UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN AGUSTÍN

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y FORMALES

ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA

VALIDACIÓN DE UN MÉTODO ANALÍTICO POR ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA PARA LA DETERMINACIÓN DE COBRE, MOLIBDENO Y HIERRO EN MUESTRAS GEOLÓGICAS

Tesis presentada por:

Bachiller Lourdes Alicia Chukiwanka Quiñones

Para optar el Grado Académico de Licenciada en Química

Asesora:

Dra. Trinidad Betty Paredes de Gómez

AREQUIPA-PERÚ

2018

DEDICATORIA

A mi abuela Fidela, mi ángel en el cielo, por el cariño y amor incondicional que siempre me demostró.

A mi esposo y mejor amigo James, por estar conmigo en aquellos momentos en que el estudio y trabajo ocuparon mi tiempo y esfuerzo. Gracias por tu comprensión y ayuda. A mi madre Lourdes, por sus enseñanzas, quien me ha dado todo lo que soy como persona, mis valores, mis principios, mi perseverancia y empeño, a mi padre Francisco que me enseñó la importancia de la dedicación, la responsabilidad, la humildad y lo que realmente es importante en la vida. A mi hermano Miguel mi primer y gran amigo.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco profundamente a la Dra. Trinidad Betty Paredes, docente de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa, destacada investigadora, quien con su valiosa colaboración y asesoramiento, supo encaminar este proyecto hasta el nivel deseado.

A mis amigos por sus diversas formas de apoyo.

A todas las personas que colaboraron de cualquier manera en la culminación de este trabajo de investigación.

ÍNDICE DE CONTENIDO

DEDICATORIA 1

AGRADECIMIENTOS 2

ÍNDICE DE TABLAS 7

ÍNDICE DE FIGURAS 9

RESÚMEN 10

ABSTRACT 11

INTRODUCCIÓN 12

OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN 13

A) OBJETIVO GENERAL 13

B) OBJETIVOS ESPECÍFICOS 13

1. CAPÍTULO I: MARCO TEÓRICO 14

1.1. SISTEMA DE CALIDAD DE LABORATORIO 14

1.2. TÉCNICAS ESTADÍSTICAS APLICADAS A LOS LABORATORIOS DE ENSAYO 15

1.2.1. VALIDACIÓN DE MÉTODOS DE ENSAYOS 15

1.2.2. VERACIDAD 16

1.2.3. PRECISIÓN 16

1.2.3.1. REPETIBILIDAD 17

1.2.3.2. REPRODUCIBILIDAD 17

1.2.3.3. PRECISIÓN INTERMEDIA 17

1.2.4. EXACTITUD 18

1.2.5. SELECTIVIDAD/ESPECIFICIDAD 18

1.2.5.1. SELECTIVIDAD 18

1.2.5.2. ESPECIFICIDAD 19

1.2.6. LÍMITE DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN 19

1.2.6.1. LÍMITE DE DETECCIÓN DEL MÉTODO (LDM) 19

1.2.6.2. LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN DEL MÉTODO (LCM) 19

1.2.7. LINEALIDAD 20

1.2.7.1. ECUACIÓN DE LA RECTA, PENDIENTE Y ORDENADA EN EL ORIGEN 20

1.2.7.2. COEFICIENTE DE CORRELACIÓN (r) Y COEFICIENTE DE DETERMINACIÓN $(r2)$ 20

1.2.8. RANGO 21
1.2.9. SENSIBILIDAD 21
1.2.10. ROBUSTEZ 22
1.2.11. INCERTIDUMBRE 22
1.3. ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA 22
1.3.1. DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA DE LA ABSORCIÓN ATÓMICA 22
1.3.2. INSTRUMENTACIÓN DE ABSORCIÓN ATÓMICA 23
1.3.2.1. LÁMPARA DE CÁTODO HUECO 24
1.3.2.2. ATOMIZACIÓN CON LLAMA 24
1.3.2.3. NEBULIZADOR 25
1.3.2.4. QUEMADOR 26
1.3.2.5. MONOCROMADOR 26
1.3.2.6. DETECTOR 27
1.3.3. INTERFERENCIAS EN ABSORCIÓN ATÓMICA 27
1.3.3.1. INTERFERENCIA QUÍMICA 27
1.3.3.2. INERFERENCIA DE IONIZACIÓN 27
1.3.3.3. INTERFERENCIA DE LA MATRIZ 28
1.3.3.4. FORMACIÓN DE COMPUESTOS POCO VOLÁTILES 28
1.4. MINERÍA EN EL PERÚ 28
1.5. GEOLOGÍA DE YACIMIENTOS MINEROS DEL SUR DEL PERÚ 30
2. CAPÍTULO II: METODOLOGÍA 31
2.1. ÁMBITO DE ESTUDIO 31
2.1.1. RECURSOS FÍSICOS 31
2.1.2. RECURSOS INSTITUCIONALES 31
2.2. POBLACIÓN DE MUESTRA 31
2.3. EQUIPOS 31
2.4. MATERIALES 32
2.5. REACTIVOS Y ESTÁNDARES 32
2.6. PROCEDIMIENTO 33
2.6.1. PREPARACIÓN DE SOLUCIÓN ESTÁNDAR DE COBRE 33
2.6.2. PREPARACIÓN DE SOLUCIÓN ESTÁNDAR DE MOLIBDENO 34
2.6.3. PREPARACIÓN DE SOLUCIÓN ESTÁNDAR DE HIERRO 34
2.6.4. DETERMINACIÓN 35
2.6.4.1. PREPARACIÓN DE MUESTRA 35

2.6.4.2. TRATAMIENTO DE LA MUESTRA 36
2.6.4.3. CALIBRACIÓN Y ESTANDARIZACIÓN DEL EQUIPO DE A.A. 36
3. CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN 38
3.1. PROTOCOLO DE VALIDACIÓN PARA LA DETERMINACIÓN DE COBRE. 38
3.1.1. LINEALIDAD 38
3.1.2. PRECISIÓN 40
3.1.3. SENSIBILIDAD 40
3.1.4. LÍMITE DE DETECCIÓN 41
3.1.5. LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN 41
3.1.6. EXACTITUD 42
3.1.7. ROBUSTEZ 43
3.1.8. INCERTIDUMBRE 45
3.1.8.1. EVALUACIÓN TIPO A DE LA INCERTIDUMBRE 45
3.1.8.2. EVALUACIÓN TIPO B DE LA INCERTIUMBRE 45
3.2. PROTOCOLO DE VALIDACIÓN PARA LA DETERMINACIÓN DE MOLIBDENO. 48
3.2.1. LINEALIDAD 48
3.2.2. PRECISIÓN 50
3.2.3. SENSIBILIDAD 51
3.2.4. LÍMITE DE DETECCIÓN 51
3.2.5. LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN 51
3.2.6. EXACTITUD 52
3.2.7. ROBUSTEZ 53
3.2.8. INCERTIDUMBRE 55
3.2.8.1. EVALUACIÓN TIPO A DE LA INCERTIDUMBRE 55
3.2.8.2. EVALUACIÓN TIPO B DE LA INCERTIUMBRE 55
3.3. PROTOCOLO DE VALIDACIÓN PARA LA DETERMINACIÓN DE HIERRO. 58
3.3.1. LINEALIDAD 58
3.3.2. PRECISIÓN 60
3.3.3. SENSIBILIDAD 60
3.3.4. LÍMITE DE DETECCIÓN 61
3.3.5. LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN 61
3.3.6. EXACTITUD 62

3.3.7. ROBUSTEZ 62
3.3.8. INCERTIDUMBRE 65
3.3.8.1. EVALUACIÓN TIPO A DE LA INCERTIDUMBRE 65
3.3.8.2. EVALUACIÓN TIPO B DE LA INCERTIUMBRE 65
3.4. CUANTIFICACIÓN DE COBRE, MOLIBDENO Y HIERRO POR LA METODOLOGÍA VALIDADA 68
CONCLUSIONES 70
RECOMENDACIONES 71
BIBLIOGRAFÍA 72
ANEXOS 76

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Tipos de llama..... 25
Tabla 2.1. Mediciones de la solución estándar de cobre para la elaboración de la gráfica de calibración..... 34
Tabla 2.2. Mediciones de la solución estándar de molibdeno para la elaboración de la primera gráfica de calibración..... 34
Tabla 2.3. Mediciones de la solución estándar de hierro para la elaboración de la gráfica de calibración..... 35
Tabla 2.4. Parámetros de trabajo para cuantificación de cobre..... 37
Tabla 2.5. Parámetros de trabajo para cuantificación de molibdeno. 37
Tabla 2.6. Parámetros de trabajo para cuantificación de hierro..... 37
Tabla 3.1. Lecturas obtenidas de las soluciones estándar de cobre, 222.6 nm, para determinar la linealidad. 38
Tabla 3.2. Datos para la determinación de la precisión del método..... 40
Tabla 3.3. Resultados de recuperación obtenidos a partir de muestra certificada. 42
Tabla 3.4. Valores del diseño 2^3 realizado para determinar la robustez del método EAA. 43
Tabla 3.5. Incertidumbres para el elemento cobre..... 48
Tabla 3.6. Lecturas obtenidas de las soluciones estándar de molibdeno, 313.3 nm, para determinar la linealidad. 49
Tabla 3.7. Datos para la determinación de la precisión del método..... 50
Tabla 3.8. Resultados de recuperación obtenidos a partir de muestras certificadas. 52
Tabla 3.9. Valores del diseño 23 realizado para determinar la robustez del método EAA. 53
Tabla 3.10. Incertidumbres para el elemento molibdeno. 57
Tabla 3.11. Lecturas obtenidas de las soluciones estándar de hierro, 386.0 nm, para determinar la linealidad. 58
Tabla 3.12. Datos para la determinación de la precisión del método..... 60
Tabla 3.13. Resultados de recuperación obtenidos a partir de muestras certificadas. 62

