las interferencias espectrales de línea.....	18
2.4.5.4.2 Las interferencias espectrales de banda.....	19
2.4.5.5 Corrección de la absorción de fondo (BG).....	19
2.4.6 Equipo de Absorción Atómica Perkin Elmer PinAAcle 900F.....	19
2.5 Validación.....	20
2.5.1 Validación de un método analítico.....	20
2.5.2 Proceso de validación de métodos.....	21
2.5.3 Etapas del proceso de validación.....	22
2.5.4 Criterios de Validación.....	22
2.5.4.1 La validación como requisito de la norma ISO /IEC 17025.....	23
2.5.5 Factores imprescindibles de la validación.....	23
2.5.7 Parámetros de validación.....	23
2.5.7.1 Selectividad.....	23
2.5.7.3 Linealidad.....	23
2.5.7.3.1 Evaluar la linealidad.....	25
2.5.7.3.2 Verificación de la anomalía de los datos.....	25
2.5.7.4 Intervalo de trabajo.....	26
2.5.7.5 Límite.....	26
2.5.7.5.1 Valor crítico (LC).....	26
2.5.7.5.2 Límite de detección (LOD). D.....	26
2.5.7.5.3 Límite de Cuantificación (LOQ). E.....	26
2.5.7.5.4 Diseño Experimental Límite de Detección y Cuantificación.....	27
2.5.7.5.4.1 Resolución del equipo de medición.....	28
2.5.7.5.4.2 Evaluación del límite de detección.....	28
2.5.7.5.4.3 Evaluación del límite de cuantificación (LOQ).....	28
2.5.7.6 Precisión.....	29
2.5.7.6.1 Repetibilidad.....	29
2.5.7.6.2 Precisión intermedia.....	30
2.5.7.6.3 Reproducibilidad.....	30
2.5.7.7 Exactitud (sesgo).....	31
2.5.7.7.1 Evaluación de la determinación de exactitud.....	32
2.5.7.8 Incertidumbre.....	32
2.5.7.8.1 Incertidumbre global.....	33

2.5.7.9 Robustez.....	33
2.6 Materiales de Referencia Certificados (MRC).....	34
2.6.1 Características de los Materiales de Referencia Certificados (MRC) .....	34
CAPITULO III .....	35
3 METODOLOGIA ANALITICA .....	35
3.1 Calificación del equipo de absorción atómica.....	35
3.1.1 Estabilidad de línea base.....	35
3.1.2 Velocidad de nebulización.....	35
3.1.3 Concentración característica.....	35
3.2 Reactivos .....	35
3.3 Materiales, equipos e instrumentos de laboratorio.....	36
3.4 Preparación de muestras y preservación. ....	37
3.4.1 Materiales y equipos para preparar la muestra de mineral. ....	37
3.5 Descripción del procedimiento.....	38
3.5.1 Condiciones del equipo. Como se establece en la tabla 6. ....	39
3.5.2 Equipo de lectura: Aplicable a Espectrofotómetro de Absorción Atómica Marca PERKIN ELMER PIN AACLE 900F .....	39
3.5.2.1 Salud, seguridad y medio ambiente .....	39
3.5.2.2 Control de equipos y lámparas .....	40
3.5.2.3 Procedimiento de lectura.....	40
3.6 Metodología de la investigación.....	40
3.6.1 Ámbito de estudio.....	40
3.6.2 Muestra del mineral .....	41
3.6.3 Análisis de datos. ....	41
3.6.4 Determinación de la linealidad .....	41
3.6.5 Determinación del límite de detección y cuantificación.....	41
3.6.6 Determinación de la precisión; Repetibilidad y Precisión Intermedia .....	41
3.6.7 Determinación de la exactitud .....	41
CAPITULO IV .....	42
4 RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	42
4.1 Calificación de operación y desempeño del equipo de Espectroscopia de Absorción Atómica Perkin Elmer 900F. ....	42
4.1.1 Estabilidad de la línea base.....	42
4.1.2 Velocidad de nebulización.....	43
4.1.3 Concentración Característica .....	43

4.1.3.1 Prueba de linealidad.....	43
4.2 Resultados de la curva de calibración solución patrón Ag 1000 mg/l. ....	46
4.2.2 Precisión de la curva de calibración .....	47
4.2.3 Sensibilidad de la curva de calibración.....	48
4.2.4 Límite de detección de la curva de calibración.....	49
4.2.5 Límite de cuantificación de la curva de calibración .....	49
4.3 Validación del método Espectroscopia de Absorción Atómica para determinar Ag en mineral .....	49
4.3.1 Determinación de la linealidad del método .....	49
4.3.1.1 Criterios de aceptación de datos atípicos según el test de Grubbs. ....	50
4.3.1.2 Criterios de aceptación de datos atípicos según el test de Cochran .....	51
4.3.1.3 Evaluación de los resultados de la linealidad del método.....	51
4.3.2 Resultados de límite de detección y límite de cuantificación.....	53
4.3.2.1 Límite de Detección y Cuantificación en base a la recta de regresión lineal del método.....	53
4.3.2.2 Límite Critico del valor mínimo del intervalo de trabajo. ....	54
4.3.3 Resultados de la determinación de la precisión del método .....	55
4.3.3.1 Repetibilidad y precisión intermedia.....	55
4.3.4 Resultados de la determinación de Exactitud .....	57
4.3.5 Robustez.....	57
4.3.6 Incertidumbre.....	58
4.4 Resumen de validación.....	60
CAPITULO V.....	61
5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	61
6 BIBLIOGRAFÍA .....	63
7 ANEXOS .....	65

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Tipos de llama para espectrofotometría de absorción atómica .....	16
Tabla 2. Criterios cuando se utiliza una, norma modificada.....	22
Tabla 3, Especificaciones de los reactivos para el análisis. ....	35
Tabla 4. Preparación de muestras.....	37
Tabla 5. Curva de calibración .....	38
Tabla 6. Condiciones del equipo de EAA.....	39
Tabla 7. Estabilidad de la línea base con flama apagada .....	42
Tabla 8. Estabilidad de la línea base con flama encendida .....	42
Tabla 9. Velocidad de nebulización .....	43
Tabla 10. Curva de calibración .....	43
Tabla 11. Parámetros de la regresión de la tabla 10 para evaluar linealidad .....	44
Tabla 12. Evaluación de la linealidad de la figura 18 obtenida en Excel .....	44
Tabla 13. Valor de la solución estándar de Cu 5 mg/L leídas como muestra .....	45
Tabla 14. Lecturas obtenidas del blanco para determinar limite detección .....	45
Tabla 15. Resultado del límite detección del blanco de la tabla 14 .....	46
Tabla 16. Lecturas obtenidas de las soluciones estándar de plata a 328,07 nm, para determinar la linealidad.....	46
Tabla 17. Datos para la determinación de la precisión del método. ....	48
Tabla 18. Resultados de la Linealidad del método utilizando MRC.....	49
Tabla 19. Criterio estadístico G de Grubbs para la evaluación de los datos.....	50
Tabla 20. Criterio estadístico C de Cochran para la evaluación de los datos .....	51
Tabla 21. Resultados estadísticos para el modelo de Linealidad. ....	52
Tabla 22. Resultados del límite detección y límite de cuantificación del método.....	54
Tabla 23. Valores de concentración de MRC 40 g/t para el límite Critico (LC) .....	54
Tabla 24. Resultados de la repetibilidad, niveles 1,2,3 y 4.....	55
Tabla 25. Resultados de la precisión intermedia, niveles 1, 2, 3 y 4 .....	56
Tabla 26. Resultados de la Reproducibilidad, niveles 1, 2, 3 y 4 .....	56
Tabla 27. Resultados en la determinación de Exactitud del método.....	57
Tabla 28. Tabla para determinar la robustez del método EAA.....	58
Tabla 29. Tratamiento de datos para la estimación de la incertidumbre.....	59
Tabla 30. Resumen de validación del método .....	60



## INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Plata nativa, Lago superior Michigan Estados Unidos.....	8
Figura 2. La mayoría de las rocas son agregados de varias clases de minerales .....	9
Figura 3. Atenuación de un haz de radiación por una disolución absorbente.....	11
Figura 4. Principio de la absorción y la emisión de un fotón.....	12
Figura 5. Partes de un equipo de absorción atómica.....	13
Figura 6. Lámpara de cátodo hueco .....	13
Figura 7. Lámpara de descarga sin electrodos .....	14
Figura 8. Componentes de un atomizador de llama.....	14
Figura 9. Conjunto de quemador de PinAAcle 900F.....	15
Figura 10. Cabeza del quemador.....	16
Figura 11. Regiones de una llama, la región interconal es la de mayor temperatura y permite mayor reproducibilidad de análisis .....	17
Figura 12. Partes de un espectrofotómetro.....	17
Figura 13. Espectrofotómetro Perkin Elmer PinAAcle 900F .....	20
Figura 14. El proceso de validación de un método: desde la necesidad del cliente hasta la decisión del laboratorio sobre la idoneidad del método.....	21
Figura 15. Límite de Detección.....	27
Figura 16. Zona de detección y cuantificación .....	28
Figura 17. Diagrama de Precisión.....	29
Figura 18. Regresión lineal de la tabla 10.....	44
Figura 19. Gráfica para determinar la linealidad de la curva de calibración .....	47
Figura 20. Regresión lineal del intervalo de trabajo del método .....	53

## RESÚMEN

En el presente trabajo se realiza, la validación del método analítico por Espectrofotometría de Absorción Atómica para la determinación de plata en muestras de minerales concentrados de plomo y cobre empleando Material de Referencia Certificada (MRC) en la Empresa de Inspección y Laboratorio de Calidad SGLAB S.R.L. Los parámetros que se evalúan en esta validación son: linealidad, repetibilidad, precisión intermedia (reproducibilidad interna), exactitud, límite de detección, límite de cuantificación, robustez y el cálculo de incertidumbre.

La metodología Analítica validada siguiendo una metodología de trabajo elaborada mediante un protocolo, consiste en emplear un equipo de Absorción Atómica previamente calificado con lámpara de cobre, y la elaboración de la curva de calibración a partir de una solución patrón de Ag de 1000 ppm, evaluando los parámetros de linealidad, límite de detección, límite de cuantificación y precisión.

El método validado es mediante el Material de Referencia Certificado (MRC) que brinda referencia de la exactitud y la trazabilidad del método analítico. Los datos obtenidos fueron determinados mediante el software Minitab y Excel que facilita el tratamiento de los datos estadísticos a realizar, para evaluar los criterios de aceptabilidad de los parámetros de validación.

El estudio estadístico de los resultados demostró que el método analítico cumple con los criterios aceptables, el cual indica que; tiene una distribución normal, es veraz, preciso, exacto, lineal, específico, selectivo, robusto y el límite de detección 9,03 mg/L, límite de cuantificación 29,74 mg/L, y tiene una incertidumbre máxima de 44,078 (g/t), concluyendo que el método analítico nos entrega resultados válidos y confiables.

**Palabras clave:** Validación, Espectroscopia de Absorción Atómica, Plata, Material de Referencia Certificado, trazabilidad, Incertidumbre.

## CAPITULO I

### 1. INTRODUCCIÓN

La plata tiene una importancia comercial, Se puede encontrar en estado nativo, aunque generalmente se encuentra en minerales que contienen compuestos de plata, como son: azufre (argentita,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ), arsénico (proustita,  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ), antimonio (pirargirita,  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ) y cloro (plata córnea,  $\text{AgCl}$ ) siendo sulfuros y sulfosales su forma principal, la mayor parte de su producción aproximadamente las tres cuartas partes se obtiene como un subproducto, sobre todo del cobre y plomo.

La validación de los métodos analíticos proporciona un alto grado de confianza y confiabilidad en el método analítico y en la calidad de los resultados que se obtienen, es importante para todo laboratorio que realice servicios de ensayo de análisis químico de minerales de plata, para garantizar la confiabilidad de los resultados obtenidos.

Todo laboratorio de ensayo acreditado con la norma ISO/IEC 17025 del 2017 tienen que demostrar que sus métodos analíticos proporcionen resultados confiables. Validar un método consiste en verificar y documentar su validez, esto es, su adecuación a unos determinados requisitos, previamente establecidos por el usuario para poder resolver un problema analítico particular. Estos requisitos son los que definen los parámetros o criterios de calidad que debe poseer un método a utilizar para resolver el problema analítico.

El método de digestión estándar de cuatro ácidos por Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA) es utilizado en el rubro de la minería, la metalurgia, aguas, alimentos y suelos por su dócil manejo y gran precisión, utiliza la absorción de la luz para medir la concentración de átomos en fase gaseosa. Dado que el analito se encuentra en solución los átomos o iones del analito deben de vaporizarse con una llama. Los átomos absorben la luz visible o ultravioleta y realizan transiciones a niveles electrónicos de mayor energía. La concentración del analito se determina por la cantidad de absorción.

El presente trabajo pretende validar el método analítico para la determinación de plata en muestras de minerales en el laboratorio de Calidad SGLAB S.R.L, para así demostrar que los resultados obtenidos son trazables y comparables.

## 1.1 ANTECEDENTES

La importancia de realizar ensayos de minerales, se basa en el potencial de los metales que poseen para el fortalecimiento de las industrias a nivel mundial y nacional, en particular la plata que tiene diferentes aplicaciones en la tecnología, comercio e industria. Uno de los estudios que se hizo en la UMSA; “Análisis y recuperación de plata por el método de adsorción sobre carbón activo de un mineral de característica arcillosa de la localidad de Patacamaya”, donde se estudió la recuperación de la plata y se ve afectada, debido a su composición, además de poseer características arcillosas (presencia de cuarzo, jarosita, moscovita y yeso) los que dificultan una recuperación de plata efectiva. El tipo de mineral que se utilizó para proveniente de la localidad de Patacamaya al sur de La Paz-provincia Aroma la cual fue encontrada en una región árida terrosa sin vegetación, días antes de la recolección de la muestra de la zona, se produjo una lluvia dejando charcos de agua en algunos sectores los cuales contenían el mismo mineral presentando una forma y aspecto plástica, la cual estaba con una coloración extrañamente amarillenta casi rojiza, debido a la presencia de hierro en la muestra, sin embargo esta muestra en seco tenía una coloración amarilla cremosa (Zapata 2013). Tener laboratorios acreditados con métodos validados para el análisis de plata es importante para la sociedad y amplio mercado de la exportación.

Se realizaron otros estudios por Espectroscopia de Absorción Atómica como ser: “Determinación Espectrofotométrica de plata por extracción de un par iónico con azul de tionina”. Aunque la determinación de pequeñas cantidades de plata puede efectuarse mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica resulta interesante, en la actualidad, el estudio y puesta a punto de métodos analíticos empleando instrumentación más sencilla y asequible a cualquier laboratorio. En este sentido, un grupo atractivo de métodos se basa en la extracción en disolventes orgánicos de compuestos de asociación iónica, originados entre un complejo aniónico de  $\text{Ag(I)}$  y la forma monoprotonada de un colorante en la capa orgánica permite la determinación del ion metálico. (García 1986)

Existen trabajos como la “Evaluación de parámetros de las curvas de calibración para optimizar la determinación de zinc y plata por absorción atómica en minerales sulfurados” La evaluación de parámetros para optimizar la determinación de metales por absorción

atómica u otra técnica en minerales sulfurados se hace cada día más necesarios y así mejorar la rentabilidad de los procesos mineros. Evaluar los parámetros concentración, absorbancia y longitud de onda de las curvas de calibración para optimizar la determinación de zinc y plata por absorción atómica en minerales sulfurados como galena, esfalerita y pirita. Se emplearon muestras de la mina Tajo Norte y se realizaron calibraciones con diferentes estándares de concentración y absorbancia a una determinada longitud de onda. Para ambos metales plata y zinc se pesaron las muestras por duplicado para medir precisión, un patrón conocido para medir exactitud de resultados; además una muestra en blanco para ver la contaminación de las muestras. (Sánchez 2018)

Para realizar la validación un método se tiene que cumplir ciertos requisitos como lo que se muestra en “Validación de un método analítico por Espectroscopía de Absorción Atómica para la determinación de cobre, molibdeno y hierro en muestras geológicas” los parámetros que fueron evaluados son: linealidad, precisión, exactitud, límite de detección, límite de cuantificación, robustez y adicionalmente se realizó un cálculo de incertidumbre, este es un trabajo que muestra los lineamientos que debe seguir una validación. (Chukiwanca 2018).

### **1.1.1 ANTECEDENTES DE LA EMPRESA**

Inspección y Laboratorio de Calidad SGLAB S.R.L, fue creada con la iniciativa de un grupo de compañeros de trabajo de la empresa SGC Bolivia. Viendo la necesidad de servicios en laboratorio que requiere nuestro país y tras la decisión de rescindir los servicios de la corporación SGC en Bolivia. Rescatando al personal profesional de muchos años de experiencia, deciden implementar un laboratorio que cubra la mayor parte de los servicios en las diferentes áreas; medio ambiente, agroindustria y minería a nivel nacional, y que cuentan con la acreditación NB.ISO/IEC 17025:2005.

Es un laboratorio que presta servicios de análisis de alimentos, aguas y minerales, con una amplia gama de ensayos físicoquímicos, toxicológicos y microbiológicos, atendiendo las necesidades de los clientes, autoridades reguladoras y otros

El laboratorio se encuentra en la ciudad de El Alto, ubicado en la zona Satélite, Avenida Diego Portugal N° 1335. Para mayor información, los interesados pueden contactarse a través del E-mail: [info@sglabsrl.com](mailto:info@sglabsrl.com) o llamar al teléfono + 591- 2 2125918.

## **1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

De acuerdo a la norma ISO/IEC 17025 del 2017; los laboratorios deben validar los métodos no normalizados, los métodos desarrollados por el laboratorio y los métodos normalizados utilizados fuera de su alcance previsto o modificados de otra forma, tanto los desarrollados por ellos mismos como aquellos procedentes de fuentes bibliográficas o desarrolladas por otros laboratorios (ISO/IEC 17025 2017). En este contexto, se puede utilizar una técnica instrumental cuyo costo sea aceptable y aplicarla a la determinación de la concentración de un analito, específicamente de la plata gracias a algunos cambios en su procedimiento empleando sustancias químicas que reaccionen selectivamente con el analito en estudio, ya sea para concentrarlo o mejorar la sensibilidad del análisis.

El desarrollo del método en este trabajo permitirá implementar en el laboratorio un método de análisis confiable, luego de realizar la validación correspondiente, de manera tal que se tenga un método de análisis de plata trazable que garantice la comparabilidad con otros laboratorios. Los parámetros para la validación son: consistencia, variabilidad, normalidad, veracidad, precisión, especificidad, robustez, incertidumbre, LOD / LOQ; la validación de métodos es un requisito importante en la práctica del análisis químico. Sin embargo, parece ser pobre entre los químicos analíticos la conciencia sobre su importancia de la exactitud de los resultados.

## **1.3 PROBLEMÁTICA**

La demanda de servicios por ensayo de plata, en laboratorios acreditados con la norma ISO/IEC 17025 del 2017 mantiene los criterios; de imparcialidad, confidencialidad, calidad y trazabilidad asegurando que no exista conflicto de intereses, esto implica contar con un método validado de plata para que el resultado pueda ser trazable y confiable.

Las mediciones químicas nos proporcionan información valiosa, las cuales son indispensables en nuestra vida diaria. Por ejemplo, con los datos analíticos reportados sabemos si los alimentos vendidos en el mercado son seguros para el consumo humano o pueden contener sustancias carcinogénicas sospechosas u otras sustancias perjudiciales a niveles que superan los límites permisibles. Los gobiernos utilizan los resultados analíticos sobre algún estudio para formular políticas en las áreas respectivas de explotación, pero que sucede si éstos, ¿son inexactos o no son confiables? Se entraría en

un conflicto de intereses en el ámbito de la minería, medio ambiente, alimentos y otros que requieran servicios de muestreo y ensayo.

## **1.4 OBJETIVOS**

### **1.4.1 Objetivo general**

- Validar el método analítico para la determinación de plata en muestras de minerales concentrados por Espectroscopia de Absorción Atómica en el laboratorio de calidad SGLAB S. R.L

### **1.4.2 Objetivos Específicos**

- Verificar los criterios de aceptación para el correcto funcionamiento del equipo de Absorción Atómica Perkin Elmer PinAAcle 900F.
- Evaluar la curva de calibración a partir del patrón de Ag certificada para determinar plata en muestras de minerales.
- Realizar una cuantificación de plata en materiales de referencia certificados (MRC) de minerales empleando la metodología analítica propuesta.
- Establecer los parámetros de validación óptimos en el desarrollo para el método de determinación de plata a condiciones reales del laboratorio.
- Evaluar los criterios de aceptabilidad de los resultados obtenidos del método, mediante técnicas estadísticas.
- Determinar mediante estudios estadísticos la incertidumbre del método analítico para satisfacer los requerimientos de la norma ISO/IEC 17025 del 2017.

## **1.5 JUSTIFICACIÓN DEL ESTUDIO**

**1.5.1 Científica:** El estudio se justifica por implementar conocimiento de metrología química y química analítica en la determinación de plata y sus posibles interferentes, ya que los análisis químicos vienen experimentando cambios continuos de acuerdo al avance científico y tecnológico y para que un laboratorio se certifique debe estar acorde con estos cambios y conforme con las normas.

**1.5.2 Técnica:** Existen muchos métodos de análisis químicos de plata y minerales por vía volumétrica e instrumental, sin embargo, cada laboratorio tiene sus propios métodos de análisis según la naturaleza del mineral y la concentración de los metales en que se

encuentran, por ello el laboratorio SGLAB, requiere validar uno o más métodos para garantizar la confiabilidad y seguridad de sus resultados

**1.5.3 Económica:** El presente trabajo trata de minimizar el uso de los reactivos químicos en los análisis de muestras de minerales que requieren diferentes tipos de reactivos, para el tratamiento de las muestras de manera que la plata se encuentre en solución de ácidos para la digestión, como también identificar los impactos que causan al medio ambiente, de esta manera generar ahorros a la empresa y disminuir los impactos ambientales generados por esta actividad.