Tabla 3.14. Valores del diseño 2^3 realizado para determinar la robustez del método EAA. 63
Tabla 3.15. Incertidumbres para elemento hierro. 68
Tabla 3.16. Resultados del análisis de Cu, Mo y Fe en muestras geológicas. 69
Tabla 3.17. Resultados en ppm del análisis de Cu, Mo y Fe en muestras geológicas. 69

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1.1. Diagrama de un espectrofotómetro de absorción atómica. 23
Fig. 1.2. Componentes de Lámpara de Cátodo Hueco 24
Fig. 1.3. Nebulizador. 26
Fig. 3.1. Gráfica de calibración para determinar la linealidad del método. 39
Fig. 3.2. Diagrama de Pareto para la determinación de la robustez del método a 50 ppm de Cu. 44
Fig. 3.3. Diagrama de Pareto para la determinación de la robustez del método a 100 ppm de Cu. 44
Fig. 3.4. Preparación del estándar de cobre. 46
Fig. 3.5. Diagrama causa - efecto para determinar las fuentes de incertidumbre. 46
Fig. 3.6. Gráfica de calibración para determinar la linealidad del método. 49
Fig. 3.7. Diagrama de Pareto para la determinación de la robustez del método a 2 ppm de Mo. 54
Fig. 3.8. Diagrama de Pareto para la determinación de la robustez del método a 4 ppm. 54
Fig. 3.9. Preparación de estándar de molibdeno. 55
Fig. 3.10. Diagrama causa - efecto para identificar las fuentes de incertidumbre. 56
Fig. 3.11. Gráfica de calibración para determinar la linealidad del método. 59
Fig. 3.12. Diagrama de Pareto para la determinación de la robustez del método a 200 ppm de Fe. 64
Fig. 3.13. Diagrama de Pareto para la determinación de la robustez del método a 700 ppm de Fe. 64
Fig. 3.14. Preparación del estándar de hierro. 66
Fig. 3.15. Diagrama causa - efecto para identificar las fuentes de incertidumbre. 66

RESÚMEN

El presente trabajo consistió en validar un método analítico por espectrofotometría 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.

La metodología validada resultó ser lineal para las tres gráficas de calibración, reportando valores de r^2 superiores a 0,995; asimismo los límites de detección fueron de 3,199 ppm para cobre; 0,031 ppm para molibdeno y 5,333 ppm para hierro; por otro lado, los valores obtenidos para los límites de cuantificación fueron de 3.316 ppm para cobre; 0.080 ppm para molibdeno y 8.833 ppm para hierro. El estudio de precisión efectuado para la cuantificación de los tres elementos resultó ser menor al 2%. Los valores hallados para determinar la exactitud de la metodología se encontraron entre 85% y 115% para los tres elementos. La robustez se evaluó realizando un diseño factorial 2^3, obteniendo resultados que evidencian la falta de influencia de los parámetros propuestos para el estudio. Finalmente, se realizó el cálculo de la incertidumbre para la metodología propuesta obteniendo como valores de U de 0.20 para cobre, 0.63 para molibdeno y 0.20 para hierro respectivamente; confirmando que este método puede ser utilizado por el laboratorio, para determinar contenidos de cobre, molibdeno y hierro en muestras geológicas.

Palabras clave: Validación, Espectroscopia de absorción atómica, Cobre, Molibdeno, Hierro.

ABSTRACT

The present work consisted in validating an analytical method by atomic absorption spectrophotometry for the determination of copper, molybdenum and iron in geological samples. The parameters that were evaluated were: linearity, precision, accuracy, limit of detection, limit of quantification, robustness and additionally an uncertainty calculation was performed.

The validated methodology proved to be linear for the three calibration graphs, reporting values of r^2 higher than 0.995; also the limits of detection were of 3,199 ppm for copper; 0.031 ppm for molybdenum and 5.333 ppm for iron; on the other hand, the values obtained for the quantification limits were 3,316 ppm for copper; 0.080 ppm for molybdenum and 8,833 ppm for iron. The precision study performed for the quantification of the three elements was found to be less than 2%. The values found to determine the accuracy of the methodology were found between 85% and 115% for the three elements. The robustness was evaluated by performing a factorial design 2^3, obtaining results that show the lack of influence of the parameters proposed for the study. Finally, the uncertainty calculation for the proposed methodology was obtained obtaining as values of U of 0.20 for copper, 0.63 for molybdenum and 0.20 for iron respectively; confirming that this method can be used by the laboratory to determine copper, molybdenum and iron contents in geological samples.

Key words: Validation, Atomic absorption spectroscopy, Copper, Molybdenum, Iron.

INTRODUCCIÓN

Una de las principales actividades económicas hoy en día es la minería, ya que gracias a ella se consiguen la mayoría de las materias primas que se utilizan frecuentemente hoy en día.
Por tal motivo la determinación de cobre, molibdeno y hierro en muestras geológicas es una de las tareas más importantes en un laboratorio de control en minería, ya que su cuantificación debe ser efectuada con una alta precisión y veracidad por ser un proceso importante, utilizado como herramienta de diagnóstico para establecer la ubicación exacta de los minerales de cobre.

Hoy los métodos analíticos establecidos para la determinación de cobre, molibdeno y hierro en muestras geológicas, en la mayoría de los laboratorios vinculados a la geología y minería, utilizan la técnica de digestión estándar de cuatro ácidos por Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA).

La validación de las técnicas analíticas proporciona un alto grado de confianza y seguridad en el método analítico y en la calidad de los resultados que se obtienen, lo que hace de este proceso una necesidad en todo laboratorio, para garantizar la fiabilidad de los resultados obtenidos. Es de destacar que en los archivos de este laboratorio no se encuentran evidencias de la validación de este método, aspecto de vital importancia.

OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

A) OBJETIVO GENERAL

Validar un método analítico por espectroscopia de absorción atómica para la determinación de cobre, molibdeno y hierro en muestras geológicas.

B) OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desarrollar un método analítico para determinar Cobre, Molibdeno y Hierro en muestras geológicas.
- Determinar la linealidad, sensibilidad, robustez, exactitud y precisión del método analítico
- Realizar una cuantificación de cobre, molibdeno y hierro en muestras geológicas empleando la metodología validada.

CAPÍTULO I: MARCO TEÓRICO

1.1. SISTEMA DE CALIDAD DE LABORATORIO

Si bien el concepto de Sistema de Gestión de la calidad nace en la industria de manufactura, estos pueden ser aplicados en cualquier sector tales como los de Servicios y Gubernamentales. (Frederick, M. G., 1993).

Hoy en día el concepto de calidad va tomando importancia en muchas de las actividades humanas, el laboratorio de análisis no es la excepción ya que su producto es la información cualitativa o cuantitativa que se obtiene como resultado del ensayo de una muestra a analizar. La validación de los métodos analíticos verifican que los resultados de los ensayes sean confiables de esa manera se brinda la entera satisfacción al cliente en un marco de sistema de calidad relacionado con la norma NTC/ISO/IEC 17025, (NTP/ISO/IEC 17025, 2001). La validación de las metodologías analíticas aplicadas en los laboratorios según las recomendaciones de las agencias internacionales e implementación del sistema de aseguramiento de la calidad, del control de calidad analítica y del sistema de control y vigilancia, incluye la elaboración de toda la documentación relacionada (manual de funcionamiento, protocolos, instructivos, manuales, formatos).Un sistema de gestión de la calidad (SGC) es una estructura operacional de trabajo, bien documentada e integrada a los procedimientos técnicos y gerenciales, para guiar las acciones de la fuerza de trabajo, la maquinaria o equipos, la información de la organización de manera práctica y coordinada que asegure la satisfacción del cliente y bajos costos para la calidad. (Camero, J., J. ,2006; Camero, J., J. ,2005).

En otras palabras, un sistema de gestión de la calidad es una serie de actividades coordinadas que se llevan a cabo sobre un conjunto de elementos (recursos, procedimientos, documentos, estructura organizacional y estrategias) para lograr la calidad de los productos o servicios que se ofrecen al cliente, es decir, planear, controlar y mejorar aquellos elementos de una organización que influyen en satisfacción del cliente y en el logro de los resultados deseados por la organización.

Todos estos procesos se llevan a cabo como parte del sistema de calidad, con el objeto de acreditar los métodos de análisis y obtener reconocimiento como un laboratorio de excelente calidad.

1.2. TÉCNICAS ESTADÍSTICAS APLICADAS A LOS LABORATORIOS DE ENSAYO

Desde hace una serie de años en los laboratorios de ensayos, al igual que en otros ámbitos sociales y tecnológicos, se ha planteado la necesidad de conseguir que los resultados analíticos se obtengan con la calidad necesaria para satisfacer las actuales normativas impuestas, tanto en la investigación científica como en el análisis aplicado. La calidad, que ha de ser controlada con metodologías adecuadas, permitirá convenir los datos generados en el laboratorio en información útil para obtener conclusiones fiables y rigurosas. Para asegurar los resultados analíticos y brindar confiabilidad, al cliente es necesario emplear diversas herramientas, entre las cuales, las herramientas estadísticas que cumplen un papel importante. En este sentido es necesario que tanto personal científico como técnicos implicados en la obtención y elaboración de datos obtenidos en el laboratorio de ensayo tenga un adecuado conocimiento del conjunto de técnicas estadísticas mediante las cuales se obtienen una mejor y más rigurosa información de los resultados. (Rosemberg, Ll. M e Yzaguirre A. F. ,1997).