## CAPITULO II

### 2 MARCO TEORICO

**2.1 Plata.** Se presenta con alteración superficial de óxido, dando una pátina de color gris negro. La Plata nativa tiene poca importancia como mena del metal, presentándose en yacimientos del mismo tipo que los auríferos. Son famosos los yacimientos de Potosí, en Bolivia (Gormaz 1994)

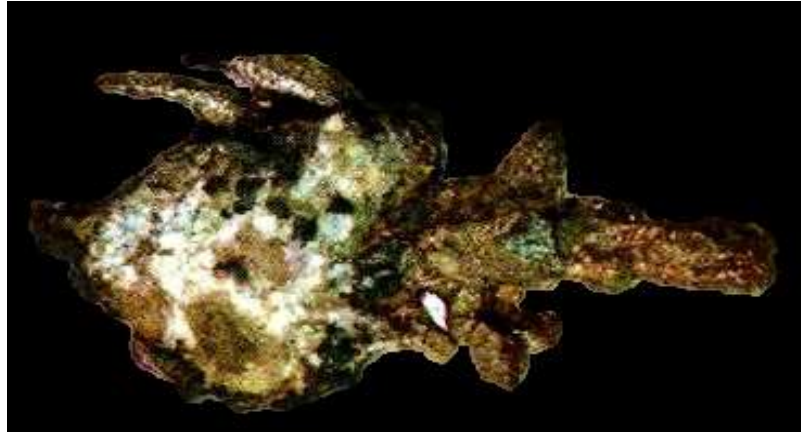


Figura 1. Plata nativa, Lago superior Michigan Estados Unidos  
Fuente: Atlas Temático de Mineralogía (Gormaz 1994)

**2.2 Minerales** Los minerales son los componentes básicos de las rocas. Los geólogos definen los minerales como cualquier sólido inorgánico natural que posea una estructura interna ordenada y una composición química definida. Por tanto, para que se considere mineral cualquier material terrestre, debe presentar las siguientes características: Debe aparecer de forma natural, ser inorgánico, sólido, poseer una estructura interna ordenada, es decir, sus átomos deben estar dispuestos según un modelo definido y tener una composición química definida, que puede variar dentro de unos límites.

La roca es cualquier masa sólida de materia mineral, que se presenta de forma natural como parte de nuestro planeta. Unas pocas rocas están compuestas casi por completo de un solo mineral, la mayoría de las rocas, como el granito común (mostrado en la Figura 2), aparece como agregados de varias clases de minerales. Aquí, el término agregado significa que los minerales están unidos de tal forma que se conservan las propiedades de cada uno. Obsérvese que pueden identificarse con facilidad los constituyentes minerales de la muestra de granito mostrada en la Figura 2. (Tarbuck 2005)



Figura 2. La mayoría de las rocas son agregados de varias clases de minerales  
Fuente: Ciencias de la Tierra una introducción a la geología física. (Tarbuck 2005)

**2.3 Análisis de Minerales.** La composición química es la propiedad más importante para identificar y cuantificar los minerales, para distinguirlos entre sí. Por ello el análisis de minerales mediante diferentes métodos es la llave que permite resolver problemas relativos a la composición y naturaleza química de la materia. Los métodos de análisis de minerales se pueden clasificar en varios grupos, basados en la medida final del análisis, dependiendo del tipo, concentración entre otros factores dependiendo de la naturaleza de la muestra como son: (Aponte & Calderón, 2014)

- a) Métodos Gravimétricos
- b) Métodos Volumétricos
- c) Métodos Instrumentales o Físicoquímicos

Los métodos físicoquímicos se basan en propiedades de interacción (absorción o emisión) de la materia con energía radiante o electromagnética, entre ellas se clasifican:

- ❖ Métodos Potenciométricos
- ❖ Métodos Calorimétricos
- ❖ Métodos Espectroscópicos
- ❖ Métodos Cromatográficos

### 2.3.1 Análisis de minerales por Absorción atómica

La espectroscopia de absorción atómica (EAA) abarca el estudio y medida de la energía radiante por átomos libres, el proceso analítico envuelve la conversión de moléculas o iones en átomos libres y luego mide la absorción de radiación por estos átomos libres. (Aponte y Calderón 2014)

## 2.4 Espectrofotometría de Absorción Atómica

La base de la Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA) la entregó Kirchoff al formular su ley general: «cualquier materia que pueda emitir luz a una cierta longitud de onda también absorberá luz a esa longitud de onda» (Razmilic, 1994). Entonces la absorción atómica es el proceso que ocurre cuando átomos en estado fundamental absorben energía radiante a una longitud de onda específica.

### 2.4.1 Fundamento

La configuración electrónica más estable de un átomo corresponde a la de menor contenido energético conocido como “estado fundamental”. Si un átomo que se encuentra en un estado fundamental absorbe una determinada energía, éste experimenta una transición hacia un estado particular de mayor energía. Como este estado es inestable, el átomo regresa a su configuración inicial, emitiendo una radiación de una determinada frecuencia. La frecuencia de la energía radiante emitida corresponde a la diferencia de energía entre el estado excitado ( $E_1$ ) y el estado fundamental ( $E_0$ ) como se encuentra descrito en la ecuación de Planck:

$$E = E_1 - E_0 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

Donde:  $h$  = Constante de Planck =  $6,626069 \times 10^{-34}$  J/s,  $\nu$  = Frecuencia ( $s^{-1}$ ),  $c$  = velocidad de luz =  $2,997925 \times 10^3$  m/s y  $\lambda$  = longitud de onda.

Según la teoría atómica, el átomo puede alcanzar diferentes estados ( $E_1, E_2, E_3, \dots$ ) y de cada uno de ellos emitir una radiación ( $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots$ ) característica, obteniéndose así un espectro atómico, caracterizado por presentar un gran número de líneas discretas. De la ecuación de Planck, se tiene que un átomo podrá absorber solamente radiación de una longitud de onda (frecuencia) específica. En absorción atómica interesa medir la absorción de esta radiación de resonancia al hacerla pasar a través de una población de átomos libres en estado fundamental, estos absorberán parte de la radiación en forma proporcional a su concentración atómica.

La transmitancia se define como la razón de la intensidad final a la intensidad inicial. La cual se puede expresar con la siguiente relación: (Castellan 1987)

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2)$$

Donde: T: Transmitancia,  $I_0$ : Intensidad de la luz y I: Intensidad de la luz transmitida

**2.4.2 Ecuación de Lambert-Beer.** Cuando un haz de radiación monocromática de una determinada longitud de onda, atraviesa una capa de disolución que contiene una especie absorbente, la intensidad del haz incidente  $I_0$ , se atenúa, disminuyendo hasta una intensidad I. La transmitancia (T) se define como la fracción de radiación incidente que consigue atravesar la muestra, de modo que la absorbancia. (Ball 2011)

$$A = -\log T \quad (3)$$

Para una capa de disolución absorbente de espesor infinitamente pequeño (db), la disminución de la intensidad (dI), viene dada por  $dI = -kICdb$  donde k es una constante de proporcionalidad y C es la concentración de la especie absorbente. Integrando y reagrupando se obtiene:

$$A = \epsilon bC \quad (4)$$

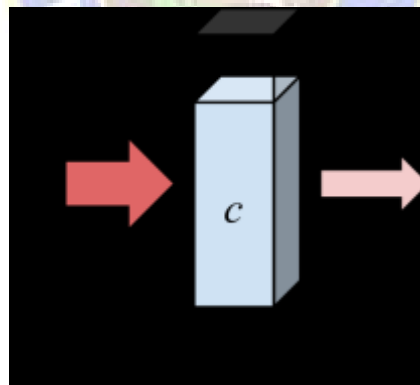


Figura 3. Atenuación de un haz de radiación por una disolución absorbente

Fuente: Transmittance. Recuperado de

<https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/a/ae/Transmittance>.

Donde: A: Absorbancia, T: Transmitancia,  $\epsilon$ : Coeficiente de absortividad molar  $=k/2,3$   
b: Espesor de la celda o camino óptico y C: Concentración de la especie absorbente,  
Como el camino óptico de la radiación permanece constante y el coeficiente de absortividad es característico para cada elemento, la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de las especies absorbentes, figura 3. (Castellan 1987)

Si a un átomo se le aplica energía de una magnitud apropiada, ésta será absorbida por los electrones transfiriéndolos a orbitales externos. Este átomo excitado no es estable por lo que se producirá la liberación de la energía absorbida inicialmente y los electrones regresarán a su estado inicial. La energía absorbida y la liberada por los átomos se pueden medir y esto nos permite realizar las determinaciones cuantitativas de los elementos químicos específicos. En la Figura 4 se puede observar el fenómeno de absorción y emisión de un fotón

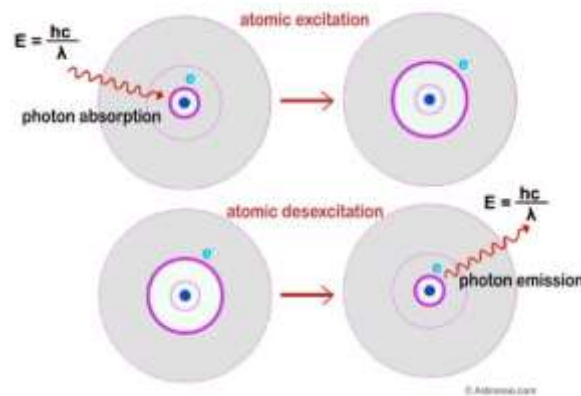


Figura 4. Principio de la absorción y la emisión de un fotón.

Fuente: Recuperado de <http://www.astronoo.com/images/lumiere/absorption-et-emission.jpg>.

### 2.4.3 Descripción de la técnica de EAA

La técnica de absorción atómica en flama en una forma concisa consta de lo siguiente: la muestra en forma líquida es aspirada a través de un tubo capilar y conducida a un nebulizador donde ésta se desintegra y forma un rocío o pequeñas gotas de líquido. Las gotas formadas son conducidas a una flama, donde se produce una serie de eventos que originan la formación de átomos. Estos átomos absorben cualitativamente la radiación emitida por la lámpara y la cantidad de radiación absorbida está en función de su concentración.

La señal de la lámpara una vez que pasa por la flama llega a un monocromador, que tiene como finalidad el discriminar todas las señales que acompañan la línea de interés. Esta señal de radiación electromagnética llega a un detector o transductor y pasa a un amplificador y por último a un sistema de lectura. (Arias 2008)

### 2.4.4 Instrumentación

Los componentes del espectrofotómetro de Absorción Atómica son: fuente de radiación,

atomizador, sistema selector de onda y detector. A continuación, en la figura 5 apreciar cada una de las partes que integran a un equipo de absorción atómica,

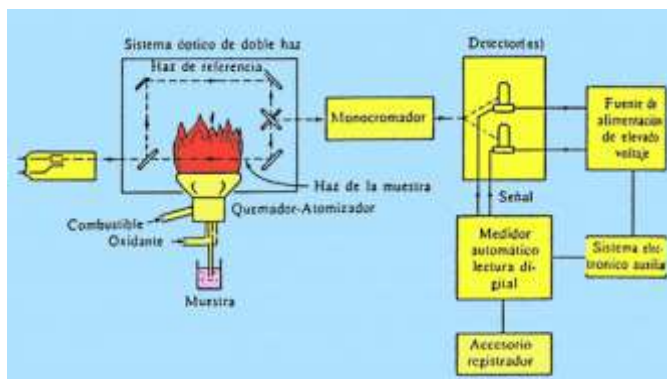


Figura 5. Partes de un equipo de absorción atómica

Fuente: Recuperado de, [https://www2.uned.es/cristamine/mineral/metodos/abs\\_at.htm](https://www2.uned.es/cristamine/mineral/metodos/abs_at.htm)

**2.4.4.1 Fuente de radiación.** En la lámpara se excitan los átomos del elemento y emiten su radiación característica que es absorbida por el analito de la muestra.

Se requiere de una fuente de luz que emita las líneas atómicas características de un solo elemento, el que se esté analizando. Existen diferentes tipos de fuentes:

**2.4.4.2 Lámpara de cátodo hueco.** Consta de un ánodo construido con un hilo de wolframio de 1mm de diámetro fabricado con un material igual al elemento que se va a analizar. Todo se encuentra alojado en un cilindro de vidrio con una ventana de cuarzo por donde sale la radiación; este cilindro está lleno de argón o neón a una presión de 1 a 5 torr., como en la figura 6.

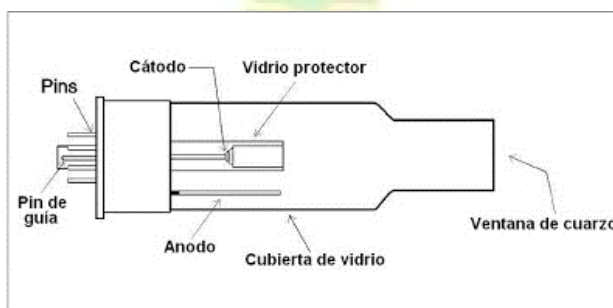


Figura 6. Lámpara de cátodo hueco

Fuente: Recuperado de <http://absorcion-atmica.blogspot.com>

**2.4.4.3 Lámpara de descarga sin electrodos.** Consta de un bulbo de cuarzo de 10 mm de diámetro por 40 mm de longitud, bajo la influencia de una bobina de radio frecuencia. En la figura 7 se describe que en el interior hay una mezcla de metal y yoduro del mismo

metal en una atmósfera de argón a baja presión. El bulbo y la bobina están instalados en un cilindro de tamaño similar al de la lámpara de cátodo hueco.

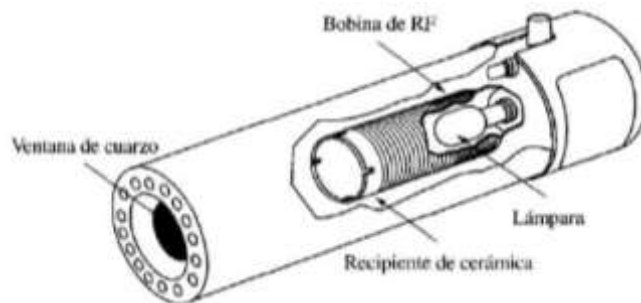


Figura 7. Lámpara de descarga sin electrodos  
Fuente: (Remache 2013)

La corriente de radiofrecuencia fluye a través de la bobina y genera un campo magnético que hace describir orbitales circulares a los iones y electrones; esto permite el calentamiento del gas y posterior excitación de los átomos del metal (Remache 2013)

**2.4.4.4 Atomizador.** Es la parte del instrumento que proporciona átomos en estado fundamental. Sólo los átomos en estado fundamental absorben la radiación, por lo que es necesario suministrar a las muestras energía, de forma rápida, en cantidad suficiente para disociar la molécula. La energía térmica necesaria para atomizar la muestra se puede aportar de distintas formas: llama, cámara de grafito, generador de hidruros, vapor frío.

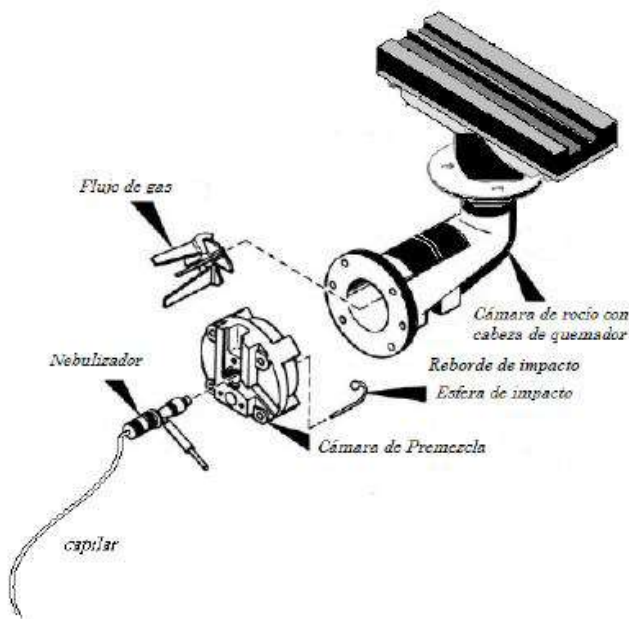


Figura 8. Componentes de un atomizador de llama  
Fuente: (Remache 2013)

**a) Capilar.** Es un dispositivo que nos permite la absorción de la muestra líquida para introducirla al proceso de análisis de absorción atómica.

**b) Nebulizador.** Dispersa el líquido en gotas pequeñas con el fin de que se puedan mezclar íntimamente con el oxidante y el combustible antes de alcanzar la llama.

**c) Cámara de premezcla.** Es un dispositivo que permite la mezcla del oxidante y el combustible aumentando la dispersión mediante el choque con una esfera de impacto o un spoiler, dando lugar a una fina niebla que asciende hacia la cabeza del mechero, donde tendrá lugar la atomización como se describe en la figura 8.



Figura 9. Conjunto de quemador de PinAAcle 900F  
Fuente: (PinAAcle 900 Perkin Elmer)

**d) Cámara de rocío.** Un modificador de aerosol, que saca gotitas más grandes de la corriente para permitir que solo pasen las que son menores de cierto tamaño.

**e) Quemador.** Colocado sobre la cámara de remezcla figura 9, es donde se forma la llama. Está construido de material muy refractario como el titanio y proporciona un camino óptico de unos 10 cm. Si se utiliza la mezcla óxido nitroso/acetileno, como oxidante y combustible respectivamente, es preciso utilizar mecheros con la ranura más estrecha y camino óptico de 5 cm, para evitar que retroceda la llama y se produzcan explosiones en el interior del equipo. En la figura 10 se señala las partes del quemador.

El calentamiento transversal garantiza una distribución uniforme de la temperatura en tubo de grafito, que incluso permite el análisis preciso de elementos refractarios como vanadio o molibdeno.



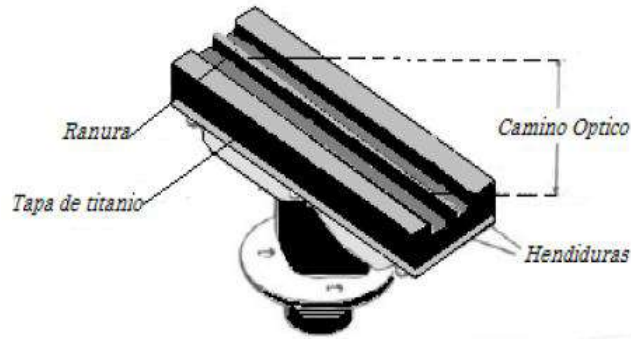


Figura 10. Cabeza del quemador  
Fuente: (Remache 2013)

f) **La Llama.** Aporta la energía necesaria para convertir el analito en átomos libres se produzca la atomización. El oxidante y combustible más empleado son el aire y acetileno; si se necesitan llamas de mayor temperatura se sustituye el aire por óxido nitroso. En la generación de la llama son muy importantes la velocidad de combustión y el caudal combustible/oxidante empleado. (Jimenez 2001). La Tabla 1 presenta un resumen de los diferentes tipos de llama.

Tabla 1. Tipos de llama para espectrofotometría de absorción atómica

Combustible	Oxidante	Temperatura
Gas Natural	Aire	1700-1900
Gas Natural	Oxigeno	2740
Metano	Aire	1875
Hidrogeno	Aire	2000 - 2050
Hidrogeno	Oxigeno	2550 - 2700
Acetileno	Óxido nitroso	2600 - 2800
Acetileno	Oxigeno	3060 - 3135
Acetileno	Aire	2125 - 2400
Cianógeno	Oxigeno	4500

Fuente: (Jimenez 2001)

En la figura 11 se describe las regiones más importantes de la llama son:

- **La zona de combustión primaria.** Es una llama que se reconoce por su luminiscencia azul que proviene de los espectros de bandas de C<sub>2</sub>, CH y otros radicales.

- **La región interconal.** Es la zona en donde se completa el equilibrio térmico, puede alcanzar varios centímetros de altura con fuentes ricas en combustible de acetileno/oxígeno o acetileno /óxido nitroso, esta zona es rica en átomos libres.
- **Cono exterior.** Es una zona donde los productos formados en la región interior se convierten en óxidos moleculares estables que se dispersan por los alrededores



Figura 11. Regiones de una llama, la región interconal es la de mayor temperatura y permite mayor reproducibilidad de análisis

Fuente: (Jimenez 2001)

**2.4.4.5 Monocromador.** - Es un selector de longitud de onda, en donde se dispersan las longitudes de onda de luz y sólo la línea analítica es enfocada sobre el detector. Tiene como finalidad controlar la “pureza” de la radiación emitida consiguiendo el menor ancho de banda de longitud de onda posible, consta de un conjunto de lentes, espejos y ranuras para dispersar, separar, enfocar y restringir la radiación no deseada. En la figura 12 se muestra el proceso de la longitud de onda (luz) que pasa por un monocromador.

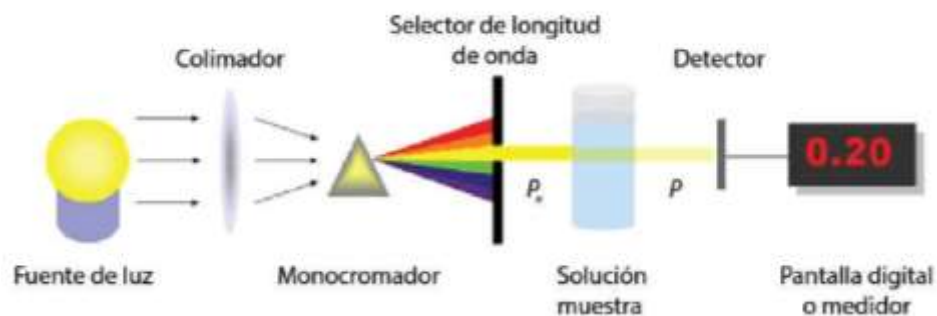


Figura 12. Partes de un espectrofotómetro

Fuente: Fundamentos de Absorción Atómica <https://www.docsity.com/>

**2.4.4.6 Detector.** Es el dispositivo encargado de captar la señal óptica proveniente del monocromador y transformarlo en una señal electrónica capaz de ser convertida en un valor que puede ser interpretado.