1.2.1. VALIDACIÓN DE MÉTODOS DE ENSAYOS

La validación de un método de ensayo es un requisito primordial cuando se desea obtener resultados técnicamente válidos, exactos y confiables.

La validación del método es necesaria ya que permite conocer los parámetros de desempeño del método y proporcionar un alto grado de confianza y seguridad en el método y en los resultados que se obtienen al aplicarlo.

La validación puede definirse como: a) El establecimiento de una base de datos experimentales que certifica el rendimiento de un método analítico teniendo en cuenta su objetivo de diseño. b) La confirmación por medio de una evaluación, con la cual se suministra la evidencia necesaria para ratificar que los objetivos de diseño del método bajo especificaciones particulares se cumplen en su totalidad. Dos palabras claves en estas dos definiciones reúnen los dos objetivos primordiales de una validación, establecer un método y confirmar su desempeño por medio de tratamientos estadísticos y apreciaciones cualitativas por parte del laboratorio en general. (Bedoya, L. ,2009; Camero, J., J. ,2006). De ahí radica la importancia de una adecuada validación, ya que establece bajo qué circunstancias debe realizarse un análisis asegurando que los datos obtenidos cumplen en la totalidad la calidad deseada, brindando seguridad y respaldo. Además, proporciona criterios para el rechazo o reanálisis de lecturas anómalas. (Camero, J., J. ,2005; Méndez A., J., Gordillo, G., Burgos G. ,2008).

1.2.2. VERACIDAD

Es la proximidad de concordancia entre el valor promedio obtenido de una serie de resultados de prueba y un valor de referencia aceptado. La medida de la veracidad se expresa por lo general en términos de sesgo. (ISO 3534-1. ,1993).

1.2.3. PRECISIÓN

La precisión expresa el grado de concordancia entre una serie de medidas de tomas múltiples a partir de una misma muestra homogénea en las condiciones prescritas.

El objetivo del estudio de la precisión es conocer la variabilidad o el más – menos del método de ensayo. Esta variabilidad es debida a errores aleatorios inherentes a todo método de ensayo. (A.E.F.I ,2001).

$$\%CV = S/\bar{x} * 100$$

(Ecuación 1)

Donde:

$\bar{x}$ = media del grupo muestral

S = desviación estándar

Así mismo, es la proximidad de concordancia entre los resultados de pruebas independientes obtenidos bajo condiciones estipuladas. (ISO 3534-1. ,1993).

Estas condiciones dependen de los factores que se varíen entre cada uno de los ensayos. Algunos de ellos son: el laboratorio, el analista, el equipo, el día en que se realiza el ensayo, etc. Dependiendo de los factores que se varíen se pueden analizar tres tipos de precisión, repetibilidad, reproducibilidad y precisión intermedia. (Maroto, A. ,2002).

1.2.3.1. REPETIBILIDAD

Es la precisión más pequeña esperada, da una idea de la variabilidad que se espera cuando un método es aplicado por un solo analista en un equipo durante un periodo corto. (Sánchez, D. ,2002).

1.2.3.2. REPRODUCIBILIDAD

Representa la variabilidad que se obtiene cuando una muestra es analizada por varios laboratorios, tiene un valor más amplio. (Sánchez, D. ,2002).

1.2.3.3. PRECISIÓN INTERMEDIA

Se obtiene cuando se evalúan algunas condiciones en el análisis, se expresa con la variación de los laboratorios: diferentes días, diferentes analistas, diferente equipo, etc. (Sánchez, D. ,2002).

1.2.4. EXACTITUD

La exactitud de un método analítico expresa la proximidad entre el valor que es aceptado convencionalmente como valor verdadero o un valor de referencia y el valor experimental encontrado.

La exactitud nos indica si los resultados que se obtienen con un método analítico están próximos al valor verdadero o al que se acepta convencionalmente como valor verdadero. Éste puede obtenerse de distintas formas. Una alternativa es comparar los resultados del método evaluar con otro método de referencia validado, cuya exactitud haya ido demostrada. Otra alternativa es analizar una muestra de concentración conocida, es decir, un patrón de referencia certificado. En el caso de la determinación de un analito en un producto acabado, la muestra de concentración conocida se prepara por adición de la cantidad que corresponda del analito patrón sobre un blanco o sobre la propia muestra (método de adición de patrón). (A.E.F.I ,2001).

$$\%Recuperación = \frac{Concentración\ obtenida}{Concentración\ real} * 100$$

(Ecuación 2)

1.2.5. SELECTIVIDAD/ESPECIFICIDAD

Es el grado por el cual un método puede determinar un analito particular dentro de una mezcla compleja sin ser interferido por otros componentes de la mezcla. Es la capacidad del método para medir con exactitud y específicamente el analito en presencia de componentes que se espera que estén presentes en la matriz de la muestra. (Ríos, A. ,2001).

1.2.5.1. SELECTIVIDAD

La selectividad da una indicación de cuan fuertemente un resultado es afectado por otros componentes de la muestra. (Ríos, A. ,2001).

1.2.5.2. ESPECIFICIDAD

La especificidad es la capacidad de un método para evaluar inequívocamente al analito en presencia de los componentes que pueden estar presentes, tales como impurezas, productos de degradación, componentes de la matriz, etc. (Ríos, A. ,2001).

1.2.6. LÍMITE DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN

1.2.6.1. LÍMITE DE DETECCIÓN DEL MÉTODO (LDM)

En un procedimiento analítico es la menor cantidad de un analito en una muestra la cual puede ser detectada pero no necesariamente cuantificada con un valor exacto. (EURACHEM-Guide the fitness for purpose of analytical methods). El método utiliza la pendiente de una recta de calibrado realizada a niveles de concentración cercanos a los límites esperados, pero sustituye el valor real de la señal del blanco por el resultante de la extrapolación de dicha recta. La intersección con el eje "Y" corresponderá teóricamente al valor de la respuesta a concentración cero de analito. De la misma manera se sustituye en la fórmula, a desviación estándar del blanco por la obtenida de estimar a partir de esta recta la de un hipotético blanco. Experimentalmente, consiste en analizar muestras con concentraciones conocidas próximas al límite de cuantificación y calcular la ecuación de la recta Respuesta frente a Concentración. (A.E.F.I. ,2001).

Límite de detección:

$$C_l = \frac{Y_{bl} + (3 * S_{bl})}{b * \sqrt{n}}$$

(Ecuación 3)

1.2.6.2. LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN DEL MÉTODO (LCM)

Es la concentración mínima que puede determinarse con un nivel aceptable de exactitud y precisión. (EURACHEM-Guide the fitness for purpose of analytical methods). Es un parámetro para ensayos

cuantitativos de bajos niveles de compuestos en matrices de muestras.

Se emplea cuando se realizan determinaciones de analitos a nivel de trazas. (Espinoza, J. y Limaylla, J. ,2006).

Límite de cuantificación:

$$C_l = \frac{Y_{bl} + (10 * S_{bl})}{b * \sqrt{n}}$$

(Ecuación 4)

1.2.7. LINEALIDAD

Es la relación entre la concentración de analito y la respuesta del método. (EURACHEM-Guide the fitness for purpose of analytical methods). Es la habilidad del método para obtener resultados en la prueba que son directamente o por una transformación matemática bien definida, proporcional a la concentración del analito en muestras dentro de un rango dado. (ISO 5725-1. ,1994).

1.2.7.1. ECUACIÓN DE LA RECTA, PENDIENTE Y ORDENADA EN EL ORIGEN

En la recta de regresión $y = bx + a$, x es la concentración, y la respuesta, b el valor de la pendiente y a el término independiente.

La pendiente b se encuentra relacionada con la sensibilidad del método de forma que a mayor pendiente mayor sensibilidad. El término independiente a, u ordenada en el origen, es la intersección de la recta con el eje de las ordenadas y es indicativo del error sistemático, no difiriendo estadísticamente de cero en caso de no existir sesgo.

1.2.7.2. COEFICIENTE DE CORRELACIÓN (r) Y COEFICIENTE DE DETERMINACIÓN (r^2)

El coeficiente de correlación nos indica el grado de relación entre variable x (concentración) y la variable y (respuesta). Su valor máximo

es 1. Si r es cercano a la unidad significa que existe correlación con una probabilidad elevada. Un valor nulo indica ausencia de relación lineal entre variables.

Coeficiente de Determinación

$$R^2 = 1 - \frac{\sum \left(Y - \hat{Y}\right)^2}{\sum \left(Y - \hat{Y}\right)^2}$$

(Ecuación 5)

Donde: $\hat{Y} = \sum y/n$

Coeficiente de Correlación de Pearson

$$R = \frac{\left[a\sum y + b\sum x - n(\hat{Y})^2\right]}{\sum y^2 - n\hat{Y}^2}$$

(Ecuación 6)

Donde: $\hat{Y} = \sum y/n$

1.2.8. RANGO

Es el intervalo entre el nivel más alto y más bajo del analito en el que se ha demostrado que el método tal y como se indica, puede ser determinado con exactitud, precisión y linealidad. Normalmente se expresa en las mismas unidades que los resultados de la prueba en el método analítico. (ISO 5725-1. ,1994).

1.2.9. SENSIBILIDAD

Es el cambio en la respuesta de un instrumento de medida dividido por el cambio correspondiente en el estímulo. La sensibilidad es por definición, “el cambio en la respuesta con respecto al cambio de concentración, ΔR/ΔC”. La sensibilidad del método está dada por la pendiente de la curva de calibración. (ISO 5725-1. ,1994).

1.2.10. ROBUSTEZ

Es la medida de la resistencia de un método al cambio de respuesta cuando se introducen pequeñas variaciones en el procedimiento. Es el grado de reproducibilidad de los resultados de la prueba obtenidos por el análisis de una misma muestra bajo una variación de las condiciones normales de prueba, tales como diferentes laboratorios, analistas, ensayos, temperaturas, lotes de reactivos, días, etc. Es una medida de la reproducibilidad de los datos de la prueba bajo las condiciones operacionales normalmente esperadas de laboratorio a laboratorio y de analista a analista. (ISO 5725-1. ,1994; Murray R. S. y Larry J. S. ,2001).

1.2.11. INCERTIDUMBRE

Parámetro asociado al resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían ser razonablemente atribuidos al mesurando. (EURACHEM-Guide the fitness for purpose of analytical methods).

Incertidumbre de los resultados: Es un parámetro de identificación central e inalienable para preparar una acreditación según Guía ISO 17025. Incluye los errores sistemáticos y aleatorios. (ISO 5725-1. ,1994).

1.3. ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

La espectroscopia de absorción atómica (AAS) se basa en el principio que los átomos libres en estado fundamental pueden absorber la luz a una cierta longitud de onda. La absorción es específica, por lo que cada elemento absorbe a longitudes de onda únicas. AAS es una técnica analítica aplicable al análisis de trazas de elementos metálicos en minerales, muestras metalúrgicas, aguas, biológicas, farmacéuticas, alimentos y medio ambiente. (Méndez, J., Gordillo, G., Burgos G. ,2008).

1.3.1. DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA DE LA ABSORCIÓN ATÓMICA

La técnica de absorción atómica en flama, consta de lo siguiente: la muestra en forma líquida es aspirada a través de un tubo capilar y conducido a un nebulizador donde esta 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 una radiación específica emitida por la lámpara y la cantidad de radiación absorbida está en función a la 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. (Méndez A., J., Gordillo, G., Burgos G. ,2008).

1.3.2. INSTRUMENTACIÓN DE ABSORCIÓN ATÓMICA

Estos son cinco de los componentes básicos de absorción atómica:

- La fuente de luz que emite el espectro del elemento de interés.
- Una “célula de absorción” en el que los átomos de la muestra se producen.
- Un monocromador de dispersión de luz.
- Un detector que mide la intensidad de la luz y amplifica la señal.
- Una pantalla que muestra la lectura después de que haya sido procesado por el instrumento electrónico.

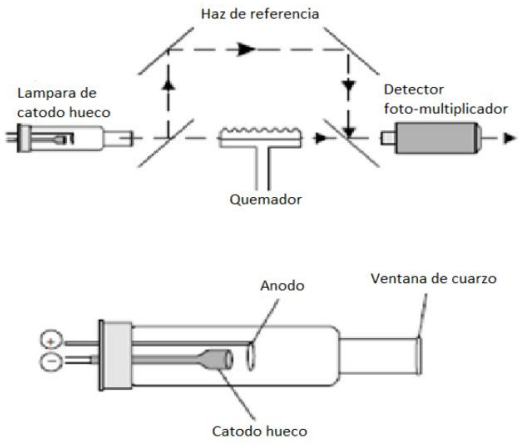


Fig. 1.1. Diagrama de un espectrofotómetro de absorción atómica.

Fuente. - Atomic spectroscopy in analytical chemistry, 2014.

1.3.2.1. LÁMPARA DE CÁTODO HUECO

Este tipo de lámparas consiste en un ánodo de wolframio y un cátodo cilíndrico cerradas herméticamente en un tubo de vidrio lleno con neón / argón a una presión de 1 a 5 torr. El cátodo está constituido con el metal cuyo espectro se desea obtener, o bien, sirve de soporte para una capa de dicho metal. Una parte de estos átomos se excitan con la luz que pasa a través de ellos y, de este modo, al volver al estado fundamental emiten su radiación característica, los átomos metálicos se vuelven a depositar difundiendo de nuevo hacia la superficie del cátodo o hacia las paredes del vidrio. La configuración cilíndrica del cátodo tiende a concentrar la radiación en una región limitada del tubo metálico, este diseño aumenta la probabilidad de que la redepositación sea en el cátodo y no sobre la pared del vidrio. (Skoog W. y Holler C. ,2001).

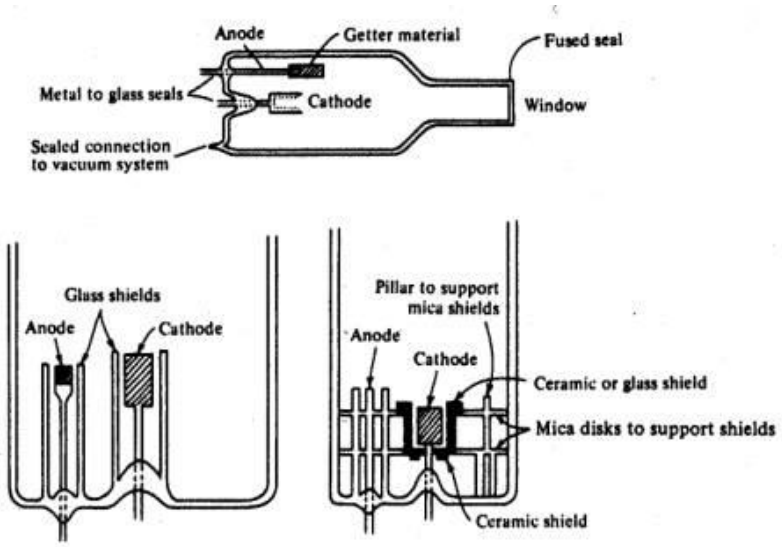


Fig. 1.2. Componentes de Lámpara de Cátodo Hueco

Fuente. - Atomic spectroscopy in analytical chemistry, 2014.

1.3.2.2. ATOMIZACIÓN CON LLAMA

En un atomizador con llama la disolución de la muestra es nebulizada mediante un flujo de gas oxidante mezclado con el gas combustible y se transforma en una llama donde se produce la atomización. El primer paso es la desolvatación en el que se evapora el disolvente hasta producir un aerosol molecular sólido finamente dividido. Luego, la

disociación de la mayoría de estas moléculas produce un gas atómico. (Méndez A., J., Gordillo, G., Burgos G. ,2008).

Tabla 1.1. Tipos de llama

Combustible	Oxidante	Temperatura	Vel. De Combustión
Gas LP	Aire	1700 - 1900	39 – 43
Gas LP	Oxígeno	2700 - 2800	370 – 390
Hidrógeno	Aire	2000 – 2100	300 – 440
Hidrógeno	Oxígeno	2550 – 2700	900 – 1400
Acetileno	Aire	2100 – 2400	158 – 266
Acetileno	Oxígeno	3050 – 3150	1100 – 2480
Acetileno	Óxido nitroso	2600 - 2800	285

Fuente. - Elaboración propia

1.3.2.3. NEBULIZADOR

Cuando una solución de una sal inorgánica se rocía dentro de una flama de un mechero, una fracción de los iones metálicos se reduce a su estado elemental y se forman algunos iones monoatómicos en menor grado.

Consiste en un nebulizador neumático que transforma la muestra en solución en un aerosol. El tipo de nebulizador más común es el de tubo concéntrico, donde la muestra se aspira a través de un tubo capilar mediante un flujo de gas a alta presión alrededor de la punta del capilar (efecto Venturi).

Los caudales del oxidante y del combustible constituyen variables importantes.

El combustible y el oxidante, en general se combinan es una proporción estequiométrica. Los metales que forman óxidos estables emplean flamas con exceso de combustible. (Méndez A., J., Gordillo, G., Burgos G. ,2008).

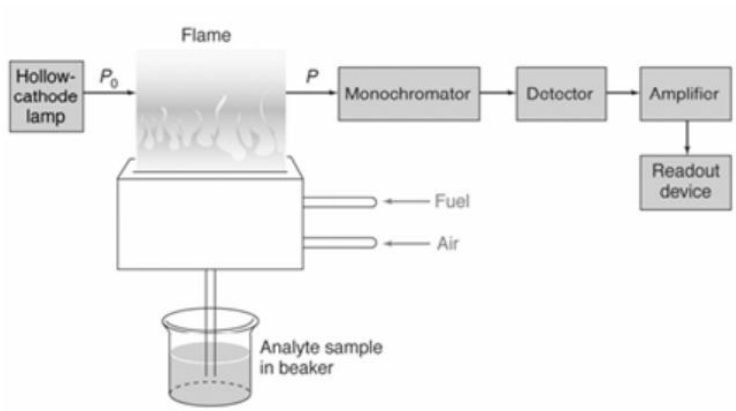


Fig. 1.3. Nebulizador.

Fuente. - Atomic spectroscopy in analytical chemistry, 2014.