## 2.4.5 Interferencias

**2.4.5.1 Interferencias físicas.** Este tipo de interferencias está relacionado con la efectividad con que la solución es transportada a la llama y son causadas por diferencias en las propiedades físicas de las soluciones: viscosidad, tensión superficial o presión de vapor. (Razmilic 1994)

**2.4.5.2 Interferencias químicas.** Interferencia química es cualquier alteración en el número total de átomos libres formados por unidad de volumen debido a la formación de compuestos químicos termoestables. Las causas más comunes de éstas son:

**a) Disociación incompleta de la molécula formada o formación de una sal difícil de fundir.** Un ejemplo es del calcio con el fosfato forma el fosfato de calcio, el cual se transforma en pirofosfato de calcio, que es relativamente estable en una llama aire/acetileno. Así la cantidad de átomos libres de calcio generados en la llama será menor que la obtenida con una solución de calcio de igual concentración, pero sin presencia de fosfato, provocando una disminución de la señal.

**b) Reacción espontánea de los átomos libres con otros átomos o radicales presentes en el medio ambiente.** Esta interferencia es causada por la formación de óxidos e hidróxidos u ocasionalmente carburos o nitruros, debido a la reacción de los átomos libres con los productos de la combustión de la llama. (Razmilic 1994)

**2.4.5.3 Interferencia de ionización.** Un átomo neutro en su estado fundamental puede ser ionizado a temperaturas elevadas. Estos iones exhiben propiedades espectroscópicas diferentes a un átomo neutro y no pueden ser determinados por espectroscopia de absorción atómica. El número total de átomos disponibles para la absorción de la radiación por unidad de volumen disminuye, lo que produce una pérdida de sensibilidad, depende tanto de la temperatura de la llama como del potencial de ionización del elemento.

**2.4.5.4 Interferencias espectrales.** En este tipo de interferencias, la radiación del elemento a determinar es directamente influenciada, existiendo interferencias espectrales de línea e interferencias espectrales de banda:

**2.4.5.4.1 Las interferencias espectrales de línea.** Ocurren cuando hay superposición de dos líneas atómicas o cuando éstas no son resueltas por el monocromador. El empleo de lámparas multielementales fabricadas con una combinación inadecuada de elementos

producen interferencias de segundo tipo, si dentro de la banda espectral del monocromador se encuentra una línea de resonancia de otro elemento junto al analito.

**2.4.5.4.2 Las interferencias espectrales de banda.** Se producen debido a la absorción de la radiación por moléculas, y por dispersión de la radiación por sólidos. Para ambos efectos, que en principio son distintos, se emplea el término absorción de fondo. Aquí existe una pérdida de radiación no específica que lleva a absorbancias mayores que la absorbancia obtenida por el analito.

**2.4.5.5 Corrección de la absorción de fondo (BG).** Los métodos más empleados en la corrección de la absorción de fondo (BG) son:

- **Método de corrección de doble línea.** La medición de una línea de emisión no absorbida por el analito, cuyo valor se resta al valor de la medición obtenida a la longitud de onda de resonancia del analito.
- **Método de corrección de fondo.** El estrecho ancho de banda de las lámparas catódicas huecas hace que sea raro el solapamiento espectral, es más probable que algunas bandas de absorción molecular se superpongan con una línea atómica. Se utilizan tres métodos para corregir esto: lámpara de corrección de deuterio, y corrección de Zeeman.

#### **2.4.6 Equipo de Absorción Atómica Perkin Elmer PinAAcle 900F**

El equipo disponible en el Laboratorio de calidad SGLAB S.R.L. figura 13 y utilizado para la validación de los métodos de análisis, las características son las siguientes:

**Interfase del Usuario:** El control completo del Espectrofotómetro de Absorción Atómica Syngistix for AA se realiza a través de la pantalla táctil. Dispone de un flexible software para el control de las lámparas, llama, selección de parámetros y análisis de muestras.

**Sistema Óptico:** Verdadero doble haz Echelle, lentes con recubrimientos protectores. Lámpara de deuterio para corregir el ruido de fondo.

**Detector:** Detector segmentado de estado sólido de alta eficiencia.

**Lámparas:** Lámparas de cátodo hueco (HCLs) y lámparas de descarga sin electrodo (EDLs). El alineamiento de las lámparas está completamente automatizado.

**Alimentación de la Llama:** Completamente automatizada con control mediante ordenador de la selección de combustibles y comburentes.

**Seguridad del Quemador:** El sistema revisa que el quemador, el nebulizador, la tapa, el drenaje del quemador, están correctamente instalados, el nivel del líquido del drenaje es correcto o la presión de gas es demasiado baja, no permitiendo el encendido hasta que alcancen los valores correctos. Si no se detecta la llama, automáticamente se corta el suministro de gases. La llama se extingue de forma segura si produce una caída en el suministro eléctrico o cuando el botón de apagado de emergencia es accionado.



Figura 13. Espectrofotómetro Perkin Elmer PinAAcle 900F

Fuente: Espectrómetro de absorción atómica. Recuperado de <https://www.perkinelmer.com>

## 2.5 Validación

Es la confirmación, a través del examen y aportación de evidencias objetivas, de que se cumplen los requisitos particulares para un uso específico previsto. (Eurachem 2014)  
Validar es el proceso de verificar que un método es adecuado para su propósito, es decir, para resolver un problema analítico particular. (Eurachem 2014)

Se puede validar: Métodos analíticos, Métodos de control de limpieza, Equipos e instalaciones, Procesos, Programas de computación. (Aponte y Calderón 2014)

### 2.5.1 Validación de un método analítico

La validación del método analítico es el proceso de demostrar que un procedimiento analítico es adecuado y confiable para su finalidad prevista. Cuando se realiza la validación de un método por parte del laboratorio, lo que se busca es poder determinar con fundamento estadístico que el método es adecuado para los fines previstos. De manera que, la validación se efectuó en forma metódica, ordenada, trazable y confiable. Es importante que el laboratorio tenga claridad antes de iniciar la validación de cuáles son

los requerimientos del método para establecer el alcance de la validación. Es esencial, entonces conocer el método a validar y su aplicabilidad, es decir, el analito, su concentración y la matriz en las cuales se desea utilizar. Este entendimiento se obtiene del desarrollo de métodos con base científica y estudios de optimización. (Guidance 2015)

La validación es un proceso para establecer las características y limitaciones de un método analítico, para identificar las influencias que pueden modificar esas características y en qué medida. La validación de un método de ensayo es la demostración que un método de ensayo es apto para un uso previsto. (Vega y Velez 2011)

### 2.5.2 Proceso de validación de métodos

Ante una necesidad particular de un cliente, el laboratorio debe establecer en primer lugar el requisito analítico que define las características de desempeño que el método debe cumplir para resolver la necesidad. Como respuesta a esos requisitos, el laboratorio necesita identificar un método existente adecuado, o si es necesario desarrollar o modificar un método. En la Figura 14 se presenta el esquema de un proceso de validación.

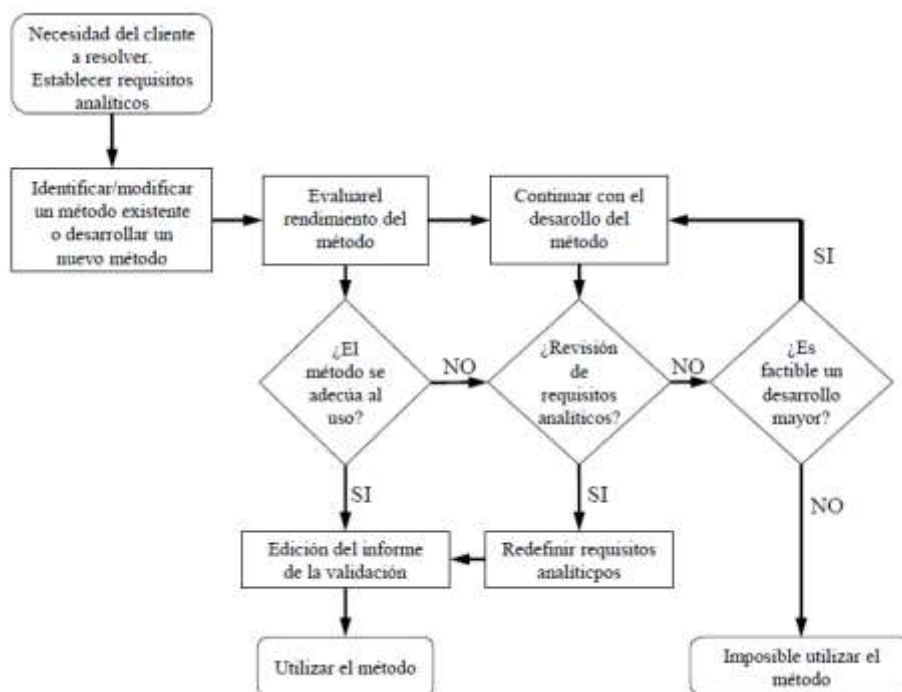


Figura 14. El proceso de validación de un método: desde la necesidad del cliente hasta la decisión del laboratorio sobre la idoneidad del método

Fuente: (Eurachem 2014)

### 2.5.3 Etapas del proceso de validación

La guía establece que la validación es un proceso de tres etapas:

1. Establecimiento de los requisitos a cumplir, ya sea para los parámetros de validación en forma individual o conjunta.
2. Determinación de los parámetros de validación.
3. Evaluación de los resultados obtenidos para los parámetros validados comparados con los requisitos establecidos previamente. (Aponte y Calderón 2014)

### 2.5.4 Criterios de Validación

Cuando se utiliza una norma, una norma modificada o un método interno, se debe proceder de la siguiente manera:

Tabla 2. Criterios cuando se utiliza una, norma modificada

Método Normalizado	Modificación de un método Normalizado	Método Interno
Comprobar que el Laboratorio domina el ensayo y lo utiliza correctamente		
<ul style="list-style-type: none"> <li>– Exactitud</li> <li>– Repetibilidad</li> <li>– Incertidumbre</li> </ul> Límite de Detección (Si la norma lo indica)	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Exactitud</li> <li>– Repetibilidad</li> <li>– Reproducibilidad</li> </ul> No difieren del método original.	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Exactitud</li> <li>– Repetibilidad</li> <li>– Reproducibilidad</li> </ul> Son suficientes para el objetivo de aplicación.
Determinar <ul style="list-style-type: none"> <li>• Intervalo de trabajo</li> <li>• Linealidad</li> <li>• Recuperación</li> <li>• Robustez</li> <li>• Selectividad</li> <li>• Estabilidad</li> <li>• Reproducibilidad</li> </ul>	Determinar <ul style="list-style-type: none"> <li>• Intervalo de trabajo</li> <li>• Linealidad</li> <li>• Recuperación</li> <li>• Robustez</li> <li>• Selectividad</li> <li>• Estabilidad</li> <li>• Reproducibilidad</li> </ul>	Determinar <ul style="list-style-type: none"> <li>• Selectividad</li> <li>• Linealidad</li> <li>• Exactitud</li> <li>• Intervalo de trabajo</li> <li>• Repetibilidad</li> <li>• Reproducibilidad</li> <li>• Estabilidad</li> <li>• Límite de detección</li> <li>• Límite de cuantificación</li> <li>• Recuperación</li> <li>• Robustez</li> <li>• Sensibilidad</li> <li>• Incertidumbre</li> </ul>
Realizar carta de control con los resultados de materiales de referencia Controles intralaboratorios y participar en interlaboratorios.		

#### **2.5.4.1 La validación como requisito de la norma ISO /IEC 17025**

El laboratorio debe validar los métodos no normalizados, los métodos que diseña o desarrolla, métodos normalizados empleados fuera del alcance previsto, así como las ampliaciones y modificaciones de los métodos normalizados, para confirmar que los métodos son aptos para el fin previsto. (ISO/IEC 17025 2017)

La norma ISO/IEC 17025 es el estándar de calidad mundial para los laboratorios de ensayos y calibraciones. Esta es la base para la acreditación de un organismo de certificación.

#### **2.5.5 Factores imprescindibles de la validación**

- a) **Analito.** Componente específico de una muestra a medir.
- b) **Matriz.** Los componentes de una muestra que no sea el analito de interés.
- c) **Calibración.** Conjunto de operaciones que determinan los valores indicados por un instrumento de medición y los valores conocidos correspondientes a un patrón de referencia. (Duffau 2010)

#### **2.5.7 Parámetros de validación**

**2.5.7.1 Selectividad.** Es el grado en que un método puede cuantificar o cualificar al analito en presencia de interferentes. Estos interferentes normal o frecuentemente se encuentran en la matriz de interés. (Aponte & Calderón, 2014)

**2.5.7.2 Sensibilidad.** La sensibilidad es el cociente entre el cambio en la indicación de un sistema de medición y el cambio correspondiente en el valor de la cantidad objeto de la medición. En una regresión lineal la sensibilidad corresponde a la pendiente (b) de la recta de calibración. Se dice, que un método es sensible cuando una pequeña variación de concentración determina una gran variación de respuesta. (Aponte y Calderón 2014)

**2.5.7.3 Linealidad.** Es la capacidad del método analítico para obtener resultados directamente proporcionales a la concentración o cantidad del analito en un rango definido. (Eurachem 2014). Se evalúa mediante el tratamiento estadístico de los resultados obtenidos en el análisis del analito a diferentes cantidades o concentraciones.

- a) Ecuación de la media muestral:



$$\bar{x} = \frac{\sum_{k=1}^n x_i}{n} \quad (4)$$

b) Ecuación de la desviación estándar:

$$DS = \sqrt{\frac{1}{(n-1)} * \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (5)$$

c) Ecuación del Coeficiente de variación porcentual

$$CV = RSD = \frac{DS}{\bar{x}} * 100 \quad (6)$$

d) Calcular la Covarianza:

$$COV(x, y) = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{N} \quad (7)$$

e) Relación entre el valor de referencia y la respuesta obtenida por el método.

Modelo lineal

$$y = bx + a \quad (8)$$

Calcular la pendiente (b)

$$b = \frac{\sum x_i \cdot y_i - \left(\frac{\sum x_i \cdot \sum y_i}{n}\right)}{\sum x_i^2 - \left(\frac{(\sum x_i)^2}{n}\right)} \quad (9)$$

El intercepto (a)

$$a = \frac{\sum y_i - b \sum x_i}{n} \quad (10)$$

Coeficiente de correlación (r).

$$r = \frac{n \sum x_i \cdot y_i - \sum x_i \cdot \sum y_i}{\sqrt{[n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2][n \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2]}} \quad (11)$$

El coeficiente de correlación indica el grado de relación entre la variable independiente (x) y la variable dependiente (y) de la curva de calibración. Los valores máximos que puede alcanzar son de -1 y 1, el valor máximo de 1 indica una correlación positiva perfecta. Para una curva de calibración es recomendable que el coeficiente de correlación obtenida sea mayor o igual a 0,999.

**2.5.7.3.1 Evaluar la linealidad.** La mejor forma de evaluar la linealidad del método estudiado es realizar una prueba estadística de t de Student:

1. Calcular la correlación lineal significativa ( $t_r$ ).

$$t_r = \frac{|r|\sqrt{(p-2)}}{\sqrt{(1-r^2)}} \quad (12)$$

2. Comparar  $t_r$  con el valor tabulado  $t_{tab}$  con un grado de significación del 95% y (p-2) grados de libertad.

Si  $t_r \geq t_{tab}$  existe correlación entre los valores de referencia y la respuesta del método, y el intervalo estudiado es lineal.

Si  $t_r < t_{tab}$  no existe correlación entre los valores de referencia y la respuesta del método, y el intervalo estudiado no es lineal.

3. También se puede comprobar la covarianza

Si  $COV = 0$ , el sistema está in correlacionado

$COV < 0$ , el sistema tiene una proporcionalidad indirecta

$COV > 0$ , el sistema tiene una proporcionalidad directa (Miller 2002)

**2.5.7.3.2 Verificación de la anomalía de los datos:** Para la verificación de datos se utiliza estadísticos con el test de Grubbs y Cochran's, estos estimadores determinan si los datos presentan homogeneidad y rechazan los datos anómalos.

**a) Test de Grubbs.** Consiste en calcular el estadístico G

$$G = \frac{x_i - \bar{x}}{\sqrt{\frac{1}{(n-1)} * \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad (13)$$

Y se debe comparar con el valor tabulado (Anexos) tanto para 95% y 99% de confianza. En caso de superar el 99% se considera el valor como dato aislado (outlier) pero si está entre 95% y 99% se considera sospechoso.

**b) Test de Cochran's.** consiste en calcular el estadístico C de un conjunto de datos agrupados y compararlo con el valor tabulado en caso de incumplimiento se puede pensar en eliminar esos datos.

$$C = \frac{s^2_{max}}{\sum_{i=1}^p s^2} \quad (14)$$

**2.5.7.4 Intervalo de trabajo.** El intervalo de trabajo viene definido por la finalidad del método y puede representar sólo una parte de la totalidad de la línea recta. Esto se refiere al intervalo de concentraciones de las disoluciones medidas más que las muestras originales. Para determinar el intervalo lineal de un método se recomienda lo siguiente:

- Se recomienda realizar como mínimo 3 niveles de distintas concentraciones.
- Realizar mediciones en Material de Referencia Certificado en cada punto, caso contrario se podrá trabajar con muestras enriquecidas no superando el 20% de la concentración original para no alterar la matriz o con material de referencia secundario.
- Realizar al menos 10 mediciones en cada nivel de concentración

En el intervalo de trabajo puede existir un intervalo de respuesta lineal y dentro del intervalo lineal la señal de respuesta tendrá una relación lineal con la concentración del analito.

**2.5.7.5 Límite.** Se debe tener en consideración los siguientes parámetros: Valor crítico, límite de detección (LOD) y límite de cuantificación (LOQ).

**2.5.7.5.1 Valor crítico (LC):** El valor de la concentración o cantidad neta que en caso de superarse da lugar, para una probabilidad de error dada  $\alpha$ , a la decisión de que la concentración o cantidad del analito presente en el material analizado es superior a la contenida en el material testigo ecuación 23. (Duffau 2010)

**2.5.7.5.2 Límite de detección (LOD).** De un analito como aquella concentración que proporciona una señal en el instrumento significativamente diferente de la señal del blanco o señal de fondo.

**2.5.7.5.3 Límite de Cuantificación (LOQ).** Es la cantidad mínima que puede cuantificarse con un nivel aceptable de exactitud. En la práctica no hay acuerdo entre los profesionales en la manera de calcularlo, ya que esta definición no es concreta.

La importancia de determinar esto y los problemas implícitos, surgen del hecho que la probabilidad de detección no cambia repentinamente de cero a la unidad cuando se cruza un umbral como se observa en la figura 15. Los problemas han sido investigados estadísticamente con detalle y se ha propuesto una gama de criterios de decisión.

Surgen confusiones adicionales debido a que no existe actualmente un acuerdo universal sobre la terminología aplicada. El término “límite de detección” no es aceptado ampliamente, aunque se usa en varios documentos sectoriales. La ISO utiliza como un término general “valor mínimo detectable de la variable de estado definida” el cual en química se traduce como la “concentración neta mínima detectable”. La IUPAC es cautelosa en el uso de “límite de detección” prefiriendo “valor (verdadero) mínimo detectable”.

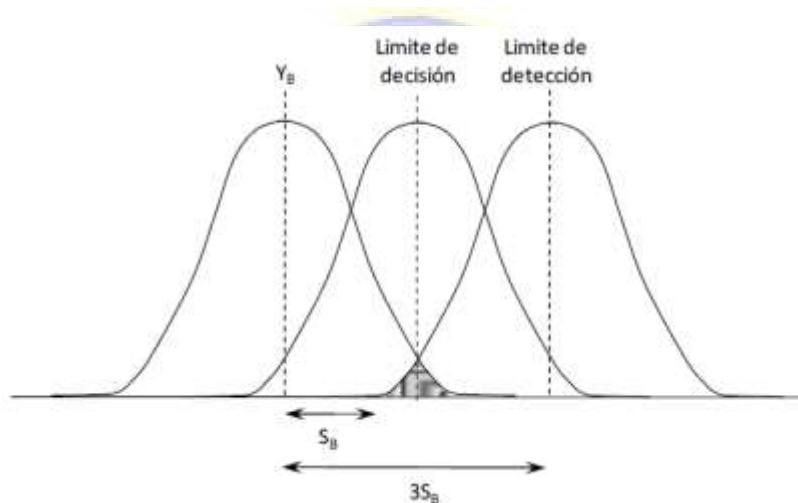


Figura 15. Límite de Detección  
Fuente: (Moya 2017)

#### 2.5.7.5.4 Diseño Experimental Límite de Detección y Cuantificación

Para determinar el Límite de detección y cuantificación se recomienda lo siguiente:

- Mediciones en blancos, se recomienda realizar 10 mediciones mínimo por duplicado
- Tomar los datos del estudio de Intervalo lineal
- Resolución del equipo de medición

$$y_d = y_B + 3 * s_B \tag{15}$$

$$y_c = y_B + 10 * s_B \tag{16}$$

Datos del Intervalo Lineal con la varianza residual y el intercepto se podrá aplicar las siguientes fórmulas:

$$y_d = a + 3 * s_{y/x} \tag{17}$$

$$y_c = a + 10 * s_{y/x} \tag{18}$$

Siendo:  $a$  = El termino independiente de la recta de regresión y  $S_{y/x}$  = Varianza residual.