1.3.2.4. QUEMADOR

Con las gotas de solución que alcanzan a llegar al quemador ocurren los siguientes eventos:

- El solvente es vaporizado y se forman los cristales de las sales metálicas que originalmente se encontraban en solución como iones positivos y negativos. La naturaleza de las sales formadas depende principalmente de la constante de producto de solubilidad del compuesto que cristaliza.
- Una vez formadas las sales, estas son descompuestas por efecto de la temperatura. Y el elemento es reducido al estado metálico sólido.
- Posteriormente el metal pasa del estado líquido al estado gaseoso y finalmente se tiene en un vapor atómico que es capaz de absorber radiación de longitudes de onda bien definidas.
- Si la temperatura es los suficientemente alta y/o el elemento metálico es de bajo potencial de ionización, parte de los átomos del elemento pierden uno o más de sus electrones y se ioniza parcialmente. Esto no es conveniente ya que la ionización es una interferencia en EEA. (Skoog W. y Holler C. ,2001).

1.3.2.5. MONOCROMADOR

Existen diversas combinaciones y distribuciones de los componentes ópticos dentro de un monocromador que buscan optimizar la calidad

del espectro generado. Las más comunes son las denominadas, prisma de Nicoll o el de Litrow y Zcerny-Turner para sistemas convencionales con redes de difracción holográficas. También se están comenzando a utilizar monocromadores con redes Echelle. (Skoog W. y Holler C. ,2001).

1.3.2.6. DETECTOR

El 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 legible. El más común es el fotomultiplicador, tubo de vacío provisto de placas fotosensibles que recibe los fotones, los convierte en impulsos electrónicos y multiplica hasta obtener la suficiente intensidad eléctrica. En años reciente se están utilizando también los detectores de estado sólido CCD, de alta sensibilidad asociados a los monocromadores Echelle. (Skoog W. y Holler C. ,2001).

1.3.3. INTERFERENCIAS EN ABSORCIÓN ATÓMICA

En absorción atómica las interferencias que más se presentan son las interferencias químicas, interferencias por ionización e interferencias de la matriz. (Méndez A., J., Gordillo, G., Burgos G. ,2008).

1.3.3.1. INTERFERENCIA QUÍMICA

La interferencia química puede ser normalmente superada o controlada de dos formas: la utilización de una mayor temperatura de llama o de una adición de un agente para la liberación de la muestra (o estándar) solución.

Una temperatura más alta de llama proporciona más energía para romper un compuesto que es estable a una temperatura más baja de llama eliminando así las interferencias del analito. (Méndez A., J., Gordillo, G., Burgos G. ,2008).

1.3.3.2. INERFERENCIA DE IONIZACIÓN

Las interferencias por ionización se producen cuando la temperatura de la llama tiene suficiente energía para provocar el desplazamiento

de un electrón del átomo creando un ión. Como esta reordenación electrónica agota el número de átomos en estado normal la absorción atómica se reduce.

Las interferencias de ionización pueden controlarse mediante la adición de un exceso de un elemento fácilmente ionizado en el blanco. (Méndez A., J., Gordillo, G., Burgos G. ,2008).

1.3.3.3. INTERFERENCIA DE LA MATRIZ

Las interferencias de la matriz pueden causar tanto una supresión o mejora de la señal analizada. Las interferencias de la Matriz se producen cuando las características físicas (viscosidad, las características de quema, tensión superficial) de la muestra y del patrón, difieren considerablemente.

Esto puede ocurrir cuando la muestra contiene una solución de alta concentración de sales disueltas o ácidos, disolventes diferentes. (Méndez A., J., Gordillo, G., Burgos G. ,2008).

1.3.3.4. FORMACIÓN DE COMPUESTOS POCO VOLÁTILES

El tipo más común de interferencia es el producido por aniones que forman compuestos de baja volatilidad con el analito y reducen así su velocidad de atomización lo que origina resultados menores a los esperados. (Méndez A., J., Gordillo, G., Burgos G. ,2008).

1.4. MINERÍA EN EL PERÚ

La minería es una actividad económica del sector primario representada por la explotación o extracción de los minerales que se han acumulado en el suelo y subsuelo en forma de yacimientos. Dependiendo del tipo de mineral a extraer la actividad se divide en minería metálica (cobre, oro, plata, aluminio, plomo, hierro, mercurio, etc) que son empleados como materias primas básicas para la fabricación de una variedad de productos industriales. (Vargas, V. V. ,2013). Mientras que la minería no metálica o también denominadas de cantera y construcción (arcilla, cuarzo, zafiro, esmeralda, granito, mármol, mica, etc) son usados como materiales de

construcción y materia prima de joyería, ornamentación, entre otros usos. Otro tipo de minería, es la extracción de los minerales energéticos o combustibles, empleados principalmente para generar energía, como por ejemplo el petróleo, gas natural y carbón o hulla. (Rodríguez, R. Y. ,2001; Vargas, V. V. ,2008).

El Perú es un país de antigua tradición minera, tradición que mantiene y cultiva gracias a la presencia de empresas líderes a nivel internacional. Contamos con un enorme potencial geológico, la presencia de la Cordillera de los Andes a lo largo del territorio, constituye nuestra principal fuente de recursos minerales. (Isasi, F. ,2008; Vargas, V. V. ,2013).

El sector minero en el Perú es uno de los pilares de la economía peruana y exportaciones. La minería aporta un 20% de los ingresos fiscales, contribuye alrededor del 15% PBI nacional y el 60% de las exportaciones. (Smornov, V. I. ,1982; Vargas, V. V. ,2008).

A nivel mundial y latinoamericano el Perú se ubica entre los primeros productores de diversos metales, (oro, plata, cobre, plomo, zinc, hierro, estaño, molibdeno, teluro, entre otros), lo cual es reflejo no sólo de la abundancia de recursos y la capacidad de producción de la actividad minera peruana, sino de la estabilidad de las políticas económicas en nuestro país. (Smornov, V. I. ,1982).

Los minerales producidos en el Perú son de gran demanda en el mercado mundial actual, cuyo desarrollo se basa en la producción y la industria. Estados Unidos, China, Suiza, Japón, Canadá y la Unión Europea son los principales demandantes. (Isasi, F. ,2008).

Perú es el segundo productor de plata a nivel mundial, tercer productor mundial de cobre. Asimismo, es el primer productor de oro, zinc, estaño, plomo y molibdeno en América Latina. La Cordillera de los Andes es la columna vertebral de Perú y la principal fuente de depósitos minerales del mundo. (Isasi, F. ,2008).

El Perú tiene un importante potencial geológico. Es el tercer país en el mundo en reservas de oro, plata, cobre y zinc (US Geological Survey - USGS figures). (Rodríguez, R. Y. ,2001; Vargas, V. V. ,2013; Vargas, V. V. ,2008).

1.5. GEOLOGÍA DE YACIMIENTOS MINEROS DEL SUR DEL PERÚ

Se encuentran localizados en una región de topografía accidentada, debido a innumerables quebradas profundas que en su recorrido desde la sierra hacia los desiertos de la costa, cortan transversalmente el flanco occidental de los andes sur-occidentales. El área de la mina se encuentra entre los 3,100 y 3,600 msnm, presentándose hacia el este, nevados con elevaciones que se aproximan a los 6,000 msnm. Geográficamente se encuentra a 17°13’ Latitud Sur y 70°36’ Longitud Oeste. (Mattos R., Valle J. ,2010).

Geológicamente, constituyen un yacimiento porfirítico de cobre, molibdeno diseminado, donde la mineralización está subordinada a una chimenea de brecha y a un intrusivo de dacita, ambos genéticamente relacionados a la actividad intrusiva hidrotermal calco - alcalina datada de fines del Cretáceo superior - Terciario inferior. El yacimiento pertenece al metalotecto denominado "Sub Provincia Cuprífera del Pacífico" que tiene dirección NW-SE en Perú y N-S en Chile. (Mattos R., Valle J. ,2010).

Económicamente, beneficia sulfuros de cobre como calcopirita, calcosita, bornita por concentración y lixiviación con un cut off de 0.4% y 0.1% Cu respectivamente. Secundariamente beneficia molibdenita como un subproducto de la concentración del cobre. Las reservas de mineral explotables son 300 Mtc con 0.83% Cu y 0.07% Mo, adicionalmente 700 Mtc lixiviables dispuestos in situ en mina y en botaderos con 0.20% Cu en promedio. El yacimiento se trabaja a cielo abierto con un diámetro promedio de 1.9 km. y desarrollado en bancos de 15 m. desde el nivel 3600 hasta el 2900. (Mattos R., Valle J. ,2010).

CAPÍTULO II: METODOLOGÍA

2.1. ÁMBITO DE ESTUDIO

2.1.1. RECURSOS FÍSICOS

- Laboratorio de Control de la Producción Concentradora Toquepala (Southern Perú Copper Corporation).
- Laboratorio de la Universidad Nacional de San Agustín Arequipa.

2.1.2. RECURSOS INSTITUCIONALES

- Universidad Nacional de San Agustín, Facultad de Ciencias Naturales y Formales, Escuela Profesional de Química.
- Área General: Ciencias Naturales y Formales
- Área Específica: Química
- Especialidad: Química Analítica
- Línea: Quimiometría

2.2. POBLACIÓN DE MUESTRA

La población de la presente investigación está constituida por mineral proveniente de mina, el cual pasa por un proceso de preparación en el área de Metalurgia, hasta obtener una muestra representativa de 100 g a 150 g.

2.3. EQUIPOS

- Equipo de Absorción Atómica AA 280FS, Agilent Technologies 200 Serie AA.
- Balanza analítica Mettler Toledo Modelo XSE204, serie B419575838.
- Campanas de extracción.