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^q (\bar{y} - (a + b * y_i))^2}{q - 2}} \quad (19)$$

**2.5.7.5.4.1 Resolución del equipo de medición**, aunque no es aconsejable consiste en calcular la concentración medida suponiendo una división de escala como respuesta del equipo de medición. Luego de determinar estos parámetros lo que se espera es tener definido las siguientes zonas como se muestra en la figura 16.



Figura 16. Zona de detección y cuantificación  
Fuente: (Moya 2017)

#### 2.5.7.5.4.2 Evaluación del límite de detección

Si tenemos una recta de calibrado de ecuación  $y = a + bx$ , el LOD se calcularía como:

$$LOD = 3 * DS \quad (20)$$

Como la señal del blanco debe coincidir con la ordenada del blanco analítico (puesto que es la señal que se obtendría a una concentración de analito igual a cero), el LOD se calculará como:

$$LOD = 3 * DS/b \quad (21)$$

Donde DS es la desviación estándar de la ordenada.

#### 2.5.7.5.4.3 Evaluación del límite de cuantificación (LOQ)

El límite de cuantificación (LOQ) se define como la cantidad de analito presente derivada de la menor señal analítica que puede ser medida con precisión y exactitud. De manera que lleva a una concentración, a partir de la recta de calibrado:

$$LOD = 10 * DS \quad (22)$$

El límite de detección y cuantificación deben ser verificados con los criterios de aceptación  $LC < LOD < LOQ$ , para ello se considera determinar el valor crítico (LC) para

una probabilidad de error dada ( $\alpha$ ), a la decisión de que la concentración o cantidad del analito presente en el material analizado es superior a la contenida en el material testigo.

$$LC = t(1 - \alpha; V) * DS \quad (23)$$

Para  $t=(0,005 \infty)$  es 1,645  $\rightarrow$ (t de student para valor crítico)

Donde: t = t student,  $1-\alpha$  = probabilidad b, V = Grados de libertad, DS= Desviación estándar

### 2.5.7.6 Precisión

Normalmente, la “precisión” se determina para circunstancias específicas las cuales en la práctica pueden ser muy variadas. Las medidas de precisión más comunes son la “repetibilidad” y la “reproducibilidad”. El grado de precisión se expresa habitualmente en términos de imprecisión y se calcula como desviación estándar de los resultados. En la figura 17 la dispersión a causa de errores aleatorios muestra que tan dispersas están.

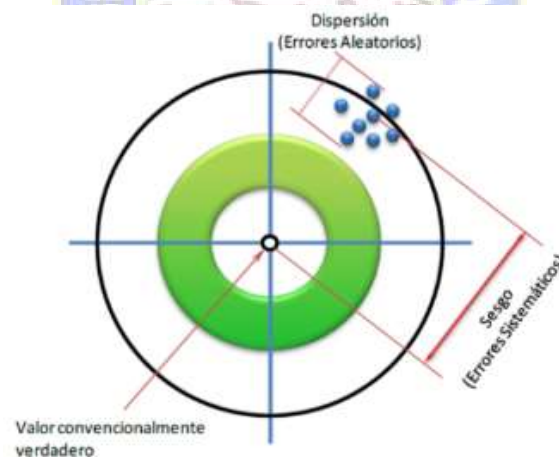


Figura 17. Diagrama de Precisión  
Fuente. (Moya 2017)

#### 2.5.7.6.1 Repetibilidad

La repetibilidad de un método es la proximidad de concordancia entre los resultados de mediciones sucesivas del mismo mensurado realizadas bajo las mismas condiciones de medición. Las condiciones de repetibilidad incluyen: el mismo procedimiento de medición, el mismo observador u operador, el mismo instrumento de medición utilizado bajo las mismas condiciones, el mismo lugar (mismo laboratorio) y repetición en un corto intervalo de tiempo. (H. R. Mamani 2016)

El cálculo para la determinación de repetibilidad es a través de las siguiente formula:

$$S_r = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x}_i)^2} \quad (24)$$

Dónde:  $S_r$  = desviación estándar de la repetibilidad;  $\bar{x}$  = promedio de lecturas realizadas  
 $n$  = número de lecturas realizadas y  $x$  = muestra.

#### 2.5.7.6.2 Precisión intermedia

Precisión obtenida dentro del laboratorio por diferentes analistas, mismos equipos, días distintos con la misma muestra homogénea. El cálculo para determinar la precisión intermedia es a través de la siguiente ecuación:

$$S_R = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x}_i)^2} \quad (25)$$

Dónde:  $S_R$  = desviación estándar de la reproducibilidad

#### 2.5.7.6.3 Reproducibilidad

La reproducibilidad puede ser expresada cuantitativamente como la desviación estándar de los resultados obtenidos por distintos laboratorios en los resultados de los mismos ensayos, prueba o análisis. Las condiciones que pueden variar incluyen: principio y método de medición, analista, instrumento de medición, patrón de referencia, distinto laboratorio, condiciones de uso y tiempo. El cálculo para determinar la reproducibilidad es a través de la siguiente ecuación:

$$r\&R = \sqrt{\%CV_r^2 + \%CV_R^2} \quad (26)$$

Dónde:  $r\&R$  = Porcentaje de relación entre la precisión intermedia y repetibilidad

$\%CV_r^2$  = coeficiente de variación de la repetibilidad

$\%CVR^2$  = coeficiente de variación de la precisión intermedia

Los resultados obtenidos se interpretan según Llamosa (2007) por medio de los siguientes criterios:

- Si  $\% r\&R < 10\%$  el sistema de medición es aceptable
- Si  $10\% \leq \% r\&R < 30\%$  el sistema de medición puede ser aceptable según su uso, aplicación, costo, costo del instrumento de medición y costo de reparación.

- Si % r&R > 30% el sistema de medición es considerado como no aceptable y requiere de mejoras en cuanto al operador, equipo, método, condiciones y otros.

Según Horwitz para la determinación de la repetibilidad y reproducibilidad

El criterio de aceptabilidad para la precisión se puede hacer en base a coeficiente de variación de Horwitz:

$$CV_h \% = 2^{(1-0,5)\log C} \quad (27)$$

ó también se expresa como;

$$CV_h \% = 0,02 \times C^{0,8495} \quad (28)$$

Donde: C= valor nominal del analito expresado en potencia de 10, ejemplo 1ppm = 1mg/L =10<sup>6</sup>. En este sentido se establece para la repetibilidad, el CVr % obtenido debe ser < (CVh %/2) y en el caso de la reproducibilidad interlaboratorio el CVR% < CVh%, para la precisión intermedia CVRi% < (2CVhRi%/3). Donde: SD = Desviación de estándar

CVr% = Porcentaje de coeficiente de variación (Repetibilidad)

CVh% = Porcentaje de coeficiente de variación de Horwitz

CVRi% = Porcentaje de coeficiente de variación (Precisión intermedia)

CVhRi% = Porcentaje de coeficiente de variación de Horwitz

### 2.5.7.7 Exactitud (sesgo)

Medición de la diferencia entre los resultados previstos del análisis y el valor de referencia aceptado, debido a un error sistemático del método y del laboratorio. La exactitud y la precisión determinan el error total del análisis. La exactitud se determina teóricamente utilizando material de referencia certificado (MRC) si es posible, métodos de referencia, estudios en colaboración o mediante comparación con otros métodos.

Para calcular el sesgo es a través de la siguiente ecuación:

$$\delta = \bar{x} - u \quad (29)$$

Dónde:

S = Es el sesgo

$\bar{x}$  = Es valor promedio de las lecturas



$u$  = Es el valor asignado, valor de material de referencia certificado o valor esperado.

Para evaluar el valor del sesgo se debe realizar la prueba t student, en el cual el  $t_{cal} < t_{tab}$ .

$$t_{cal} = \frac{\bar{x} - u}{s / \sqrt{n}} \quad (30)$$

Dónde:

$t_{cal}$  = Valor calculado

$\bar{x}$  = Es valor promedio de las lecturas

$u$  = Es el valor asignado, valor de material de referencia certificado o valor esperado.

$s$  = Desviación estándar

$n$  = Número de lecturas realizadas

#### 2.5.7.7.1 Evaluación de la determinación de exactitud

a. Calcular los promedios de cada nivel

b. Cálculo de EMRC (Error cuadrático medio relativo):

$$ECMR = \frac{\sqrt{\delta_j^2 + s_j^2}}{\hat{y}} * 100 \quad (31)$$

#### 2.5.7.8 Incertidumbre.

La incertidumbre de una medición equivale a cuantificar la variabilidad de esa medida, de manera que sea posible apreciar la confiabilidad de los resultados. La incertidumbre se expresa como una desviación Estándar (incertidumbre estándar) o por un intervalo de confianza (incertidumbre expandida) en el cual estos valores pueden ser atribuidos a la magnitud que se mide. La incertidumbre de una medición es el parámetro asociado al resultado, es decir, caracteriza la dispersión de los valores que razonablemente pueden ser atribuidos al mesurando. En este sentido, es importante que para un método validado o por el laboratorio, se realice la determinación de las diferentes fuentes o componentes de la incertidumbre de la medición presentes:

- Muestreo
- Efectos de la muestra: tipo de matriz, almacenamiento y otros.

- Sesgos Instrumentales: Las debidas a las características de los equipos utilizados para realizar las medidas tales como: deriva, resolución, magnitudes de influencia.
- Analista: Las debidas a la serie de mediciones, variaciones en observaciones repetidas bajo condiciones aparentemente iguales.
- Condiciones de medición: Las debidas al certificado de calibración, en él se establecen las correcciones y las incertidumbres asociadas a ellas, para un valor de  $k$  determinado, en las condiciones de calibración.
- Condiciones de medición: temperatura, humedad y otros.
- Otras: Método (por ejemplo, al interpolar en una recta), tablas (por ejemplo, las constantes), pesada, alícuota, efectos computacionales, etc.

Generalmente para el análisis de las fuentes de incertidumbre se utiliza el diagrama de espina de pescado u otro tipo de diseño esquemático que permita con facilidad identificar las fuentes de incertidumbre presentes durante el proceso analítico.

**2.5.7.8.1 Incertidumbre global** Para calcular la incertidumbre de los resultados es necesario identificar todas las fuentes de incertidumbre existentes a la contribución del resultado final, es posible agrupar términos y calcular la incertidumbre de forma global, aprovechando la información que se ha generado durante el proceso de verificación de la trazabilidad.

#### **2.5.7.9 Robustez**

Es una medida de la capacidad de un procedimiento analítico de no ser afectado por variaciones pequeñas pero deliberadas de los parámetros del método que proporciona una indicación de la fiabilidad del procedimiento en un uso normal. En este sentido la prueba de la robustez es optimizar el método analítico desarrollado o implementado por el laboratorio y describir bajo condiciones analíticas (incluidas sus tolerancias) se pueden obtener a través de estos resultados confiables. (H. R. Mamani 2016)

Un método de ensayo es más robusto entre menos se vean afectados sus resultados frente a una modificación de las condiciones analíticas.

Entre las condiciones que podría afectar a un método se encuentran: Analistas, Equipos, Reactivos, pH, Temperatura, Tiempo de reacción y otros.

## **2.6 Materiales de Referencia Certificados (MRC)**

Un material de referencia certificado (MRC) se define como “material de referencia que tiene certificados uno o varios de sus valores de una o más de sus propiedades por procedimientos técnicamente válidos llevados a cabo por un organismo competente”. La certificación de un organismo competente es lo que hace más confiable al MRC, así como también esto permite determinar la trazabilidad del método. (R. Mamani 2018)

Los MRC son utilizados como una herramienta en el aseguramiento de calidad de los resultados de un laboratorio de análisis o ensayo, permite realizar la validación del método o calibración del instrumento. Un MRC incluye el certificado en el que constan los valores asignados como verdaderos en uno o varios parámetros, además consta de una incertidumbre asociada, intrínseca del material y de las pruebas realizadas en la cuantificación del mismo. (R. Mamani 2018)

### **2.6.1 Características de los Materiales de Referencia Certificados (MRC)**

Los MRC deben tener las siguientes características básicas: homogéneos, estables, exactos y trazables. Los MRC deben tener los siguientes requisitos adicionales que son deseables que pueden satisfacerse en cierto grado:

- Similitud con la matriz de las muestras.
- Precisión.

El material de referencia de minerales durante su preparación no debe alterarse su composición evitando tanto su contaminación como la posible de elementos traza. Una vez preparado el material adecuado, homogéneo y estable debe abordarse un estudio de exactitud y precisión para la determinación de los analitos en el material con el objeto de certificar sus valores estos deben ser mejor aproximación al valor verdadero, con la mínima incertidumbre. (R. Mamani 2018)

## CAPITULO III

### 3 METODOLOGIA ANALITICA

#### 3.1 Calificación del equipo de absorción atómica

Para la calificación del equipo de Absorción Atómica se utiliza lampara de Cobre, en la verificación de: estabilidad de línea base, velocidad de nebulización y concentración característica.

**3.1.1 Estabilidad de línea base;** se realiza mediciones de absorbancia en intervalos de tiempo de 2,5,7,10,12 y 15 min en flama apagada y encendida

**3.1.2 Velocidad de nebulización;** se pesa en un matraz aforado de 50 mL con el agua destilada, se deja en ambiente con el equipo, se anota temperatura ambiente. Se realiza la lectura en 2 minutos y luego se vuelve a pesar los matraces aforados.

**3.1.3 Concentración característica;** se preparan soluciones estándar de cobre a partir de una solución patrón de 1000 mg/L de: 1,2,3,4,5 mg/L para luego evaluar la linealidad, precisión, exactitud e incertidumbre.

#### 3.2 Reactivos

- Ácido nítrico
- Ácido clorhídrico
- Acido Perclórico
- Acido Fluorhídrico
- Solución patrón de Ag 1000 mg/l
- Agua desionizada

**Tabla 3, Especificaciones de los reactivos para el análisis.**

Denominación	Especificaciones
Ácido nítrico (HNO <sub>3</sub> )	Pureza q.p. = a 69,7 % Impurezas Hierro < 0,1g/t
Ácido clorhídrico (HCl)	Pureza q.p. = 36 % a 38 % o mayor Impurezas Hierro < 2 g/t Plomo < 0,1g/t

Denominación	Especificaciones
Acido Perclórico (HClO <sub>4</sub> )	Pureza p.a. = 70 a 72 % Impurezas: Plomo máx. 0,05 g/t Plata máx. 0,001 g/t Aluminio máx. 0,1g/t Arsénico máx. 0,05 g/t Cadmio máx. 0,05 g/t Cobalto máx. 0,05 g/t Cobre máx. 0,10 g/t Hierro máx. 1 g/t
Acido Fluorhídrico (HF)	Pureza p.a. = 40 % Impurezas: Arsénico máx. 0,03 g/t Plata máx. 0,02 g/t Aluminio máx. 0,05 g/t Bismuto máx. 0,02 g/t Cadmio máx. 0,01 g/t Cobre máx. 0,02 g/t Hierro máx. 0,10 g/t Plomo máx. 0,02 g/t
Agua desionizada	Sin contenido de Plata.

Nota: p. a. = reactivo para análisis

q. p. = reactivo químicamente puro

### 3.3 Materiales, equipos e instrumentos de laboratorio.

- Balanza Analítica con precisión 0,0001 g
- Absorción Atómica con precisión 0,0001 Abs
- Vasos de precipitado de 250, 400 ó 600 mL.
- Vasos teflón de 250 mL
- Matraz Aforado de 100 mL (+/-0,10 mL)

- Matraz Aforado de 50 mL (+/-0,10 mL)
- Embudos plásticos
- Plancha con extractora de humos.

### 3.4 Preparación de muestras y preservación.

- La preparación de este tipo de muestras consiste en: Secado, pulverizado, embolsado y codificado.
- Registrar todos los datos en el Registro de Preparación de Muestras.
- Pesar 100g de la muestra y secar.
- Colocar los 100 g de muestra en el disco de anillas y pulverizar según los datos de la tabla 4.
- Sacar del disco de anillas de la muestra pulverizada, depositar sobre un papel con ayuda de una brocha e introducir en la bolsa con su respectivo código.
- Sellar la bolsa y realizar el ensayo.

**Tabla 4. Preparación de muestras**

<b>MINERAL</b>	<b>PESO (g)</b>	<b>TIEMPO (s)</b>	<b>DISCO</b>
Rocas o menas	*100	*90 o más si es necesario.	Acero / Cr

\*Valores con variación del 5 %

#### 3.4.1 Materiales y equipos para preparar la muestra de mineral.

- Espátula
- Brocha
- Paños
- Bolsas de plástico
- Balanza Analítica
- Pulverizador de anillas
- Cuarteador
- Compresora (Aire comprimido)
- Horno de secado

Antes y después de cada preparación, se debe limpiar el disco de anillas con sílice, aire comprimido y paño húmedo. Todo papel es utilizado una sola vez.

### 3.5 Descripción del procedimiento

Para rango de 29,90 a 1400 g/t

1. Pesar  $0,5\text{g} \pm 0,0005\text{g}$  de la muestra en vaso de teflón de 250 mL.
2. Humedecer la muestra con agua, luego agregar 10 ml de ácido clorhídrico, 10 mL de ácido nítrico, y 2 mL de ácido perclórico.
3. Atacar en plancha media hervir hasta sequedad total cubriendo con un vidrio de reloj, después agregar 2 mL de ácido fluorhídrico y llevar a sequedad.
4. Enfriar añadir 25 mL de ácido clorhídrico aproximadamente, hervir a plancha suave hasta disolución total de las sales.
5. Trasvasar en un matraz volumétrico de 100 mL y aforar con agua desionizada.
6. Determinar Ag por EAA, proceder un blanco en paralelo.

Para rango de 1400 a 2100 g/t

1. Pesar  $0,2\text{ g} \pm 0,0005\text{g}$  de muestras en vaso de teflón de 250 mL.
2. Humedecer la muestra con agua desionizada, luego agregar 15 mL de ácido clorhídrico, 5 mL de ácido nítrico, 2 mL de ácido perclórico. y 2 mL de ácido fluorhídrico.
3. Atacar en plancha suave hasta semi sequedad cuidando las proyecciones de la muestra.
4. Enfriar y agregar 30 mL de HCl, llevar a plancha caliente hasta disolución de las sales.
5. Enfriar y transferir la solución a un matraz aforado de 100 mL.
6. Aforar con agua desionizada y homogenizar.
7. Determinar Ag por EAA, proceder un blanco en paralelo.

Para preparar curvas de Calibración de Ag final a partir de 1000 mg/L; 10 mL de la disolución de referencia de 1000 mg/L diluidos a 100 mL dan 100 mg/L

**Tabla 5. Curva de calibración**

Ag final de 100 mg/L.		Concentraciones
Volumen de Alícuota de 100 mg/L	Volumen de Aforo (mL) mas 25 mL 30% HCl p.a.	mg/L

0 mL	100	0
0,1mL	100	0,1
0,3 mL	100	0,3
0,5 mL	100	0,5
1,0 mL	100	1
2,0 mL	100	2
5,0 mL	100	5

**3.5.1 Condiciones del equipo.** Como se establece en la tabla 6.

**Tabla 6. Condiciones del equipo de EAA**

LONGITUD DE ONDA	328,07 nm
ABERTURA	0,7 mm
QUEMADOR	10
MEZCLA	AIRE - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
CORRIENTE DE LAMPARA	12 mA
GANANCIA DE ENERGIA	48-50
AA-BG	SI

**3.5.2 Equipo de lectura: Aplicable a Espectrofotómetro de Absorción Atómica  
Marca PERKIN ELMER PIN AACLE 900F**

**3.5.2.1 Salud, seguridad y medio ambiente**

Como factor fundamental en la operación de un espectrómetro de absorción atómica existen controles automáticos de corte e inhibición de funcionamiento por colocación y/o selección incorrecta del mechero, nebulizador, drenaje de la cámara de combustión, presión de gases baja, apagado de la llama. Si cualquiera de estas trabas de seguridad se encuentra activada. Asimismo, en caso de corte de energía, el sistema debe apagar la llama en forma secuencial, siendo esto especialmente crítico en la llama de óxido nitroso-acetileno. El analista debe usar lentes de seguridad, guardapolvo antiácido, zapatos de seguridad y guantes al manipular muestras y/o soluciones ácidas o cianuradas.

Condiciones ambientales

- Temperatura de operación: 20°C a 25°C (variación: +/- 2°C)



- Humedad relativa: 20% a 80%
- Presión Atmosférica a 450 mmHg

### 3.5.2.2 Control de equipos y lámparas

**a) Equipos:** Verificar previamente al encendido que todas las condiciones mecánicas y eléctricas de los equipos se encuentren en buen estado y evidenciar en el registro “verificación de condiciones de equipos” al inicio de cada turno.

**b) Lámparas:** La mejor manera de determinar si una lámpara se está deteriorando es controlar el % ganancia, esto se hará mensualmente registrando el % de ganancia de cada una, en el registro utilizado el inventario y verificación de lámparas de AAS indica automáticamente si la lámpara está conforme o no.

### 3.5.2.3 Procedimiento de lectura

- ✓ Encender el extractor de gases y la compresora, esta última previamente purgada
- ✓ Encender la computadora del Espectrofotómetro.
- ✓ Cuando aparezca el escritorio del sistema operativo Windows, hacer doble clic en el icono Syngistix for AA.
- ✓ Colocar cabezal de 10 cm., Instalar lámpara de Cu para optimizar la señal y alinear el cabezal, activando la plantilla existente.
- ✓ Encender la flama, alinear el cabezal y optimizar la señal con estándar de Cu de 5 ppm (valor debe ser igual a 0.600 U.A. aproximadamente).
- ✓ Seleccionar el método y la plantilla donde se registrará las lecturas (Excel).
- ✓ Construir la curva de calibración con los estándares correspondientes
- ✓ Indicia la lectura de las muestras, teniendo en cuenta que se debe verificar la curva con el patrón correspondiente cada 5 muestras por lo máximo.
- ✓ Diluir las muestras que sobre pasen el punto más alto de la curva según sea el caso en 10x y 25x.
- ✓ Una vez concluido con la lectura de las muestras, guardar las lecturas correctamente.
- ✓ Apagar la llama, la lámpara, realizar el purgado del equipo.
- ✓ Apagar el equipo, la compresora y el extractor de gases.

## 3.6 Metodología de la investigación

### 3.6.1 Ámbito de estudio

El presente trabajo de investigación se realizó en el Departamento de La Paz, las pruebas experimentales se desarrollaron en el laboratorio de Calidad de la empresa SGLAB S.R.L.

### **3.6.2 Muestra del mineral**

Las muestras de mineral con la que se trabajó son material de referencia certificado, con características de concentrados de plomo y cobre de; 40, 327, 1154 y 2100 g/t,

### **3.6.3 Análisis de datos.**

$$Ag (g/t) = \frac{Vol * Abs - Conc}{m} \quad (32)$$

Donde: Vol es el volumen de aforo de la solución, Abs-Conc es la lectura de la muestra y m es la masa de la muestra mineral.

### **3.6.4 Determinación de la linealidad**

Para determinar la linealidad del método se realizan los siguientes: Se determina un intervalo de trabajo (40 – 2100) g/t, se toma este rango de estudio porque existe plata de baja concentración. Realizar los análisis para cada concentración MRC, de forma independiente y calcular el coeficiente de correlación, intercepto y pendiente.

### **3.6.5 Determinación del límite de detección y cuantificación**

Para la determinación de los límites de detección y cuantificación: Considerar los datos del estudio de linealidad. Realizar mediciones de blanco de soluciones de plata de baja concentración. Se utiliza el valor mínimo que es de 40 g/t de plata (4 mediciones por duplicado).

### **3.6.6 Determinación de la precisión; Repetibilidad y Precisión Intermedia**

Realizar para la repetibilidad, 10 repeticiones para cada nivel de concentración. Considerar para la repetibilidad: misma muestra, método, laboratorio, reactivos, condiciones ambientales, tiempo y analista.

Para la precisión intermedia interna realizar, para cada nivel de concentración 4 repeticiones diarias (durante 5 días) y a diferentes temperaturas. Considerar para la precisión intermedia: misma muestra, método, laboratorio, personal, diferente tiempo y condiciones ambientales.

### **3.6.7 Determinación de la exactitud**

Para la determinación de la exactitud se realiza lo siguiente: Considerar los datos del intervalo lineal, considerar los datos de muestra de referencia y realizar 10 repeticiones de cada nivel de concentración.

## CAPITULO IV

### 4 RESULTADOS Y DISCUSIONES

**4.1 Calificación de operación y desempeño del equipo de Espectroscopia de Absorción Atómica Perkin Elmer 900F.** La estabilidad de la línea base es muy importante del instrumento, ya que la medición EAA es un método comparativo. Si la medición de la línea base es inestable, las condiciones de medición lo afectarán creando mayor error aleatorio en la medición. En la tabla 7 y 8 los valores obtenidos de la (DS) son menores a los criterios de aceptación.

#### 4.1.1 Estabilidad de la línea base.

**Tabla 7. Estabilidad de la línea base con flama apagada**

Flama Apagada		
Nº	Tiempo [min]	Absorbancia
1	2	-0,0058
2	5	-0,0058
3	7	-0,0028
4	10	-0,0046
5	12	-0,0058
6	15	-0,0068
Desviación Estándar (DS)		0,0014
Criterio de Aceptación		0,0015

**Tabla 8. Estabilidad de la línea base con flama encendida**

Flama Encendida		
Nº	Tiempo [min]	Absorbancia
1	2	-0,0058
2	5	-0,0038
3	7	-0,0028
4	10	-0,0050
5	12	-0,0058
6	15	-0,0078
Desviación Estándar		0,0017
Criterio de Aceptación		0,0020

El equipo cumple con la prueba de estabilidad.

**4.1.2 Velocidad de nebulización.** En la tabla 9 se verifica midiendo los mililitros del líquido que son introducidos durante un minuto. La velocidad estará determinada de acuerdo a la optimización que se haga del nebulizador utilizado.

Temperatura del agua =18 [°C]

Densidad del agua =0.998192 [g/mL]

**Tabla 9. Velocidad de nebulización**

Nº	Tiempo (min)	Masa Inicial [g]	Masa Final [g]	Masa de agua nebulizada [g]	Volumen Nebulizado [mL]	Velocidad de Nebulización [mL/min]
1	2	156,5940	140,7112	15,8828	15,91	7,96
2	2	156,0756	140,0058	16,0698	16,10	8,05
3	2	154,4317	139,4258	15,0059	15,03	7,52
4	2	157,4589	141,9377	15,5212	15,55	7,77
					Promedio	7,82

Criterio de Aceptación; Mínimo = 7 [mL/min] hasta Máximo = 9 [mL/min]

El equipo cumple con la velocidad de nebulización

#### 4.1.3 Concentración Característica

Se utilizan 5 soluciones preparadas a partir de una solución patrón certificada de cobre de 1000 ppm que se muestra en la tabla 10. La contribución a la incertidumbre expandida proveniente de la incertidumbre de la concentración.

##### 4.1.3.1 Prueba de linealidad.

**Tabla 10. Curva de calibración**

Solución, Estándar Cu (mg/L)	Absorbancia medida	Absorbancia calculada
0,0	0,0004	0,0106
1,0	0,1530	0,1501
2,0	0,3005	0,2896
4,0	0,5750	0,5686
5,0	0,6980	0,7081

**Tabla 11. Parámetros de la regresión de la tabla 10 para evaluar linealidad**

Intersección	$a = 0,0106$
Pendiente	$b = 0,1395$
Coefficiente de correlación	$r^2 = 0,9989$

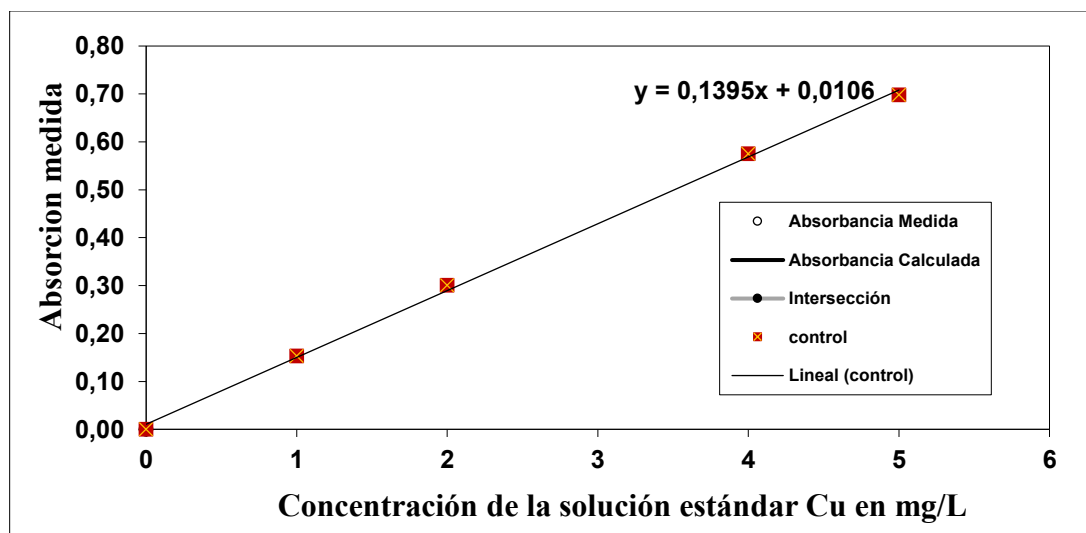


Figura 18. Regresión lineal de la tabla 10

Fuente: Elaboración propia

Especificación del método: Criterio de aceptación del coeficiente de correlación  $r^2 > 0,9950$ . El equipo cumple con la prueba de linealidad

**Tabla 12. Evaluación de la linealidad de la figura 18 obtenida en Excel**

Promedio	2,4 [mg/L]
Error típico = Desviación estándar residual S	0,011168824
Error típico porcentual	0,465367678
Numero de mediciones	$p = 1$
Número de puntos de curva de calibración	$n = 5$
Sxx	17,2000

Los resultados obtenidos en la tabla 11 y 12 se evalúa el comportamiento del instrumento, así como la optimización que efectúan los usuarios del espectrofotómetro de absorción atómica.

**Tabla 13. Valor de la solución estándar de Cu 5 mg/L leídas como muestra**

No de medición	"Absorbancia medida"	"Concentración calculada en (mg/L) "
1	0,6990	4,935
2	0,6947	4,904
3	0,6990	4,935
Promedio en mg Cu/L		4,925
Incertidumbre		0,100
Desviación estándar en mg Cu/L		0,018
Coeficiente de variación en %		0,361
Valor de referencia en mgCu/L		5 [mg/L]
Sesgo en mgCu/L		-0,075
Sesgo en %		1,508
Error Total		0,077
Error Total en %		1,550
Exactitud		98,45

En la tabla 13 se reporta la concentración característica y su DS de 0,018 es menor a 0,135 que es la "Repetibilidad límite del equipo en mg/L", el criterio de exactitud "Sesgo máximo para 5 mg/L en %" es 2,75 teniendo un pequeño sesgo de 1,508 % menor al sesgo máximo de aceptación.

#### 4.1.3,2 Límite de detección

**Tabla 14. Lecturas obtenidas del blanco para determinar limite detección**

Nº	"Concentración del Blanco en mg/l"	"Absorbancia medida"	"Concentración calculada en mg/l "
1	0	-0,0003	-0,078
2	0	0,0016	-0,064
3	0	0,0009	-0,069
4	0	0,0005	-0,072
5	0	0,0006	-0,072
6	0	-0,0020	-0,090

**Tabla 15. Resultado del límite de detección del blanco de la tabla 14**

Promedio en mg Cu/L	-0,074
Desviación estándar en mg Cu/L	0,009
Límite de detección: Blanco + s * 3 =	-0,0474
LIMITE DE CUANTIFICACION: Blanco + s * 10 =	0,0152
Criterio de Aceptación LD	0,02 mg/L

La tabla 14 reporta los datos leídos del blanco para determinar el límite de detección reportados en la tabla 15, siendo menor al criterio de aceptación el equipo cumple con el límite de detección que está estrechamente relacionado con el ruido, a mayor límite de detección indica que el ruido es más alto.

#### 4.2 Resultados de la curva de calibración solución patrón Ag 1000 mg/l.

##### 4.2.1 Linealidad de la curva de calibración.

Para la determinación de la linealidad del método, se evaluó una gráfica de la curva de calibración, de soluciones conocidas a partir de una solución patrón de 1000 mg/L, se obtuvo por triplicado a una longitud de onda de 328,07 nm que se reporta en la tabla 16.

**Tabla 16. Lecturas obtenidas de las soluciones estándar de plata a 328,07 nm, para determinar la linealidad.**

Concentración (mg/L)	Abs.1	Abs.2	Abs.3	Abs. Media	SD	%RSD
0,0	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	173,21
0,1	0,0402	0,0398	0,0397	0,0399	0,0003	0,66
0,3	0,0798	0,0804	0,0804	0,0802	0,0003	0,43
0,5	0,1198	0,1202	0,1204	0,1201	0,0003	0,25
1,0	0,2197	0,2204	0,2203	0,2201	0,0004	0,17
2,0	0,3985	0,3990	0,3991	0,3989	0,0003	0,08
3,5	0,6810	0,6820	0,6821	0,6817	0,0006	0,09
5,0	0,9463	0,9464	0,9474	0,9467	0,0006	0,06

En este estudio la linealidad se evaluó mediante el coeficiente de correlación de Pearson ( $r$ ) a través de la ecuación (11) obteniendo un  $r^2$  de 0,9991; donde  $r$  indica el grado de asociación entre dos variables (en este caso absorbancia y concentración) y ( $r^2$ ), indica qué tan bueno es el modelo de regresión utilizado. Los criterios de aceptación para ambos parámetros son que  $r$  y  $r^2$  deben ser mayores que 0,995 (Cañez 2015). La Figura 19 es la regresión lineal de la tabla 16, los valores son mayores que 0,995 por lo tanto la linealidad es aceptable.

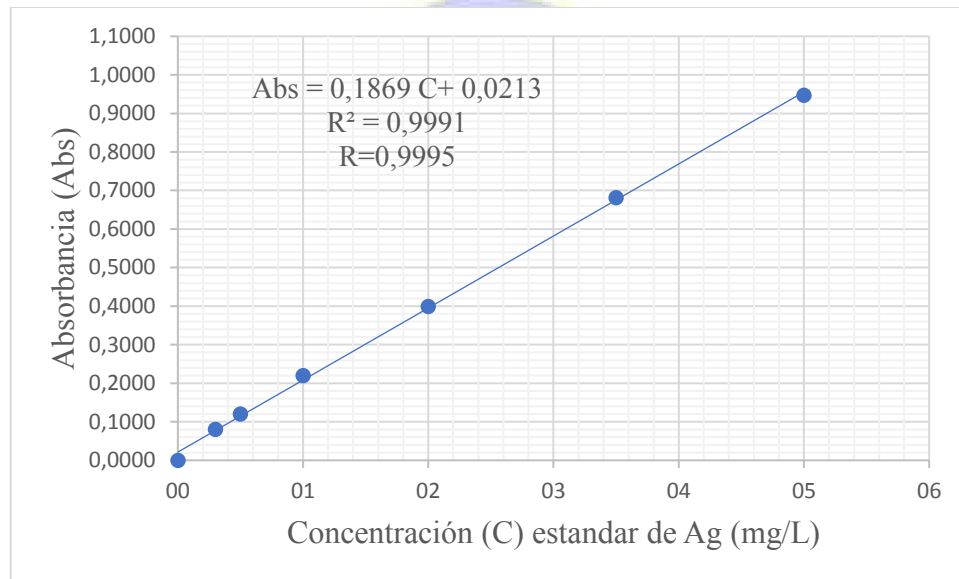


Figura 19. Gráfica para determinar la linealidad de la curva de calibración  
Fuente. - Elaboración propia

Sin embargo, el mejor indicador para evaluar un modelo lineal es una prueba estadística en el que se calcula un valor  $t$  el cual es comparado con el valor  $t$  tabulado para un nivel de confianza requerido y  $n-2$  grados de libertad.

$$t_r = \frac{|r|\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}} = \frac{|0,9995|\sqrt{8-2}}{\sqrt{1-0,9991}} = 81,61 \quad (33)$$

El valor de  $t$  tabulado para 8 grados de libertad al 95% de confianza es igual a 2,365 debido a que el valor  $t_r \geq t_{\text{tabulado}}$ , se puede concluir que existe correlación lineal entre la concentración y la absorbancia.

**4.2.2 Precisión de la curva de calibración.** La evaluación de la precisión se aprecia en la tabla 17, la cual se realizó a tres concentraciones distintas en el mismo laboratorio y en diferentes días.



**Tabla 17. Datos para la determinación de la precisión del método.**

Nº	Concentración de Ag 0,5 mg/L	Concentración de Ag 1,0 mg/L	Concentración de Ag 5,0 mg/L
1	0,504	0,993	5,003
2	0,502	0,99	5,012
3	0,498	0,991	5,012
4	0,498	0,995	5,009
5	0,501	0,996	4,987
6	0,505	0,996	4,986
7	0,497	0,996	4,991
8	0,498	0,992	5,023
9	0,499	0,997	5,035
10	0,499	0,991	5,014
<b>Media</b>	0,500	0,994	5,007
<b>SD</b>	0,0028	0,0026	0,0158
<b>%RSD</b>	0,5533	0,2601	0,3162

Se evaluó mediante el %CV (%RSD) tal y como se puede apreciar en la Tabla 17, los resultados para este parámetro no exceden el 1%, por lo cual, la precisión para este método analítico se considera aceptable, ya que para métodos instrumentales debe ser menor a 2% (Sanchez 2016)

#### 4.2.3 Sensibilidad de la curva de calibración

Para la determinación de los límites de detección y cuantificación se tomaron los datos de la figura 19 de curva de calibración para determinar la linealidad. A partir de estos datos se encontró el modelo matemático de regresión lineal.

$$Abs = 0,1869 C + 0,0213 \quad (34)$$

El valor de " Abs bl "se obtiene por extrapolación de la respuesta a concentración cero y el valor de "b" es el valor de la pendiente:

$$Abs\ bl = 0,0213 \quad (35)$$

$$b = 0,186917 \quad (36)$$

Adicionalmente se calculó el valor de " $S_{y/x}$ " error típico o varianza residual mediante Excel en análisis de datos.

$$S_{y/x} = 0,01131544 \quad (37)$$

#### 4.2.4 Límite de detección de la curva de calibración

El límite de detección es la mínima cantidad de analito en la muestra que se puede detectar, aunque no necesariamente cuantificar bajo dichas condiciones experimentales.

$$LOD = 3 * 0,01131544 + 0,0213 = 0,0552 \text{ mg/L} \quad (38)$$

#### 4.2.5 Límite de cuantificación de la curva de calibración

El límite de cuantificación, bajo las condiciones experimentales descritas con una apropiada precisión y exactitud.

$$LOQ = 10 * 0,01131544 + 0,0213 = 0,1345 \text{ mg/L} \quad (39)$$

Los resultados obtenidos muestran que el método por espectroscopia de absorción atómica para la cuantificación de plata es lineal, preciso, exacto y que es capaz de cuantificar como mínimo 0,1345 mg/L de plata.

### 4.3 Validación del método Espectroscopia de Absorción Atómica para determinar Ag en mineral

#### 4.3.1 Determinación de la linealidad del método

Los resultados de la tabla 18 obtenidos de las pruebas experimentales para la linealidad, el cual se realizó 38 mediciones en cuatro niveles de concentraciones: 40, 327, 1154 y 2100 g/t de plata en mineral concentrado de plomo y cobre.

**Tabla 18. Resultados de la Linealidad del método utilizando MRC**

Nivel	Concentración del MRC Ag (g/t) en mineral	Concentración de los ensayos obtenidos de Ag (g/t) en mineral
1	40	39,00
2	327	330,38
3	1154	1152,94
4	2100	2103,81

### 4.3.1.1 Criterios de aceptación de datos atípicos según el test de Grubbs.

En la tabla 19 se evalúa mediante Excel la existencia de datos anómalos, con la prueba de G de Grubbs, a un nivel de confianza del 95 %.

**Tabla 19. Criterio estadístico G de Grubbs para la evaluación de los datos**

Nivel	Ensayos Ag (g/t) en mineral		$\bar{x}$	$\bar{\bar{x}}$	S	G Grubbs	G tablas 95 %	Criterio $G_{tab} > G_{cal}$
1	42,00	43,00	42,50	39,00	2,27	1,5403	1,715	Correcto
	36,00	40,20	38,10					
	34,01	40,02	37,02					
	40,02	43,00	41,51					
	38,25	36,00	37,13					
2	337,04	325,02	331,03	330,38	0,90	0,7186	1,715	Correcto
	330,01	330,36	330,18					
	323,16	336,92	330,04					
	329,05	333,91	331,48					
	331,14	327,20	329,17					
3	1155,09	1161,98	1158,54	1152,94	5,48	1,0203	1,715	Correcto
	1140,63	1148,21	1144,42					
	1144,24	1162,31	1153,27					
	1146,14	1167,41	1156,78					
	1139,98	1163,42	1151,70					
4	2110,19	2100,40	2105,29	2103,81	3,35	0,4413	1,481	Correcto
	2109,80	2094,82	2102,31					
	2085,15	2130,16	2107,65					
	2110,25	2089,75	2100,00					

El criterio estadístico y la condición de  $C_{tab} > C_{cal}$  y  $G_{tab} > G_{cal}$  de tabla 19 y 20, se aceptan los valores obtenidos en los ensayos, debido a que cumplen con la condición. Para luego evaluar la linealidad e intervalo de trabajo.

**4.3.1.2 Criterios de aceptación de datos atípicos según el test de Cochran.** La tabla 20 se evalúa mediante Excel la existencia de datos anómalos, en un conjunto de datos agrupados de dos, con la prueba de C de Cochran, a un nivel de confianza del 95 %.

**Tabla 20. Criterio estadístico C de Cochran para la evaluación de los datos**

Nivel	Ensayos Ag (g/t) en mineral		DS	(DS) <sup>2</sup>	$\Sigma(\text{DS})^2$	C Cochran	C tablas 95 %	Criterio $C_{\text{tab}} > C_{\text{cal}}$
1	42,00	43,00	0,71	0,50	31,25	0,578	0,841	Correcto
	36,00	40,20	2,97	8,83				
	34,01	40,02	4,25	18,06				
	40,02	43,00	0,01	0,00				
	38,25	36,00	1,97	3,87				
2	337,04	325,02	8,50	72,26	186,62	0,508	0,841	Correcto
	330,01	330,36	0,25	0,06				
	323,16	336,92	9,73	94,72				
	329,05	333,91	3,43	11,80				
	331,14	327,20	2,79	7,78				
3	1155,09	1161,98	4,87	23,76	716,67	0,383	0,841	Correcto
	1140,63	1148,21	5,36	28,78				
	1144,24	1162,31	12,78	163,27				
	1146,14	1167,41	15,04	226,14				
	1139,98	1163,42	16,57	274,72				
4	2110,19	2100,40	6,92	47,93	1382,81	0,732	0,906	Correcto
	2109,80	2094,82	10,59	112,17				
	2085,15	2130,16	31,82	1012,7				
	2110,25	2089,75	14,49	210,02				

**4.3.1.3 Evaluación de los resultados de la linealidad del método**

Para la linealidad del método con los valores de las tablas 18 y 21 se realizó un análisis estadístico estableciendo un modelo lineal:

$$y=a+xb \quad (40)$$

Donde:  $y$  = valores experimentales y  $x$  = muestra de referencia certificada (MRC).

Los resultados de las pruebas de ensayo para la determinación de la linealidad, se presentan en la Tabla 21 y se puede apreciar en la figura 20 que los puntos no están dispersos.