- Planchas para ataque químico.
- Juego de pesas certificadas, para verificación de balanzas.
- Dispensadores automáticos de 10 y 50 ml, para la adición de ácidos.
- Desionizador de agua.
- Software para evaluación de datos Statgraphics Ceturion XVI.II.

2.4. MATERIALES

- Vasos precipitados de 250 ml, Marca Pyrex.
- Vasos precipitados de 100 ml, Marca Pyrex.
- Fiolas de 10 ml ± 0.025 ml, Marca Normax Portugal, 20˚ C, Boro 3.3, ISO 1042 A.
- Fiolas de 100 ml Kimble Class “A”, w/stopper Kimax, In 20°C ± 0.08 ml.
- Fiolas de 200 ml Fortuna Class “A”, NS14,5/23, In 20°C ± 0.15 ml.
- Fiolas de 500 ml Kimax Kimble USA 28015 ± 0.40 TC (In) 20°C.
- Fiolas de 1000 ml Kimax Kimble USA 28015 ± 0.60 TC (In) 20°C.
- Bureta de 10 ml ± 0.02, Marca Brand Duran Germany, precisión bore, AS 20 ˚ C, Ex + 30 s, ISO 385.
- Bureta de 25 ml ± 0.03, Marca Brand Duran Germany, precisión bore, AS 20 ˚ C, Ex + 30 s, ISO 385.
- Bureta de 50 ml ± 0.1, Marca Brand Duran Germany, precisión bore, AS 20 ˚ C, Ex + 30 s, ISO 385.
- Pipeta de 1 ml, Marca Kimax USA, Clase A.
- Frasco lavador (piceta).
- Pinzas para vasos.
- Tubos de ensayo.
- Brochas.
- Espátulas.
- Detergente Alconox para lavado de material de vidrio.

2.5. REACTIVOS Y ESTÁNDARES

- Agua desionizada con una conductividad de 0,055 $\mu S \cdot cm^{-1}$.
- Mezcla Sulfocrómica
- Ácido Nítrico P.A. – Q.P. 68.5% ± 0.5%, Marca J.A. Elmer.
- Ácido Clorhídrico P.A. – Q.P. 37.5% ± 0.5%, Marca J.A. Elmer.

- Ácido perclórico p.a., Marca Merck, Titripur ® Reag. Ph Eur,Reag. USP.
- Ácido fluorhídrico al 48 % p.a., Marca Merck, EMSURE® ACS, ISO, Reag. Ph Eur.
- Clorato de potasio ACS, Emsure ® Merck, Código K48131344631.
- Cloruro de aluminio ($AlCl_3$ * $6H_2O$), Empore ® exp Merck, BO991184344, suitable for use as excipient.
- Solución floculante 0.1% peso.
- Agua acidulada (HNO_3 10%).
- Iron standard solution, Marca Certipur ® Merck, traceable to SRM from NIST, $Fe(NO_3)_3$ in HNO_3 0.5 mol/l, Fecha de vencimiento: 2019/02/28, código: HC68434081.
- Copper standard solution, Marca Certipur ® Merck, traceable to SRM from NIST, $Cu(NO_3)_2$ in HNO_3 0.5 mol/l, Fecha de vencimiento: 2018/11/30, código: HC57095486.
- Molybdenium standard solution, Marca Certipur ® Merck, traceable to SRM from NIST, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ in H_2O, Fecha de vencimiento: 2017/04/30, código: HC42086127.
- Molybdenium standard solution, Ventures, H_2O/tr.NH_4OH, Lote: H2-MO02072.
- Molybdenium AA standard, 1000 ppm, Mo in 3% HCl/tr. HF, Lote: 4606B42, Exp. Junio 2018, contiene H_2O, HCl, molibdenium trioxide, HF, traceable to NIST SRM3134.

2.6. PROCEDIMIENTO

2.6.1. PREPARACIÓN DE SOLUCIÓN ESTÁNDAR DE COBRE

Se tomó de la solución madre de cobre trazable a SRM de NIST ($Cu(NO_3)_2$ in HNO_3 0.5 mol/L) de concentración 1000 mg/L, las cantidades de la Tabla 2., haciendo uso de buretas (Marca Brand Duran, clase AS de 10 mL y con una tolerancia de 0.02 mL y Marca Brand Duran, clase AS de 25 mL y con una tolerancia de 0.03 mL).

Tabla 2.1. Mediciones de la solución estándar de cobre para la elaboración de la gráfica de calibración.

Solución STD Cobre	Concentración ppm Cu	Volumen a medir (mL)	Volumen final (mL)
1	40	8	200
2	50	10	200
3	60	12	200
4	70	14	200
5	80	16	200
6	100	20	200
7	120	24	200

Fuente. - Elaboración propia

2.6.2. PREPARACIÓN DE SOLUCIÓN ESTÁNDAR DE MOLIBDENO

Se tomaron de la solución madre de molibdeno trazable a SRM de NIST ($(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ in H_2O) de concentración 1000 mg/L, las cantidades de la Tabla 3., haciendo uso de buretas (Marca Brand Duran, clase AS de 10 mL y con una tolerancia de 0.02 mL y Marca Brand Duran, clase AS de 25 mL y con una tolerancia de 0.03 mL).

Tabla 2.2. Mediciones de la solución estándar de molibdeno para la elaboración de la primera gráfica de calibración.

Solución STD Molibdeno	Concentración ppm Mo	Volumen a medir (mL)	Volumen final (mL)
1	0.5	0.5	1000
2	1	1	1000
3	1.5	1.5	1000
4	2	2	1000
5	3	3	1000
6	4	4	1000
7	5	5	1000

Fuente. - Elaboración propia

2.6.3. PREPARACIÓN DE SOLUCIÓN ESTÁNDAR DE HIERRO

Se tomaron de la solución madre de hierro trazable a SRM de NIST ($Fe(NO_3)_3$ in HNO_3 0.5 mol/l) de concentración 1000 mg/L, las cantidades de

la Tabla 4., haciendo uso de la bureta (Marca Brand Duran, clase AS de 10 mL y con una tolerancia de 0.02 mL).

Tabla 2.3. Mediciones de la solución estándar de hierro para la elaboración de la gráfica de calibración.

Solución STD Hierro	Concentración ppm Fe	Volumen a medir (mL)	Volumen final (mL)
1	50	0.5	10
2	80	0.8	10
3	100	1	10
4	200	2	10
5	400	4	10
6	500	5	10
7	600	6	10
8	700	7	10
9	800	8	10

Fuente. - Elaboración propia

2.6.4. DETERMINACIÓN

2.6.4.1. PREPARACIÓN DE MUESTRA

- Las muestras de mina son dejadas en sala de preparación de muestras, área Metalurgia, con un peso total de 5 kg.
- Las muestras que se encuentren muy húmedas serán colocadas en bandejas y llevadas al horno, con su respectivo código.
- Una vez secas, serán cuarteadas haciendo uso del cuarteador de rifles, teniendo cuidado del código impreso dentro de cada bolsa.
- La muestra cuarteada será colocada en la bandeja metalúrgica pequeña, con su respectivo código; esta será chancada en su totalidad en la Chancadora Rocklabs.
- Seguidamente serán colocadas al horno para su secado, por un periodo de 60 min. aproximadamente.
- Finalmente la muestra seca se echa al pulverizador previamente graduado, al término del pulverizado se echa el mineral en la lona para ser homogenizado 30 veces y colocado en sobres con su respectivo código.

2.6.4.2. TRATAMIENTO DE LA MUESTRA

- Pesar 1,000 g de muestra en un vaso de 250 mL.
- Disgregar la muestra, colocando el vaso con muestra en la plancha caliente (180 ˚C) y adicionar la mezcla multiácida (10 mL de ácido nítrico (HNO_3), 5 mL de ácido clorhídrico (HCl), 3 mL de ácido perclórico ($HClO_4$) y 1 mL de ácido fluorhídrico (HF)), utilizando el dispensador automático, dejar fumar los gases y luego llevar a sequedad en plancha tibia.
- Retirar el vaso de la plancha, enfriar y adicionar 10 mL de ácido clorhídrico y 20 mL de agua destilada, tapar con luna de reloj y llevar el vaso a plancha caliente, hasta disolución de la muestra.
- Retirar el vaso, lavar la luna de reloj con agua y adicionar 2 mL de floculante.
- Trasvasar la muestra del vaso hacia una fiola de 100 mL, aforar y agitar.
- Trasvasar la solución de la fiola hacia los tubos de ensayo, previamente codificados.
- Colocar los tubos en la gradilla y analizar en el equipo de A.A.

2.6.4.3. CALIBRACIÓN Y ESTANDARIZACIÓN DEL EQUIPO DE A.A.

- Antes de analizar la muestra en el equipo, se debe tener cuidado que la muestra no tenga sólidos en suspensión, asimismo el equipo y su entorno deben estar completamente limpios.
- Las Tablas 2.4., 2.5., y 2.6., presentan los parámetros de trabajo del equipo para cobre, molibdeno y hierro respectivamente.

Tabla 2.4. Parámetros de trabajo para cuantificación de cobre.

Parámetro	Valor
Corriente de lámpara (mA)	4
Longitud de onda (nm)	222.6
Ancho de ranura (nm)	0.5
Flujo de aire (L/min)	12.50
Flujo de acetileno (L/min)	2.00
Altura de quemador (mm)	9.3
Tiempo de medida (s)	1.5

Fuente. - Elaboración propia

Tabla 2.5. Parámetros de trabajo para cuantificación de molibdeno.