**Tabla 21. Resultados estadísticos para el modelo de Linealidad.**

Nivel	MRC Ag (g/t) en mineral	Promedio de la Conc. de Ag Obtenidas
1	40	39,00
2	327	330,38
3	1154	1152,94
4	2100	2103,81
<b>Pendiente (b)</b>		1,0012
<b>Intercepto (a)</b>		0,1587
<b>Coefficiente de correlación (R)</b>		0,999993214
<b>R<sup>2</sup></b>		0,999986428
<b>Covarianza</b>		643883,8627
<b>t<sub>calculado</sub></b>		383,8753
<b>t<sub>tabulado</sub></b>		4,303

Para la determinación de  $t_{cal}$  se trabaja con un grado significativo del 95 % y  $(p-2)$  grados de libertad comparando con el valor tabulado para el nivel de confianza requerido ( $\alpha = 0,05$ ) por lo que se tiene  $\alpha = 0,05$   $t_{tab} = 4,303$

Evaluando el criterio de aceptación para la linealidad con t- Student se concluye que:  $t_{cal} 383,8753 \geq t_{tab} 4,532$  con estos resultados podemos decir que existe correlación entre los valores de referencia y los valores experimentales de la respuesta del método específico.

Para el análisis del resultado de covarianza para la evaluación de la linealidad:

Si  $COV=0$  el sistema este incorrelacionado

Si  $COV<0$  el sistema tiene proporcionalidad indirecta

Si  $COV>0$  el sistema tiene proporcionalidad directa

El resultado de la covarianza es mayor a 0, indica que el sistema es proporcionalmente directo y lineal entre los rangos de 39,00 y 2103,81 g/t de Ag en muestras de mineral.

En la Figura 20, se construye el gráfico con los valores obtenidos de Ag experimentales y valores de los MRC.

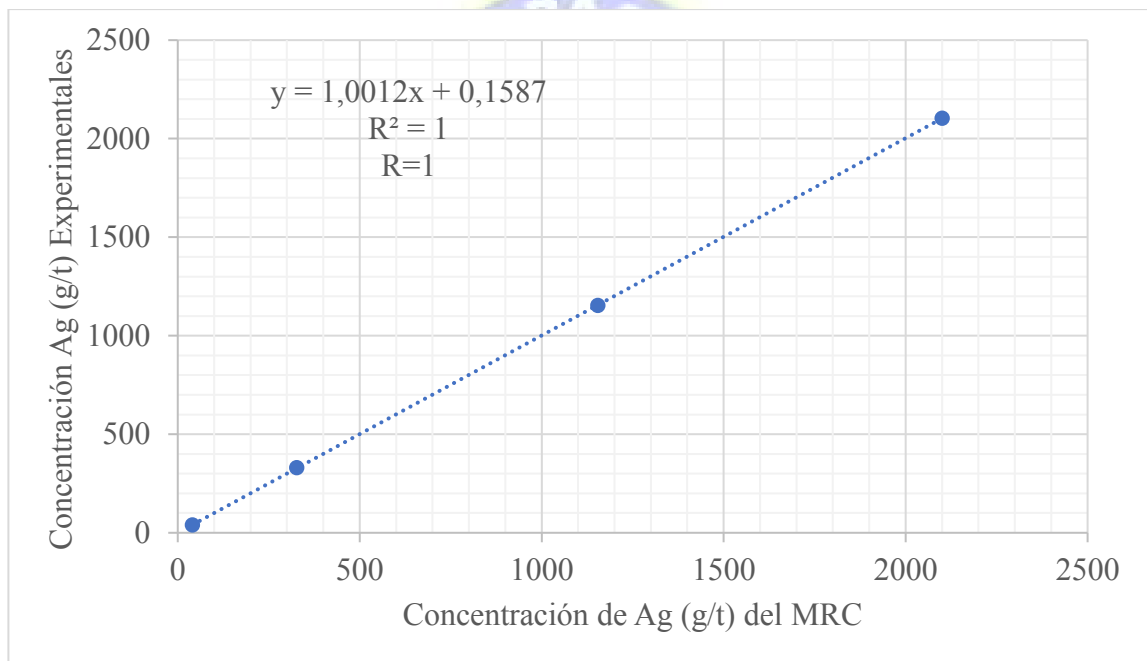


Figura 20. Regresión lineal del intervalo de trabajo del método

Fuente: Elaboración propia

Con la evaluación estadística se demuestra que se cumple la correlación entre los resultados obtenidos en la parte experimental, la covarianza demuestra que es proporcionalmente directo.

#### 4.3.2 Resultados de límite de detección y límite de cuantificación

##### 4.3.2.1 Límite de Detección y Cuantificación en base a la recta de regresión lineal del método

Las pruebas del límite de detección y cuantificación son evaluadas a partir de las concentraciones que se muestran en la Tabla 22.

**Tabla 22. Resultados del límite de detección y límite de cuantificación del método**

Nivel	MRC Ag (g/t) en mineral	Promedio de la Conc. De Ag Obtenidas
1	40	39,00
2	327	330,38
3	1154	1152,94
4	2100	2103,81
<b>Pendiente (b)</b>		1,0012
<b>Intercepto (a)</b>		0,1587
<b>Coefficiente de correlación r</b>		0,999993214
<b>Erro típico (S<sub>y/x</sub>)</b>		2,9579
<b>LOD</b>		9,0324
<b>LOQ</b>		29,7377

Según los criterios de parámetros de validación del límite de detección y cuantificación se requiere medidas del valor mínimo del intervalo de trabajo, tabla 22, se realizaron 8 mediciones de un blanco fortificado con un contenido de analito de 40 g/t de Ag para evaluar el criterio de aceptación. Un criterio de aceptación adecuada es  $LC < LOD < LOQ$  que nos indica el valor verdadero de la media.

#### 4.3.2.2 Límite Crítico del valor mínimo del intervalo de trabajo.

**Tabla 23. Valores de concentración de MRC 40 g/t para el límite Crítico (LC)**

Numero de ensayo	Resultado de Ag (g/t)	
2	37,22	35,34
2	37,31	39,18
2	36,09	36,15
2	36,22	39,46
2	36,29	39,69
Promedio	37,29	
DS	1,59	

Si:  $t(0,05; \infty)$  1,645 valor determinado de la t Student (Anexo D1 , t - Student)

Utilizando la tabla 23 y la ecuación 15 calculamos:

$$LC = t(1 - \alpha; V) * DS \quad (41)$$

$$LC = 1,645 * DS = 1,645 * 1,59 = 2,61555 \quad (42)$$

Los parámetros de validación: límite de detección y cuantificación deben tener un criterio de aceptación adecuada es  $LC < LOD < LOQ$  que nos indica el valor verdadero de la media. Obtenemos los siguientes resultados:

$$LOD = 9,03 \quad \text{g/t Ag}$$

$$LOQ = 29,74 \quad \text{g/t Ag}$$

$$LC = 2,62 \quad \text{g/t Ag}$$

$$2,62 < 9,03 < 29,74$$

En este sentido se puede decir que cumple con la condición de criterios de aceptación

### 4.3.3 Resultados de la determinación de la precisión del método

#### 4.3.3.1 Repetibilidad y precisión intermedia.

La precisión del método se midió en términos de repetibilidad y precisión intermedia, realizando pruebas con las diferentes concentraciones de 4 niveles, presentadas en las tablas 24 y 25, realizando varias repeticiones para cada concentración y estas pruebas son significativa debido a que los datos obtenidos nos ayudarán a evaluar la precisión.

**Tabla 24. Resultados de la repetibilidad, niveles 1,2,3 y 4**

	Nivel			
	1	2	3	4
	Concentración de Ag del MRC (g/t)			
	40	327	1154	2100
<b>Promedio</b>	41,82	328,98	1151,41	2096,42
<b>DS</b>	2,43	18,78	6,00	15,87
<b>CV<sub>r</sub> %</b>	5,82	5,71	0,52	0,76
<b>CV<sub>h</sub> %</b>	21,93	29,91	36,11	39,52
<b>CV<sub>h</sub> %/2</b>	10,96	14,95	18,06	19,76



De acuerdo a Horwitz CVr% se puede concluir que los resultados de la tabla 24 cumple con el criterio de aceptabilidad de CVr% < (CVhi%/2).

**Tabla 25. Resultados de la precisión intermedia, niveles 1, 2, 3 y 4**

	Nivel			
	1	2	3	4
	Concentración de Ag del MRC (g/t)			
	40	327	1154	2100
<b>Promedio</b>	37,99	342,15	1142,99	2107,90
<b>DS</b>	2,99	24,68	18,78	24,66
<b>CV<sub>R</sub>%</b>	7,87	7,21	1,64	1,17
<b>CV<sub>h</sub>%</b>	21,61	30,08	36,07	39,55
<b>(2CV<sub>h</sub>Ri%/3)</b>	14,41	20,06	24,05	26,37

En la tabla 25 se observan los resultados de Horwitz, se puede decir que cumple el criterio de aceptabilidad. CVR % < (2CVhRi %/3).

Por otro lado, el porcentaje de la relación entre la repetibilidad y la precisión intermedia es calculado mediante la Ecuación:

$$\% r\&R = \sqrt{\%CV_r^2 + \%CV_R^2} \quad (42)$$

**Tabla 26. Resultados de la Reproducibilidad, niveles 1, 2, 3 y 4**

	Nivel			
	1	2	3	4
	Concentración de Ag del MRC (g/t)			
	40	327	1154	2100
<b>CV<sub>r</sub> %</b>	5,82	5,71	0,52	0,76
<b>CV<sub>R</sub> %</b>	7,87	7,21	1,64	1,17
<b>r&amp;R %</b>	9,79	9,20	1,72	1,40

El sistema de medición es aceptable de acuerdo al criterio de aceptación  $r\&R < 10\%$ . de resultados que se observan en la tabla 26.

#### 4.3.4 Resultados de la determinación de Exactitud

La exactitud del método se calculó el sesgo y el ECMR que reporta la tabla 27.

**Tabla 27. Resultados en la determinación de Exactitud del método**

Nivel	MRC Ag (g/t) en mineral	Resultados experimentales de Ag (g/t) en mineral		$\bar{x}$	DS	Sesgo	EMCR	%EMCR
39,25	40	42,00	43,00	39,00	2,27	-1,00	0,0509	5,09
		36,00	40,20					
		34,01	40,02					
		40,02	40,01					
		38,79	36,00					
332,75	327	337,04	325,02	330,38	0,90	3,38	0,0107	1,07
		330,01	330,36					
		323,16	336,92					
		329,05	333,91					
		331,14	327,20					
1148,03	1154	1155,09	1161,98	1152,94	5,48	-1,06	0,00047	0,47
		1140,63	1148,21					
		1144,24	1162,31					
		1146,14	1167,41					
		1139,98	1163,42					
2114,15	2100	2110,19	2100,40	2103,81	3,35	3,81	0,0024	0,24
		2109,80	2094,82					
		2085,15	2130,16					
		2110,25	2089,75					

El sesgo es de -1,06 g/t a 3,81 g/t, idealmente tendría que ser 0.

**4.3.5 Robustez.** La robustez del método, se determinó ejecutando un diseño factorial de  $2^3$ . Las variables seleccionadas para la evaluación de la metodología fueron: tiempo de

digestión ácida en la plancha, volumen de ácido fluorhídrico y volumen de ácido clorhídrico para disolver las sales. En la tabla 28, se muestran los resultados de las concentraciones (g/t) obtenidas para los MRC de 327 y 1154 (g/t)

**Tabla 28. Tabla para determinar la robustez del método EAA**

N° de Ensayo	Variable			Concentración	
	Tiempo (min)	Volumen de HF (ml)	Volumen de HCl (ml)	Nivel 1	Nivel 3
1	20	2	20	331	1146,22
2	40	2	20	320	1135,04
3	60	2	20	325	1105,18
4	20	5	25	327	1119,14
5	40	5	25	330	1159,03
6	60	5	25	332	1157,64
7	20	7	30	328	1154,69
8	40	7	30	322	1154,50
9	60	7	30	325	1153,85
			Promedio	326,67	1142,81
			DS	4,06	19,14
			Sesgo ( $\delta$ )	0,33	11,19
			%ECMR	1,25	1,92
			$t_{\text{exp}}$	0,2462	1,7539
			$t_{\text{tab}}$	1,860	1,860

En la tabla 28 se hace una evaluación de la exactitud de los ensayos en diferentes factores como el tiempo de digestión, la cantidad de HF y la cantidad de volumen de HCl, con el criterio de la  $t_{\text{exp}} < t_{\text{tab}}$  se puede aceptar que los datos están próximas al valor de referencia, que no existe efecto en los ensayos de los factores.

#### 4.3.6 Incertidumbre

Para calcular la incertidumbre de los resultados se debe identificar todas las fuentes de incertidumbre, es posible agrupar términos y calcular la incertidumbre de forma global, aprovechando la información que se ha generado durante el proceso de validación.

$$u_c = \sqrt{(u_{precision})^2 + (u_{trazabilidad})^2} \quad (43)$$

Incertidumbre debida a la repetibilidad, son fuentes de error aleatorios, pudiendo ser estimadas a partir de distribuciones estadísticas que pueden ser caracterizadas a partir de desviaciones estándar de un resultado obtenido.

$$u_r = \frac{S}{\sqrt{p}} \quad (44)$$

Donde: S: desviación estándar global de repetibilidad y p: número de análisis.

Incertidumbre debida a la trazabilidad: Teniendo en cuenta la incertidumbre del MRC y la precisión intermedia del método.

$$u_{trazabilidad} = \sqrt{\left(\frac{U_{MRC}}{k}\right)^2 + \left(\frac{S_R}{\sqrt{n}}\right)^2} \quad (45)$$

El primer término de la ecuación 45 corresponde al cuadrado de la incertidumbre estándar del MRC dividida por el factor de cobertura K y el segundo término corresponde a la precisión intermedia del MRC.

Incertidumbre debida a otros términos: En caso de que se analicen muestras de diferentes minas es posible que la matriz de la muestra afecte al resultado final y dicho efecto debe considerarse como un término más de incertidumbre. En el caso que presentamos hemos asumido que se analizan siempre muestras de una misma mina.

$$U = 2 * u_c \quad (46)$$

En tabla 29 se presentan los resultados de las incertidumbres de cada Material de Referencia con un K de cobertura igual a 2.

**Tabla 29. Tratamiento de datos para la estimación de la incertidumbre**

Nivel	MRC Ag (g/t)	$u_r$	$u_t$	$u_c$	$U \left(\frac{g}{t}\right)$	$U (\%)$
1	40	0,7684	1,1471	1,3868	2,7736	0,0003
2	327	5,9387	12,68	14,0018	28,0036	0,0028
3	1154	1,8974	8,09	8,3095	16,619	0,0017
4	2100	5,0185	21,46	22,0390	44,078	0,0044

#### 4.4 Resumen de validación

En la Tabla 28 se resume los parámetros de validación realizados en la cuantificación de plata en minerales.

**Tabla 30. Resumen de validación del método**

<b>Resumen de Validación Determinación de plata por el método por EAA</b>			
Método	Espectroscópica de Absorción Atómica		
Analito	Plata (Ag)		
Unidades	g/t		
Matriz	Mineral		
Rango	40 -2100		
<b>Limites</b>			
En base a la curva de calibración	Valor	Unidades	
Límite de detección	9,03	g/t Ag	
Límite de Cuantificación	29,74	g/t Ag	
<b>Exactitud y Precisión</b>			
Nivel	Exactitud Sesgo	Repetibilidad %CV <sub>r</sub>	Precisión intermedia %CV <sub>R</sub>
1	-1,00	5,82	7,87
2	3,38	5,71	7,21
3	-1,06	0,52	1,64
4	3,81	0,76	1,17
<b>Criterios Estadísticos de aceptación</b>			
Pendiente	1,0012	Se acepta	
Intercepto	0,1587	Se acepta	
R <sup>2</sup>	0,999986428	Se acepta	
Linealidad	COV(x,y) = 643883,8627	Directamente proporcional	
Repetibilidad	CVr% < CVhi%/2	Cumple	
Precisión intermedia	CVr% < Cvhi%/3	Cumple	
Exactitud	Mayor al 99%	Aceptable	
Robustez	t <sub>exp</sub> < t <sub>tab</sub>	Cumple	
Incertidumbre máxima	44,078 (g/t)	Aceptable	

## CAPITULO V

### 5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- Se obtuvieron valores aceptables de la calificación del equipo de Absorción Atómica Perkin Elmer PinAAcle 900F, utilizando lámpara de cobre y soluciones patrón de Ag 1000 mg/L, requisito para la validación del método.
- En la curva de calibración se obtuvo una linealidad y precisión de las soluciones estándares preparadas a partir de la solución patrón de 1000 mg/L de Ag con un rango de 0 a 5 Ag mg/L que se trabajó.
- Se validó el método analítico por Espectroscopia de Absorción Atómica para determinar plata en minerales, en el laboratorio de Calidad SGLAB S.R.L. al cumplir con las especificaciones de la norma ISO/IEC-17025 del 2017 donde se demostró que el método tiene resultados confiables, comparables precisos y veraces.
- Los resultados del método cumplen con la validez al obtener el valor de la prueba de Cochran menor al tabulado, indica que los resultados son precisos y la prueba de Grubbs (G), son menores a los valores teóricos de tablas con un grado de confianza al 95%, refiere que los resultados no tienen valores atípicos.
- El método es preciso ya que el valor del %CV de los cuatro niveles es menor al valor de %CVh/2 del criterio de Horwitz. Además, los valores de la determinación del rango de precisión son menores al 10 %.
- El límite de detección del método LOD es 9,03 (g/t), este valor significa que es la menor cantidad de analito en la muestra que puede ser detectada pero no necesariamente cuantificada con grado de exactitud. El límite de cuantificación LOQ es 29,74 (g/t) este valor nos indica que es la concentración mínima que puede determinarse con un nivel aceptable de exactitud.
- Para la validación del método se evaluó los siguientes parámetros: el rango lineal o intervalo de trabajo que tiene una tendencia lineal de una concentración mínima de 39,00 g/t de Ag hasta 2103,81 g/t de Ag como matriz de mineral; esto indica que el método da la confianza que los análisis que se realizan en muestras de minerales para la determinación de plata están dentro de este rango, aquellas

muestras que tuvieran fuera del intervalo se aconsejan analizar con otra metodología.

- La linealidad del método tiene una relación directamente proporcional con la señal y la concentración del analito teniendo una covarianza mayor a cero y coeficiente de correlación de 0,999 como se trabajó con materiales de referencia certificados se pudo demostrar la trazabilidad de los resultados que se obtenga. La precisión del método es aceptable dentro del criterio estadístico.
- Se determinó la incertidumbre combinada a partir de la incertidumbre de precisión e incertidumbre de trazabilidad, el valor del factor de cobertura  $K = 2$  es para un 95% de nivel de confianza, la máxima incertidumbre es de 44,078 (g/t)
- Se recomienda realizar ensayos en otros rangos de linealidad para así observar el comportamiento de la Ley de Lamber Beer y hasta qué punto tiene comportamiento lineal.
- Validar otras metodologías analíticas por Espectroscopia de Absorción Atómica, para cuantificar otros metales como cobre, plomo, hierro, molibdeno, oro, arsénico y otros en muestras de minerales.
- Realizar ensayos de validación otras técnicas instrumentales como, por ejemplo: Fluorescencia de Rayos X de energía dispersiva.
- Tener protocolos e implementos de protección personal como lentes, guantes, guardapolvo en la manipulación de ácidos.

## 6 BIBLIOGRAFÍA

- Aponte, Mariela, y Irvin Francisco Calderón. «Tesis.» Universidad Nacional del Centro del Perú. Validación de un método de análisis de Espectroscopia de Absorción Atómica para minerales de plomo en el laboratorio del grupo GLENCORE unidad minera SANTANDER-TREVALI. Huancayo- Peru, 2014.
- Arias, Maria Cristina. «Proyecto de Grado.» Escuela Politécnica del Ejercito . Desarrollo de procedimientos para la validación de métodos de análisis de metales en agua por espectrometría de absorción atómica. Sangolqui-Ecuador, 2008.
- Ball, David W. Physical Chemistry. Canada: THOMSON BOOKS COLE, 2011.
- Cañez, Maria Guadalupe. «Validación de un Método Analítico para la Determinación de Fósforo por Espectrofotometría Ultravioleta Visible.» Revista de Ciencias Biológicas y de la Salud (Biotecnología), 2015: 33,34.
- Castellan, Gilbert W. Fisicoquímica. Mexico: Pearson, 1987.
- Chukiwanca, Quiñones Lourdes Alicia. «Tesis.» Universidad Nacional de San Agustín. Validación de un Método Analítico por Espectroscopia de Absorción Atómica para la Determinación de Cobre, Molibdeno y Hierro en muestras Geológicas. Arequipa -Perú, 2018.
- Duffau, Rojas. «Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición. Aspectos generales sobre la validación de métodos.» Sandoval, 2010: 28,29.
- Eurachem. La Adecuación al Uso de los Métodos Analíticos Una Guía de Laboratorio para Validación de Métodos y Temas. Madrid: Eurolab, , 2014.
- García, Calero. «Determinación espectrofotométrica de plata por extracción de un par iónico con azul de tionina.» Anuales de la Ciencia Universidad de Murcia, 1986: 11.
- Gormaz, Guillermo Gold. Atlas Temático Mineralogía. Barcelona: Idea Books S.A., 1994.
- Guidance, for Industry. Analytical Procedures and Methods Validation for Drugs and Biologics. Quality/CMC, 2015.
- ISO Guide 30,. Reference Materials - Selected terms and definitions. Suiza: ISO, 1992.
- ISO/IEC 17025, NORMA INTERNACIONAL. Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración. Suiza: ISO, 2017.
- Jimenez, Macia Magaly. «Tesis.» Instituto Nacional de Ingeniería. Análisis de metales en aceites lubricantes automotrices usados por Espectroscopia de Absorción Atómica. Quito, 2001.



- Mamani, Heidi Ruth. «Proyecto de Grado.» UMSA, Carrera de Química Industrial. Validación de Método Analítico para la Determinación de Arsénico total en peces. La Paz, 2016.
- Mamani, Rolando. «Proyecto de Grado.» UMSA, Carrera de Ciencias Químicas. Evaluación del Material de Referencia Interno de Suelos. La Paz, 2018.
- Miller, James N. ESTADISTICA Y QUIMIOMETRIA. Madrid: PEARSON, 2002.
- Moya, Diego. DISEÑO, VERIFICACIÓN Y VALIDACIÓN DE MÉTODOS. La Paz: SGLAB, 2017, 8.
- PinAAcle 900, Series. «Atomic Absorption Spectrometers.» THE PINAAACLE OF PERFORMANCE IN ANY APPLICATION, Perkin Elmer: 5.
- Razmilic, Blago. Chile.Merck Química Chilena Soc.Ltda. 1994. <http://www.fao.org/3/ab482s/AB482S04.htm> (último acceso: 25 de Noviembre de 2019).
- Remache , Ana Maria. «Tesis.» Universidad Central del Ecuador. “Validación de Métodos para el Análisis de Metales en Diferentes Matrices por Espectrofotometría de Absorción Atómica”. Quito, 2013.
- Sanchez, Fredys. «Validación de una metodología analítica USP por HPLC para la cuantificación de warfarina sódica en tabletas.» Revista Colombiana de Ciencia de Quimica Farmaceutica, 2016: 477.
- Sánchez, Maza Yolanda. «Trabajo de Suficiencia Profesional.» Universidad Nacional Pedro Ruiz Gallo. “Evaluación de Parametros de las Curvas de Calibración para Optimizar la Determinacion de Zinc Y Plata por Absorción Atómica en Minerales Sulfurados”. Lambayeque-Perú, 2018.
- Tarbuck, Edward J, Lutgens, Frederick K. Ciencias de la Tierra una introduccion a la geologia física. Madrid, España: PEARSON EDUCACIÓN S. A., 2005.
- Vega, Angela, y Paulina Velez. «Trabajo de Grado.» Universidad Tecnológica de Pereira. Validación del Método de Determinacion de Cobre Y Zinc por Espectroscopia de Absorción Atómica de LLama en Agua cruda y tratada para el Laboratorio Analisis de Aguas y Alimentos La Universidad Tecnológica de Pereira. Pereira, 2011.
- Zapata, Jose Luis. «Trabajo de Grado.» UMSA- Quimica Industrial. “Análisis de Plata y recuperación por Adsorción sobre Carbón Activo en mineral de carcateristica arcillosa de la localidad de Patacamaya. La Paz, 2013.

## 7 ANEXOS

**ANEXO A1: Datos de los ensayos para determinación de Exactitud y linealidad en diferentes días y cálculo de la concentración en (g/t) con la ecuación 32.**

Nº de ensayo	Código MRC	Masa (g)	Volumen (mL)	Concentración EAA (mg/L)	Factor de Dilución	Concentración (g/t)
1	CU0263	0,4968	100	0,2087	1	42,00
2	CU0263	0,4994	100	0,1798	1	36,00
3	CU0263	0,5003	100	0,1701	1	34,01
4	CU0263	0,5027	100	0,2012	1	40,02
5	CU0263	0,498	100	0,1932	1	38,79
6	CU0263	0,5002	100	0,2151	1	43,00
7	CU0263	0,5031	100	0,2022	1	40,20
8	CU0263	0,4987	100	0,1996	1	40,02
9	CU0263	0,5002	100	0,2001	1	40,01
10	CU0263	0,5008	100	0,1803	1	36,00

Nº de ensayo	Código MRC	Masa (g)	Volumen (mL)	Concentración EAA (mg/L)	Factor de Dilución	Concentración (g/t)
1	CD.ME-1807	0,4999	100	1,6849	1	337,04
2	CD.ME-1807	0,5005	100	1,6517	1	330,01
3	CD.ME-1807	0,4977	100	1,6083	1	323,16
4	CD.ME-1807	0,5000	100	1,6453	1	329,05
5	CD.ME-1807	0,4983	100	1,6501	1	331,14
6	CD.ME-1807	0,4988	100	1,6212	1	325,02
7	CD.ME-1807	0,5011	100	1,6554	1	330,36
8	CD.ME-1807	0,5023	100	1,6923	1	336,92
9	CD.ME-1807	0,5017	100	1,6752	1	333,91
10	CD.ME-1807	0,4994	100	1,6340	1	327,20

Nº de ensayo	Código MRC	Masa (g)	Volumen (mL)	Concentración EAA (mg/L)	Factor de Dilución	Concentración (g/t)
1	NCS DC 35003	0,4995	100	1,0540	10	2110,19
2	NCS DC 35003	0,5001	100	1,0551	10	2109,80
3	NCS DC 35003	0,4978	100	1,0380	10	2085,15
4	NCS DC 35003	0,5005	100	1,0562	10	2110,25
5	NCS DC 35003	0,5003	100	1,0508	10	2100,40
6	NCS DC 35003	0,5001	100	1,0476	10	2094,82
7	NCS DC 35003	0,5016	100	1,0685	10	2130,16
8	NCS DC 35003	0,5008	100	1,0465	10	2089,75

N° de ensayo	Código MRC	Masa (g)	Volumen (mL)	Concentración EAA (mg/L)	Factor de Dilución	Concentración (g/t)
1	QAP-EA-01	0,4998	100	0,5773	10	1155,09
2	QAP-EA-01	0,5052	100	0,5762	10	1140,63
3	QAP-EA-01	0,5008	100	0,5730	10	1144,24
4	QAP-EA-01	0,5009	100	0,5741	10	1146,14
5	QAP-EA-01	0,5022	100	0,5725	10	1139,98
6	QAP-EA-01	0,5019	100	0,5832	10	1161,98
7	QAP-EA-01	0,4986	100	0,5725	10	1148,21
8	QAP-EA-01	0,5013	100	0,5827	10	1162,31
9	QAP-EA-01	0,4959	100	0,5789	10	1167,41
10	QAP-EA-01	0,4999	100	0,5816	10	1163,42

ANEXO A2: Datos de ensayo realizados el mismo día calculados con la ecuación 32 para la repetibilidad.

N° de ensayo	Código MRC	Masa (g)	Volumen (mL)	Concentración EAA (mg/L)	Factor de Dilución	Concentración (g/t)
1	CU0263	0,4977	100	0,2092	1	42,03
2	CU0263	0,4992	100	0,2199	1	44,05
3	CU0263	0,5018	100	0,1964	1	39,13
4	CU0263	0,5039	100	0,1996	1	39,61
5	CU0263	0,5000	100	0,2012	1	40,24
6	CU0263	0,4998	100	0,2301	1	46,03
7	CU0263	0,5014	100	0,2006	1	40,02
8	CU0263	0,5014	100	0,2258	1	45,03
9	CU0263	0,4991	100	0,2012	1	40,31
10	CU0263	0,4986	100	0,2081	1	41,74

N° de ensayo	Código MRC	Masa (g)	Volumen (mL)	Concentración EAA (mg/l)	Factor de Dilución	Concentración (g/t)
1	CD.ME-1807	0,5003	100	1,7512	1	350,03
2	CD.ME-1807	0,5018	100	1,6447	1	327,77
3	CD.ME-1807	0,4992	100	1,4741	1	295,28
4	CD.ME-1807	0,4988	100	1,5270	1	306,14
5	CD.ME-1807	0,5001	100	1,7335	1	346,64
6	CD.ME-1807	0,5003	100	1,7817	1	356,13
7	CD.ME-1807	0,5011	100	1,6458	1	328,44
8	CD.ME-1807	0,4997	100	1,6340	1	327,00
9	CD.ME-1807	0,5015	100	1,6399	1	327,00
10	CD.ME-1807	0,5019	100	1,6330	1	325,36

Nº de ensayo	Código MRC	Masa (g)	Volumen (mL)	Concentración EAA (mg/L)	Factor de Dilución	Concentración (g/t)
1	QAP-EA-01	0,5017	100	0,5714	10	1138,98
2	QAP-EA-01	0,4976	100	0,5682	10	1141,92
3	QAP-EA-01	0,5015	100	0,5773	10	1151,17
4	QAP-EA-01	0,5012	100	0,5800	10	1157,20
5	QAP-EA-01	0,5006	100	0,5773	10	1153,24
6	QAP-EA-01	0,4975	100	0,5741	10	1153,98
7	QAP-EA-01	0,4977	100	0,5746	10	1154,59
8	QAP-EA-01	0,4983	100	0,5752	10	1154,27
9	QAP-EA-01	0,5043	100	0,5821	10	1154,33
10	QAP-EA-01	0,5001	100	0,5773	10	1154,40

Nº de ensayo	Código MRC	Masa (g)	Volumen (mL)	Concentración EAA (mg/L)	Factor de Dilución	Concentración (g/t)
1	NCS DC 35003	0,4985	100	1,0540	10	2114,42
2	NCS DC 35003	0,4992	100	1,0444	10	2092,17
3	NCS DC 35003	0,5031	100	1,0476	10	2082,33
4	NCS DC 35003	0,5017	100	1,0540	10	2100,94
5	NCS DC 35003	0,4993	100	1,0535	10	2109,96
6	NCS DC 35003	0,5012	100	1,0433	10	2081,68
7	NCS DC 35003	0,5018	100	1,0487	10	2089,85
8	NCS DC 35003	0,4979	100	1,0551	10	2119,12
9	NCS DC 35003	0,4985	100	1,0487	10	2103,69
10	NCS DC 35003	0,5022	100	1,0396	10	2070,08

**ANEXO A3: Datos de ensayo realizados por diferentes analistas y tiempos, calculados con la ecuación 32 para la precisión intermedia.**

Analista	Código MRC	Masa (g)	Volumen (mL)	Concentración EAA (mg/L)	Factor de Dilución	Concentración (g/t)
ER	CU0263	0,5003	100	0,1862	1	37,22
ER	CU0263	0,5019	100	0,1873	1	37,31
ER	CU0263	0,4981	100	0,1798	1	36,09
ER	CU0263	0,4993	100	0,1808	1	36,22
GM	CU0263	0,5013	100	0,1819	1	36,29
GM	CU0263	0,5027	100	0,1776	1	35,34
GM	CU0263	0,4985	100	0,1953	1	39,18
DT	CU0263	0,5003	100	0,1808	1	36,15
DT	CU0263	0,5017	100	0,2253	1	44,90
DT	CU0263	0,4988	100	0,2055	1	41,19

Analista	Código MRC	Masa (g)	Volumen (mL)	Concentración EAA (mg/L)	Factor de Dilución	Concentración (g/t)
ER	CD.ME-1807	0,4975	100	1,6768	1	337,05
ER	CD.ME-1807	0,5004	100	1,6966	1	339,05
ER	CD.ME-1807	0,4993	100	1,6228	1	325,01
ER	CD.ME-1807	0,4985	100	1,6201	1	325,00
GM	CD.ME-1807	0,5033	100	1,6661	1	331,04
GM	CD.ME-1807	0,5011	100	1,6394	1	327,16
GM	CD.ME-1807	0,4995	100	1,9583	1	392,05
DT	CD.ME-1807	0,4984	100	1,9139	1	384,00
DT	CD.ME-1807	0,4976	100	1,6522	1	332,04
DT	CD.ME-1807	0,4997	100	1,6447	1	329,14

Analista	Código MRC	Masa (g)	Volumen (mL)	Concentración EAA (mg/L)	Factor de Dilución	Concentración (g/t)
ER	QAP-EA-01	0,4998	100	0,5693	10	1139,03
ER	QAP-EA-01	0,4991	100	0,5736	10	1149,21
ER	QAP-EA-01	0,4985	100	0,5768	10	1157,03
ER	QAP-EA-01	0,4962	100	0,5768	10	1162,39
GM	QAP-EA-01	0,5032	100	0,5768	10	1146,22
GM	QAP-EA-01	0,4992	100	0,5666	10	1135,04
GM	QAP-EA-01	0,5001	100	0,5527	10	1105,18
DT	QAP-EA-01	0,4996	100	0,5591	10	1119,14
DT	QAP-EA-01	0,4981	100	0,5773	10	1159,03
DT	QAP-EA-01	0,4987	100	0,5773	10	1157,64

Analista	Código MRC	Masa (g)	Volumen (mL)	Concentración EAA (mg/L)	Factor de Dilución	Concentración (g/t)
ER	NCS DC 35003	0,5031	100	1,0546	10	2096,15
ER	NCS DC 35003	0,4983	100	1,0572	10	2121,71
ER	NCS DC 35003	0,5007	100	1,0503	10	2097,65
ER	NCS DC 35003	0,4976	100	1,0535	10	2117,17
GM	NCS DC 35003	0,5034	100	1,0487	10	2083,21
GM	NCS DC 35003	0,5021	100	1,0540	10	2099,26
GM	NCS DC 35003	0,4982	100	1,0487	10	2104,96
DT	NCS DC 35003	0,4984	100	1,0744	10	2155,64
DT	NCS DC 35003	0,4997	100	1,0348	10	2070,80
DT	NCS DC 35003	0,4983	100	1,0626	10	2132,45

ANEXO B: Materiales y equipos, utilizados



**Balanza Analítica**



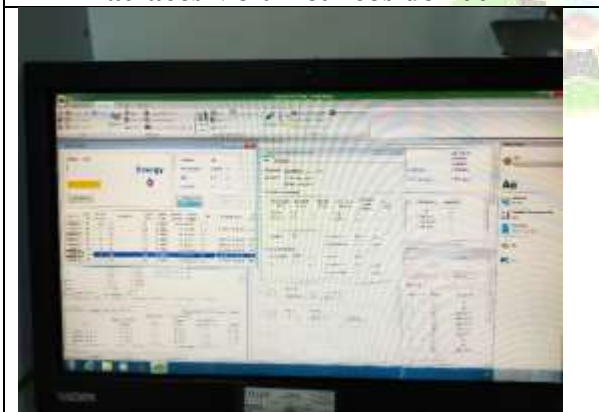
**Vasos de teflón**



**Matraces Volumétricos de 100 ml**



**Plancha**

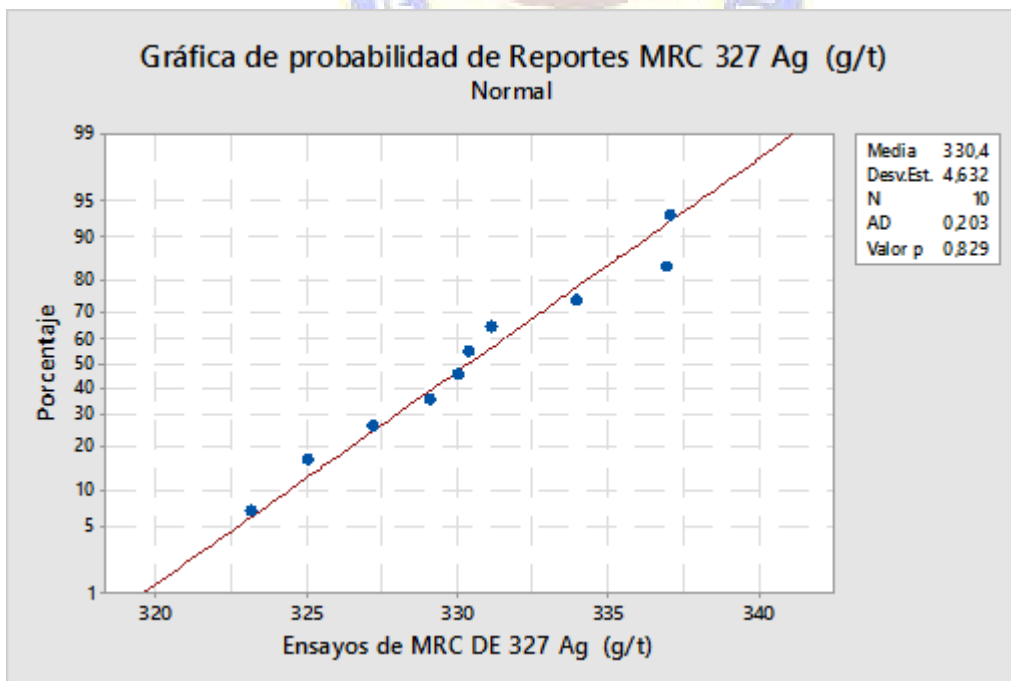
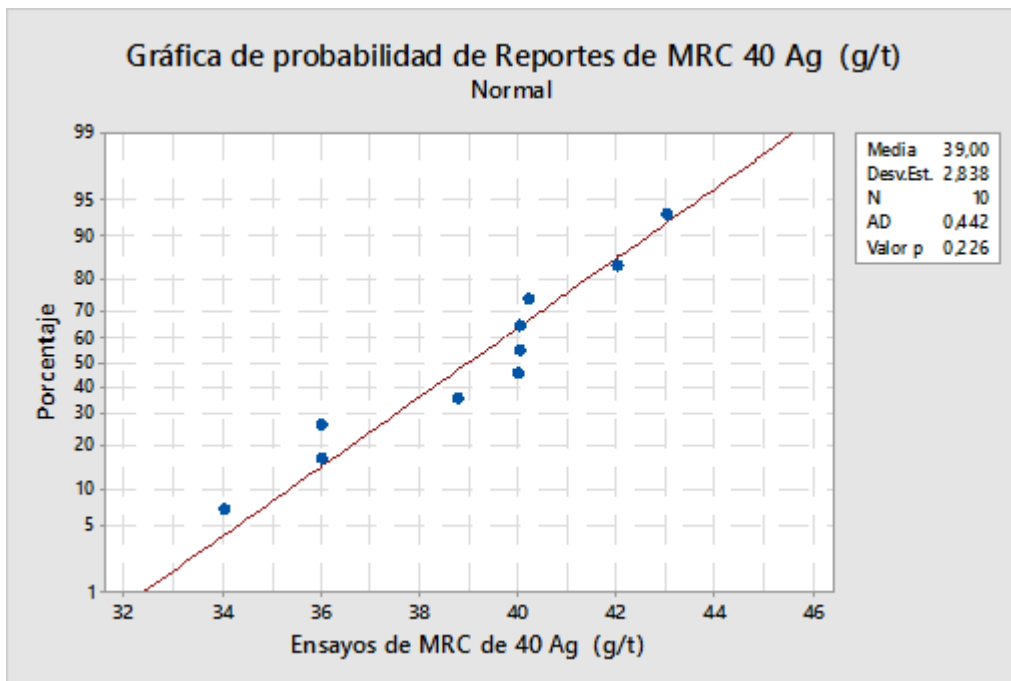


**Software del Equipo**

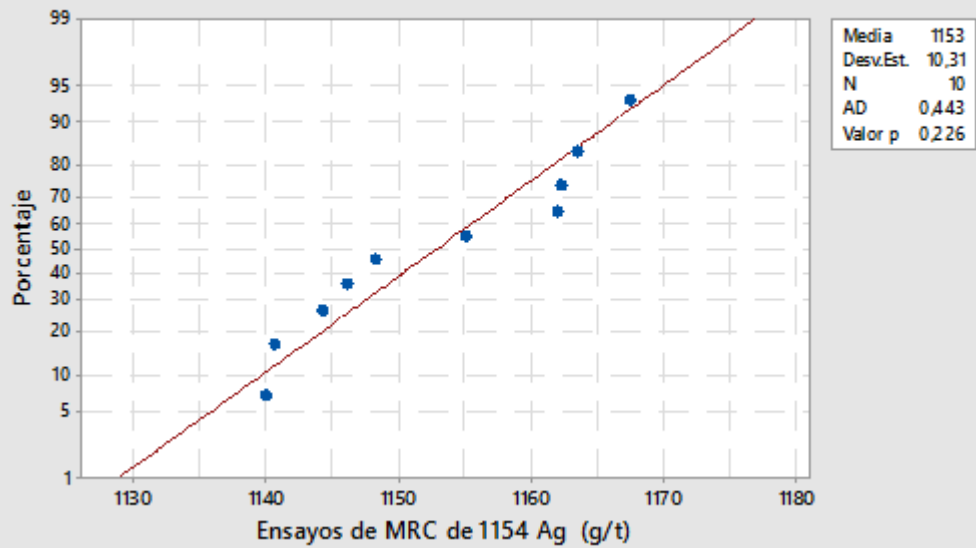


**Equipo de EAA**

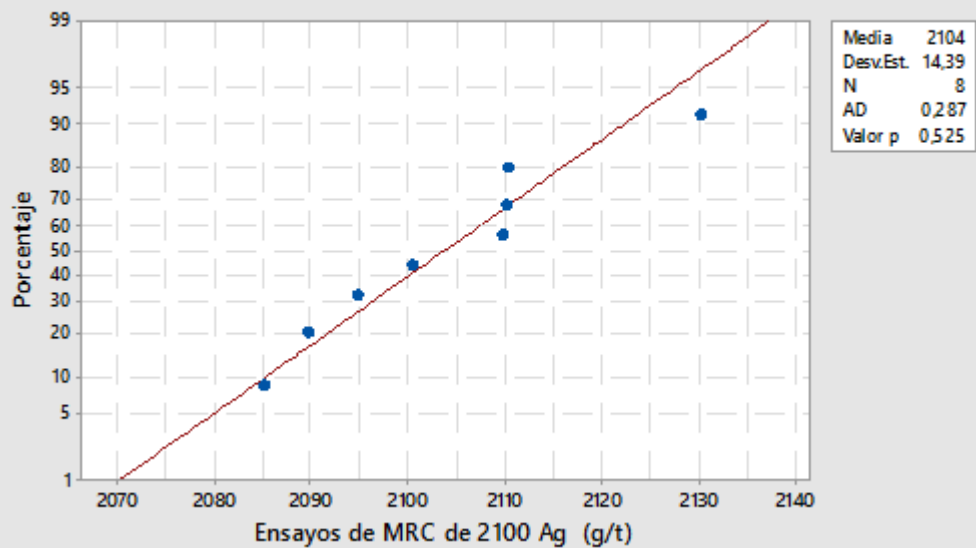
ANEXO C: Tratamiento de Datos en Minitab