Parámetro	Valor
Corriente de lámpara (mA)	7
Longitud de onda (nm)	313.3
Ancho de ranura (nm)	0.5
Flujo de nitroso (L/min)	12.75
Flujo de acetileno (L/min)	7.15
Altura de quemador (mm)	10.8
Tiempo de medida (s)	1.5

Fuente. - Elaboración propia

Tabla 2.6. Parámetros de trabajo para cuantificación de hierro.

Parámetro	Valor
Corriente de lámpara (mA)	5
Longitud de onda (nm)	386.0
Ancho de ranura (nm)	0.2
Flujo de aire (L/min)	15.03
Flujo de acetileno (L/min)	1.80
Altura de quemador (mm)	9.3
Tiempo de medida (s)	1.5

Fuente. - Elaboración propia

CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. PROTOCOLO DE VALIDACIÓN PARA LA DETERMINACIÓN DE COBRE.

3.1.1. LINEALIDAD

Para la determinación de la linealidad del método, se evaluó una gráfica de calibración, de concentración conocida, tal como se indica en la sección 2.6.1., del capítulo anterior, la cual fue leída por triplicado a una longitud de onda de 222.6 nm.

Tabla 3.1. Lecturas obtenidas de las soluciones estándar de cobre, 222.6 nm, para determinar la linealidad.

Conc. (ppm)	Abs. 1	Abs. 2	Abs. 3	Abs. Prom.	DS
40	0.2302	0.2299	0.2285	0.2295	0.0009
50	0.2854	0.2848	0.2851	0.2851	0.0003
60	0.3380	0.3344	0.3367	0.3364	0.0018
80	0.4394	0.4407	0.4340	0.4380	0.0036
100	0.5331	0.5363	0.5323	0.5339	0.0021
120	0.6278	0.6223	0.6238	0.6246	0.0028

Fuente. - Elaboración propia

En este estudio la linealidad se evaluó mediante el coeficiente de correlación de Pearson (r) a través de la ecuación (6) y el coeficiente de determinación (r^2) a través de la ecuación (5). 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 (CENAM-ema, 2008a; Rodríguez et al, 2012). La inspección de la Figura 4., indica que la linealidad es aceptable,

los valores son mayores que 0.995 y por lo tanto corrobora que la linealidad obtenida es aceptable.

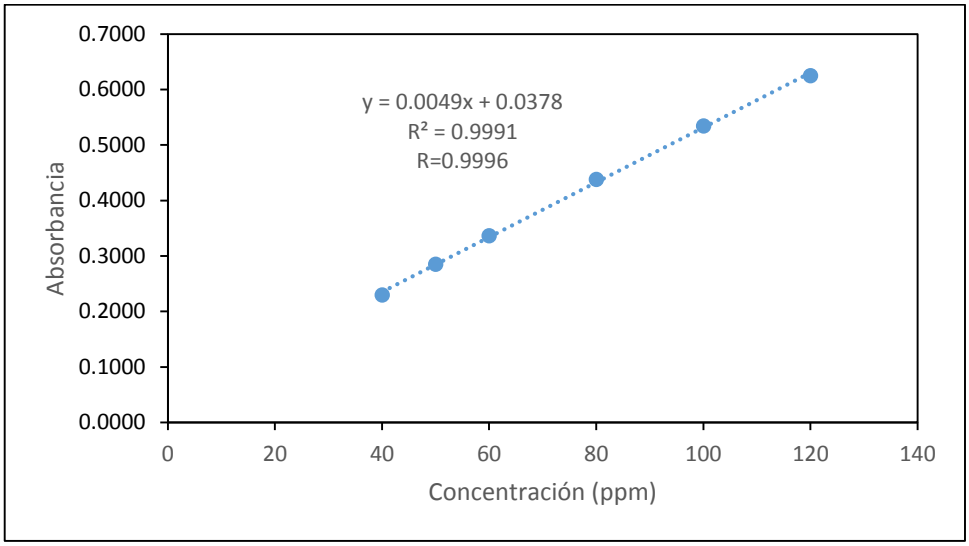


Fig. 3.1. Gráfica de calibración para determinar la linealidad del método.

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.

$$t = \frac{|r|\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}} = \frac{|0{,}9996|\sqrt{6-2}}{\sqrt{1-0{,}9991}} = 66.64$$

(Ecuación 7)

El valor de *t* tabulado para 6 grados de libertad al 95% de confianza es igual a 2,447, debido a que el valor *t* calculado es mucho mayor al *t* calculado, se puede concluir que existe correlación lineal entre la concentración y la absorbancia.

3.1.2. PRECISIÓN

Luego de haber determinado la linealidad del método, se continuó con la evaluación de la precisión, la cual se realizó a tres concentraciones distintas en el mismo laboratorio y en diferentes días.

La Tabla 3.2., presenta los resultados obtenidos para la determinación de la precisión en la cuantificación de cobre.

Tabla 3.2. Datos para la determinación de la precisión del método.

Cu(222.6 nm)	Cc 50 ppm	Cc 70 ppm	Cc 100 ppm
1	51.08	71.63	101.41
2	50.90	72.06	101.35
3	50.43	71.80	101.27
4	51.04	71.51	101.80
5	50.78	71.59	101.82
6	50.35	71.86	101.92
7	50.57	72.00	101.78
8	50.86	71.84	102.02
9	50.49	71.98	101.12
10	51.22	71.92	101.49
Promedio	50.77	71.82	101.60
DS	0.30	0.19	0.31
RSD (%)	**0.59**	**0.26**	**0.30**

Fuente. - Elaboración propia

La precisión es una medida de la dispersión de los datos en torno a un valor central o el grado de concordancia entre mediciones replicadas de la misma cantidad, y puede expresarse como rango, desviación estándar, porcentaje del coeficiente de variación (%CV) o la varianza. En este estudio, la precisión se evaluó mediante el %CV el cual se calculó a partir de la ecuación (1), tal y como se puede apreciar en la Tabla 3.2.., los resultados para este parámetro no rebasan el 1%, por lo cual, la precisión para este método analítico se considera aceptable, ya que para métodos instrumentales debe ser menor a 2% (Christian, (2009)).

3.1.3. SENSIBILIDAD

Para la determinación de los límites de detección y cuantificación se procedió tal como se indica en el capítulo II. Se tomaron los datos de la gráfica de calibración para determinar la linealidad.

A partir de estos datos se encontró el modelo matemático de regresión lineal.

$$y = 0.0378 + 0{,}0049x$$

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

$$Ybl = 0.0378$$
$$b = 0.0049$$

Adicionalmente se calculó el valor de "Sbl" por extrapolación a cero de la ecuación de regresión lineal efectuada entre la concentración de las soluciones estándar y las desviaciones estándar de las absorbancias presentadas en la Tabla 3.1.

$$Sbl = 0.0002$$

Con los datos obtenidos, se calculó el límite de detección y cuantificación.

3.1.4. LÍMITE DE DETECCIÓN

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.

$$LDD = 3.199 \text{ ppm}$$

3.1.5. LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN

Haciendo uso de los datos hallados en el apartado 3.1.1., se calculó el límite de cuantificación, el cual se define como la mínima cantidad de analito presente en la muestra que se puede cuantificar bajo las condiciones experimentales descritas con una apropiada precisión y exactitud.

$$LDC = 3.316 \text{ ppm}$$

Los resultados obtenidos muestran que el método por espectroscopia de absorción atómica para la cuantificación de cobre es lineal, preciso, exacto y que es capaz de cuantificar como mínimo 3.316 ppm de cobre.

3.1.6. EXACTITUD

Uno de los criterios de calidad que tiene gran relevancia en la estandarización y validación de un método analítico es la exactitud, ya que este parámetro refleja de manera evidente, el grado de concordancia entre un valor real (medido) y un valor teórico (verdadero) y generalmente se sustenta a través del porcentaje de recuperación o recobro (CENAM-ema,,2008). Los valores obtenidos para la exactitud del método por medio del porcentaje de recuperación, calculados a partir de la ecuación (2), se presentan en la Tabla 3.3.

Como se puede apreciar, los valores para el porcentaje de recuperación se encuentran dentro del rango 100 ± 15% considerado como aceptable (IUPAC, (2014); CENAM-ema, ,2008a).

Tabla 3.3. Resultados de recuperación obtenidos a partir de muestra certificada.

Concentración de cobre (mg/L)		
Estándar Certificado OREAS 503b		
	Lectura	**%Recuperación**
1	93.96	100.92
2	93.23	100.14
3	93.07	99.97
4	93.10	100.00
5	93.41	100.33
6	93.61	100.55
7	93.24	100.15
8	93.34	100.26
9	93.38	100.30
10	93.76	100.71
Promedio	93.41	**100.33**
DS	0.29	**0.31**

Fuente. - Elaboración propia

3.1.7. ROBUSTEZ

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

- Flujo de acetileno
- Altura de quemador
- Posición de la lámpara.

En la tabla 11, se muestran los resultados de las absorbancias obtenidas para las concentraciones de 50 y 100 ppm de Cu.

Tabla 3.4. Valores del diseño 2^3 realizado para determinar la robustez del método EAA.