Gráfica de probabilidad de Reportes de MRC de 1154 Ag (g/t)  
Normal

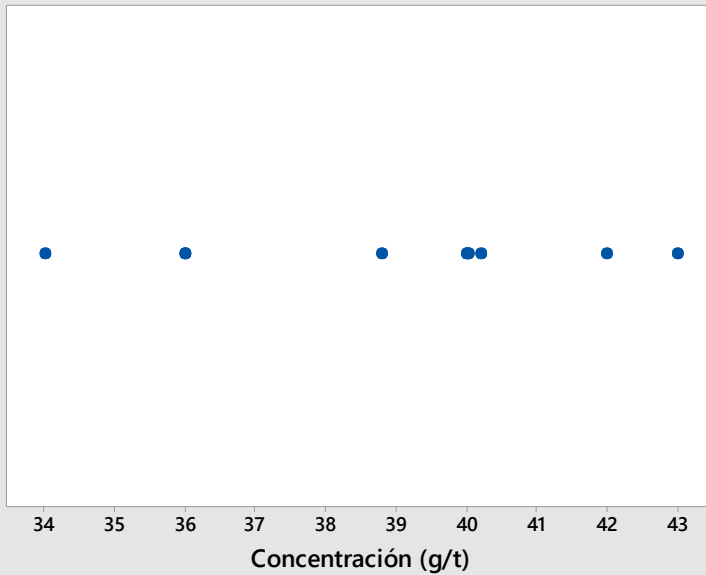


Gráfica de probabilidad de Reportes de MRC de 2110 Ag (g/t)  
Normal





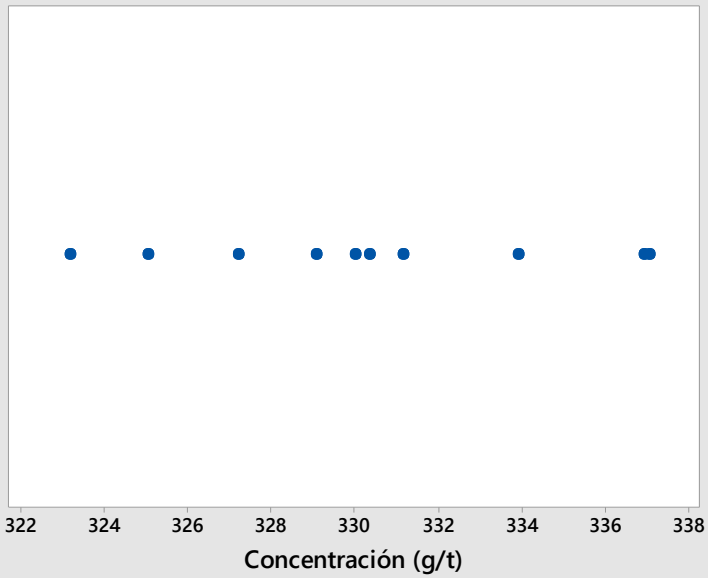
Gráfica de valores atípicos de Reporte de MRC de 40 Ag (g/t)



Prueba de Grubbs			
Min.	Máx.	G	P
34,01	43,00	1,76	0,566

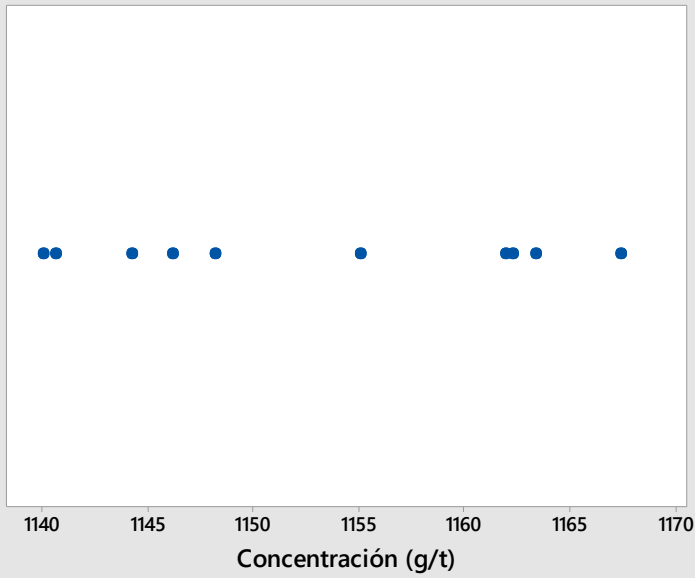


Gráfica de valores atípicos de Reportes de MRC de 327 Ag (g/t)



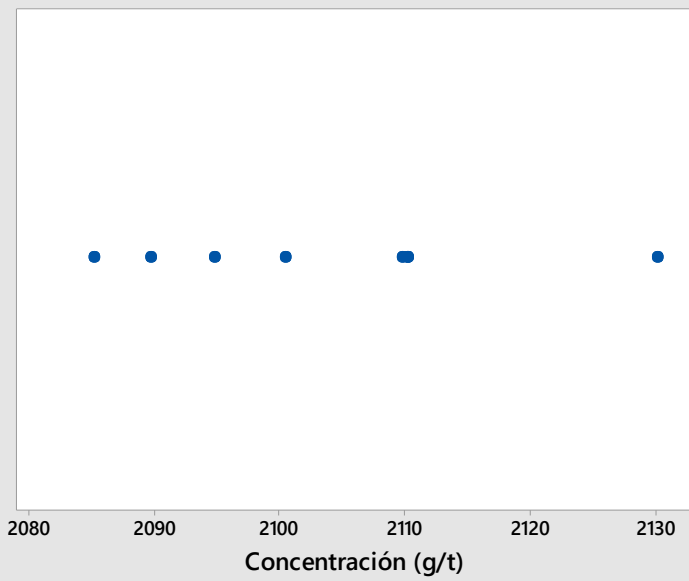
Prueba de Grubbs			
Min.	Máx.	G	P
323,16	337,04	1,56	1,000

Gráfica de valores atípicos de Reportes de MRC de 1154 Ag (g/t)



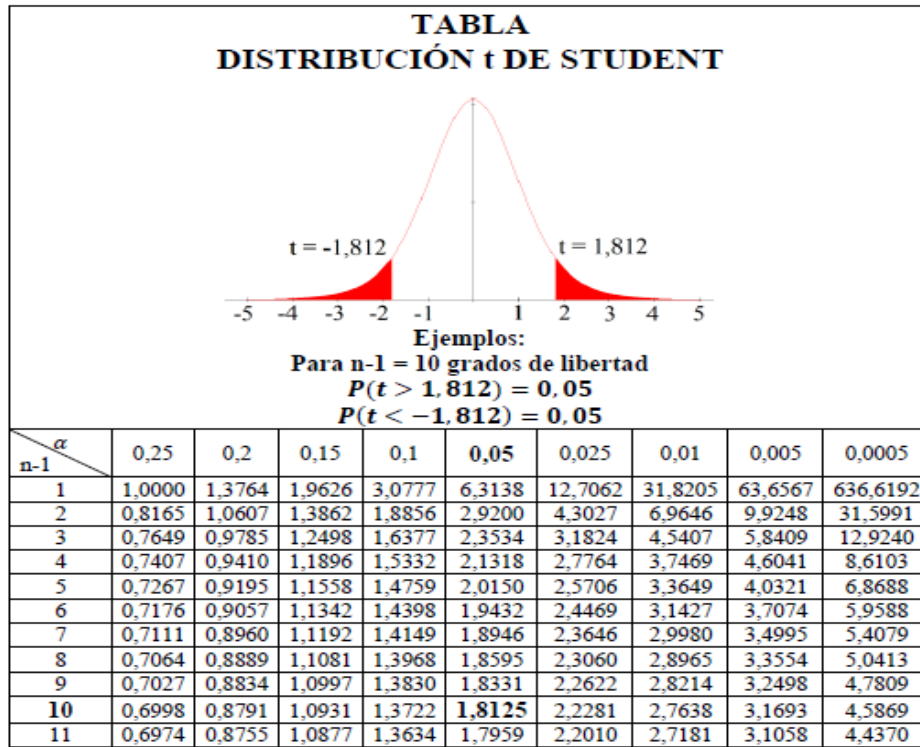
Prueba de Grubbs			
Min.	Máx.	G	P
1139,98	1167,41	1,40	1,000

Gráfica de valores atípicos de Reportes de MRC de 2100 Ag (g/t)



Prueba de Grubbs			
Min.	Máx.	G	P
2085,15	2130,16	1,83	0,288

ANEXO D1: Tabla Estadísticas T Student.



ANEXO D2: Valores tabulados de “C” para el test de Cochran’s a 1% y 5% de probabilidad.

**Prueba de homogeneidad de varianzas de Cochran**

$\alpha = 0.05$

k	n													
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	17	37	145	1000
2	0.998	0.975	0.939	0.905	0.877	0.853	0.833	0.815	0.801	0.788	0.734	0.660	0.581	0.500
3	0.966	0.870	0.797	0.745	0.707	0.677	0.653	0.633	0.616	0.602	0.546	0.474	0.403	0.333
4	0.906	0.767	0.684	0.628	0.589	0.559	0.536	0.517	0.501	0.488	0.436	0.372	0.309	0.250
5	0.841	0.683	0.598	0.544	0.506	0.478	0.456	0.438	0.424	0.411	0.364	0.306	0.251	0.200
6	0.780	0.616	0.532	0.480	0.444	0.418	0.398	0.381	0.368	0.336	0.313	0.261	0.211	0.166
7	0.727	0.561	0.480	0.430	0.397	0.372	0.353	0.338	0.352	0.315	0.275	0.227	0.183	0.142
8	0.679	0.515	0.437	0.391	0.350	0.336	0.318	0.304	0.292	0.282	0.246	0.202	0.161	0.125
9	0.638	0.477	0.402	0.358	0.328	0.306	0.290	0.276	0.265	0.256	0.222	0.182	0.144	0.111
10	0.602	0.445	0.373	0.331	0.302	0.282	0.266	0.254	0.243	0.235	0.203	0.165	0.130	0.100

$\alpha = 0.01$

k	n													
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	17	37	145	1000
2	0.999	0.995	0.979	0.958	0.937	0.917	0.898	0.882	0.867	0.853	0.794	0.706	0.606	0.500
3	0.993	0.942	0.883	0.831	0.793	0.760	0.733	0.710	0.691	0.674	0.605	0.515	0.423	0.333
4	0.967	0.864	0.781	0.711	0.676	0.641	0.612	0.589	0.570	0.553	0.488	0.405	0.325	0.250
5	0.927	0.788	0.693	0.632	0.587	0.553	0.525	0.503	0.485	0.469	0.409	0.335	0.264	0.200
6	0.882	0.721	0.625	0.563	0.519	0.486	0.460	0.440	0.422	0.408	0.352	0.285	0.222	0.166
7	0.837	0.664	0.568	0.508	0.465	0.434	0.410	0.391	0.375	0.361	0.310	0.249	0.192	0.142
8	0.794	0.615	0.520	0.462	0.422	0.393	0.370	0.352	0.337	0.324	0.277	0.221	0.170	0.125
9	0.754	0.572	0.481	0.425	0.387	0.359	0.337	0.320	0.306	0.295	0.251	0.199	0.152	0.111
10	0.717	0.535	0.446	0.393	0.357	0.330	0.310	0.294	0.251	0.270	0.281	0.181	0.137	0.100

Anexo D3. Valores tabulados de “G” para el test de Grubb’s al 1% y al 5 % de probabilidad.

p	Prueba simple de un solo valor alejado		Prueba doble de dos valor alejados	
	Arriba de 1%	Arriba de 5%	Bajo 1%	Bajo 5%
3	1,155	1,154	---	---
4	1,496	1,481	0,0000	0,0002
5	1,764	1,715	0,0018	0,0090
6	1,973	1,887	0,0116	0,0349
7	2,139	2,020	0,0308	0,0708
8	2,274	2,127	0,0563	0,1101
9	2,387	2,215	0,0851	0,1492
10	2,482	2,290	0,1150	0,1864
11	2,564	2,355	0,1448	0,2213
12	2,636	2,412	0,1738	0,2537
13	2,699	2,462	0,2016	0,2836
14	2,755	2,507	0,2280	0,3112
15	2,806	2,548	0,2530	0,3367
16	2,852	2,586	0,2767	0,3603
17	2,894	2,620	0,2990	0,3822
18	2,932	2,652	0,3200	0,4025
19	2,968	2,681	0,3398	0,4214
20	3,001	2,708	0,3585	0,4391
21	3,031	2,734	0,3761	0,4556
22	3,060	2,758	0,3927	0,4711
23	3,087	2,780	0,4019	0,4857
24	3,112	2,802	0,4234	0,4994
25	3,135	2,822	0,4376	0,5123
26	3,158	2,841	0,4510	0,5245
27	3,179	2,859	0,4638	0,5360
28	3,199	2,876	0,4759	0,5470
29	3,218	2,893	0,4875	0,5574
30	3,236	2,908	0,4985	0,5672
31	3,253	2,924	0,5091	0,5766
32	3,270	2,938	0,5192	0,5856
33	3,286	2,952	0,5288	0,5941
34	3,301	2,965	0,5381	0,6023
35	3,316	2,978	0,5469	0,6101
36	3,330	2,991	0,5554	0,6175
37	3,343	3,003	0,5636	0,6247
38	3,356	3,014	0,5714	0,6316

Anexo E1 Certificado del material de referencia del nivel 1 de 40 g/t



**STATISTICAL SUMMARY**

CU0263, CU, Copper Concentrate - 200 Mesh (75um)  
 Material Source: Oregon, USA  
 Report Version: Version 1

Customer No: 037325  
 SGS Minerals Services  
 SGS La Paz BO

Issued Date: 04 Aug. 2016 01:11PM  
 Version 1

PARAMETER	Unit	Lab Value		% Rel Diff	Z-Score	Precision Ratio		Group Value		
		Mean	SD					Mean	SD	n
Copper, Cu, Dry	% by wt	20.20	0.035	0.49	0.78	1.17		20.10	0.125	32
Iron, Fe, Dry	% by wt	30.70	0.099	-0.65	-0.45	0.81		30.90	0.453	26
Lead, Pb, Dry	% by wt	0.082	0.0000	10.99	1.58	0.00		0.074	0.0051	22
Zinc, Zn, Dry	% by wt	0.770	0.0028	-5.95	-1.70	1.10		0.819	0.0287	19
Silver, Ag, Dry	mg/kg	39.78	0.247	-0.81	-0.25	0.51		<b>40.10</b>	<b>1.299</b>	27
Sulfur, S, Dry	% by wt							35.41	0.553	22
Cadmium, Cd, Dry	mg/kg							47.20	4.770	16
Arsenic, As, Dry	% by wt							0.043	0.0030	19
Silica, SiO <sub>2</sub> , Dry	% by wt							5.22	0.146	17
Gold, Au, Dry	mg/kg							4.81	0.169	21
Selenium, Se, Dry	% by wt							0.010	0.0008	7
Fluorine, F, Dry	% by wt							0.031	0.0012	7
Bismuth, Bi, Dry	% by wt							0.005	0.0005	8
Mercury, Hg, Dry	mg/kg							0.79	0.807	4
Chlorine, Cl, Dry	mg/kg							28.50	0.000	1
Barium, Ba, Dry	mg/kg							14.13	1.945	2
Cobalt, Co, Dry	mg/kg							153.01	6.572	7
Uranium, U, Dry	mg/kg							4.01	0.000	1

Laboratory Quality Services International (www.lqsi.com)

This document is issued by the company subject to its General Conditions of Service (www.sgs.com/generalconditions). Attention is drawn to the limitations of liability, indemnification, and jurisdiction issues established within.



# CDN Resource Laboratories Ltd.

#2, 20148 – 102nd Ave, Langley, B.C., Canada, V1M 4B4, 604-882-8422, Fax: 604-882-8466 (www.cdnlabs.com)

## REFERENCE MATERIAL: CDN-ME-1807

Recommended values and the "Between Lab" Two Standard Deviations

Gold	7.88 gpt	± 0.42 gpt	30 g FA, instrumental	Certified value
Gold	7.91 gpt	± 0.42 gpt	30 g FA, gravimetric	Certified value
Silver	327 ppm	± 20 ppm	4-Acid / ICP	Certified value
Silver	324 ppm	± 15 ppm	30 g FA, gravimetric	Certified value
Copper	0.200 %	± 0.006 %	4 Acid / ICP	Certified value
Lead	2.34 %	± 0.10 %	4 Acid / ICP	Certified value
Zinc	2.43 %	± 0.08 %	4 Acid / ICP	Certified value

**Note 1:** Standards with an RSD of near or less than 5% are certified; RSD's of between 5% and 15% are Provisional; RSD's over 15% are Indicated. Provisional and Indicated values cannot be used to monitor accuracy with a high degree of certainty.

**Note 2:** Standard CDN-ME-1807 is a high sulphide sample and has been pre-packaged in kraft bags which have been individually vacuum-sealed in nylon bags in either 60g or 100g quantities. It is available for purchase in lots of either 10 x 60g or 10 x 100g. High sulphide samples will stay valid indefinitely while vacuum sealed and should stay that way until the lab is ready to analyse the standard. After opening we cannot guarantee their accuracy for any length of time but resealing and storing in a cold dark place should reduce the oxidation rate.

**PREPARED BY:** CDN Resource Laboratories Ltd.  
**CERTIFIED BY:** Duncan Sanderson, B.Sc., Licensed Assayer of British Columbia  
**INDEPENDENT GEOCHEMIST:** Dr. Barry Smeel, Ph.D., P. Geo.  
**DATE OF CERTIFICATION:** September 10, 2018

### ORIGIN OF REFERENCE MATERIAL:

Standard CDN-ME-1807 was prepared by combining miscellaneous ores.

### METHOD OF PREPARATION:

Reject ore material was dried, crushed, pulverized and then passed through a 270-mesh screen. The +270 material was discarded. The -270 material was mixed for 3 days in a double-cone mixer. Splits were taken and sent to 15 commercial laboratories for round robin assaying.

Approximate chemical composition (from whole rock analysis) is as follows:

	Percent		Percent
SiO <sub>2</sub>	53.0	Na <sub>2</sub> O	1.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.0	MgO	4.2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.8	K <sub>2</sub> O	1.8
CaO	6.7	TiO <sub>2</sub>	0.3
MnO	0.1	LOI	6.0
S	4.8	C	1.4

## ANEXOS E3 Certificado del material de referencia del nivel 3 de 1154 g/t

Programa de Ensayos de Aptitud en Minerales 2017  
2017 Minerals Proficiency Test Scheme  
2017 QAP-EA-01 ZN Mineral concentrado de zinc  
Zinc ore concentrate

### INFORME FINAL (Español / Inglés) FINAL REPORT (Spanish / English)

Tabla / Table 3  
Valores asignados / Assigned values

Parámetro Analyte	Resultados Results	Valor asignado Assigned value	Incertidumbre Uncertainty	Dispersión Dispersion
Zn [g/100 g]	24	48,57	0,14	0,28
Ag [g/ 1000 kg]	24	1154	11	21
Fe [g/100 g]	20	7,64	0,25	0,45
Cu [g/100 g]	20	1,93	0,07	0,13
Pb [g/100 g]	22	0,40	0,02	0,03

NOTA. La incertidumbre asignada corresponde a una incertidumbre expandida con factor de cobertura  $k=2$  a un nivel de confianza de 95,45 %.

NOTE. Assigned uncertainty corresponds to expanded uncertainty with coverage factor  $k=2$  at 95,45 % confidence level.



ANEXOS E4: Certificado del material de referencia del nivel 4 de 2100 g/t

Certified Values and Uncertainty

MRC-14

		(%)					
No.		Pb	Zn	Sn	Bi	MgO	SiO <sub>2</sub>
NCS DC	Certified Value	58.06	0.982	3.48	0.151	0.043	0.344
35003	Standard Deviation	0.20	0.010	0.03	0.004	0.002	0.006
		As	Cu	Fe	S	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ag
NCS DC	Certified Value	1.27	0.487	10.68	1.13	0.140	0.210
35003	Standard Deviation	0.02	0.004	0.06	0.02	0.004	0.004

Note:

1. Each certified value is the mean of analytical results of 10 independent laboratories.
2. The minimum package is 100 grams.
3. The sample should be stored at dry place.

Analytical Methods

Element	Analytical Methods
Pb	Complex titrimetric method
Zn	Atomic absorption spectrometric method; Polarographic method
Sn	Iodine titrimetric method
Bi	Photometric thiourea method; Atomic absorption spectrometric method; Dithiodiantiprylmethan photometric method
MgO	Atomic absorption spectrometric method; Colorimetric method; Inductively coupled plasma-atomic emission spectrography
SiO <sub>2</sub>	Molybdenum blue photometric method; Gravimetric method
As	Hypophosphite-reduction iodimetry; KBrO <sub>3</sub> titrimetric method; Iodine titrimetric method after distillation; Arsenic-antimony molybdenum blue photometric method
Cu	Photometric method with Bis-Cyclohexanone Oxalylbihydrazone; Polarographic method; The neocuprone-trichloromethane extraction photometric method
Fe	Potassium dichromate titrimetric method; Cerium salt titrimetric method
S	The combustion-potassium iodate volumetric method; Infrared absorption method
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Colorimetric method
Ag	The wet-fire assay method; Atomic absorption spectrometric method; Dithizone photometric method



*Haizhou*

**Professor Wang Haizhou, Chief**  
**China National Analysis Center for Iron and Steel**

Distributed by:  
 Brammer Standard Company, Inc.  
 14503 Benfer Road  
 Houston, TX 77069 USA  
 phone 281-440-9396  
 www.brammerstandard.com