Exp	Flujo Acetileno (mL/min)	Altura Quemador (mm)	Posición de lámpara	Abs 1 c(Cu) = 50 ppm	Abs 2 c(Cu) =100 ppm
1	2	9.3	4	0.2881	0.5347
2	2.03	10.7	1	0.2849	0.5344
3	2	10.7	4	0.2879	0.5340
4	2.03	9.3	1	0.2866	0.5366
5	2	10.7	1	0.2856	0.5372
6	2.03	9.3	4	0.2870	0.5365
7	2.03	10.7	4	0.2852	0.5333
8	2	9.3	1	0.2888	0.5351

Fuente. - Elaboración propia

La Fig. 3.2., presenta el diagrama de Pareto obtenido del análisis factorial al trabajar concentración de 50 ppm de Cu, el cual indica con una línea vertical el valor crítico para identificar los parámetros que sean estadísticamente significativos en la metodología; como se puede apreciar las tres variables indicadas para la determinación de robustez, se encuentran por debajo de esta línea, así como también la interacción generada entre estas; por lo que se concluye que los parámetros señalados para el estudio no tienen importancia estadísticamente significativa a un nivel de confianza del 95%, por lo tanto el método ensayado es robusto.

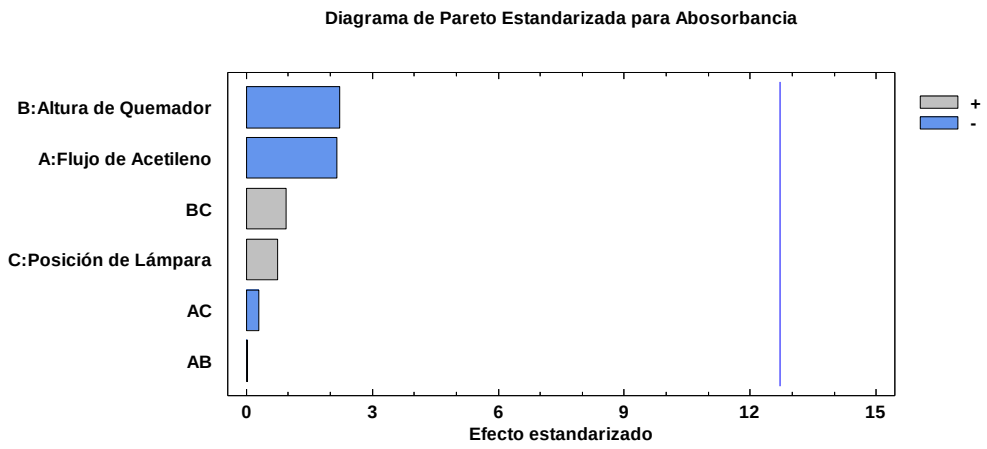


Fig. 3.2. Diagrama de Pareto para la determinación de la robustez del método a 50 ppm de Cu.

De forma análoga a lo indicado para la concentración de 50 ppm, se trabajó con una concentración de 100 ppm, donde la Fig. 3.3., presenta el diagrama de Pareto obtenido del análisis factorial; se puede observar que los parámetros estudiados no presentan importancia estadísticamente significativa, ya que se encuentran por debajo del límite de confianza señalado con una línea vertical de color azul, por lo que se puede afirmar que el método validado no depende de la variación de los parámetros indicados y por lo tanto el método validado es robusto.

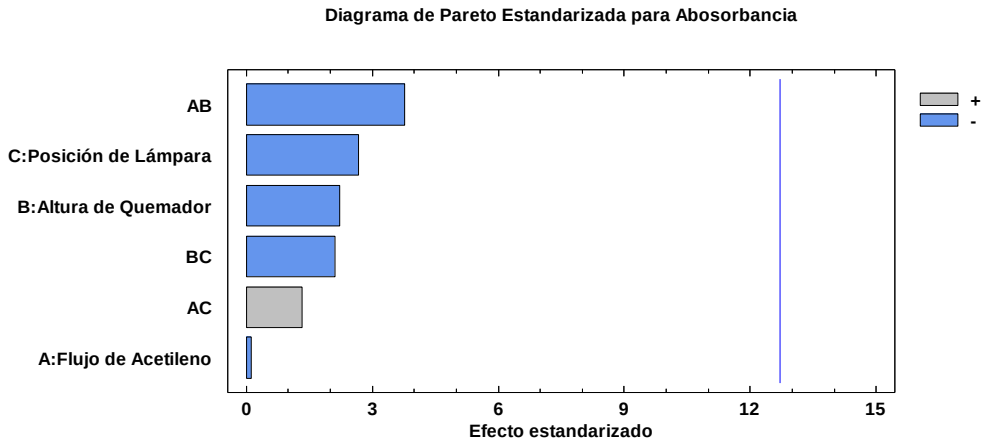


Fig. 3.3. Diagrama de Pareto para la determinación de la robustez del método a 100 ppm de Cu.

3.1.8. INCERTIDUMBRE

3.1.8.1. EVALUACIÓN TIPO A DE LA INCERTIDUMBRE

La incertidumbre Tipo A se relaciona con 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.

Se procedió a analizar los resultados obtenidos del estudio de porcentaje de recuperación presentados en la Tabla 3.3 para lo cual se efectuó los siguientes cálculos:

$$u = \frac{RSD}{\sqrt{n}} \rightarrow u = \frac{0.31}{\sqrt{10}} \rightarrow u = 0.098$$

(Ecuación 8)

3.1.8.2. EVALUACIÓN TIPO B DE LA INCERTIUMBRE

a) Definición del mesurando

Se realiza la preparación del estándar de cobre para determinarlo por espectroscopia de absorción atómica, a partir de un estándar primario, según los pasos descritos en la Fig. 3.4.

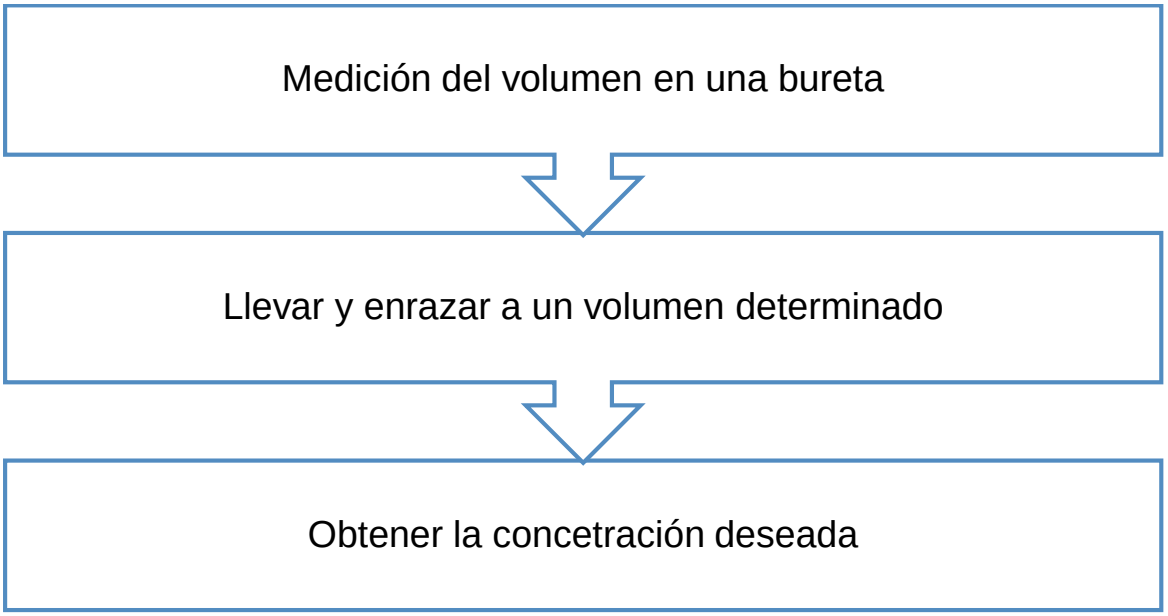


Fig. 3.4. Preparación del estándar de cobre.

b) Identificación De Las Fuentes De Incertidumbre

Para calcular la incertidumbre Tipo B, elaboramos una lista de las fuentes relevantes de incertidumbre. La Fig. 3.5., presenta el diagrama causa-efecto para el cálculo de la incertidumbre.

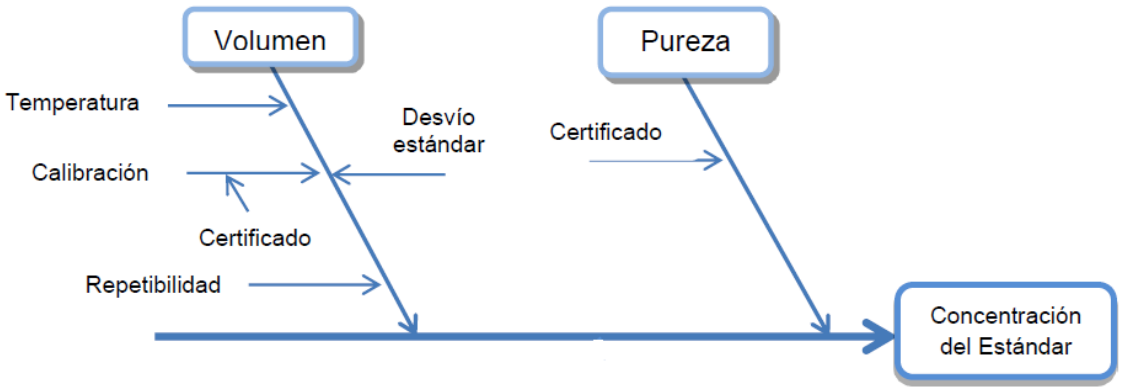


Fig. 3.5. Diagrama causa - efecto para determinar las fuentes de incertidumbre.

c) Cuantificación de la incertidumbre

Las fuentes de incertidumbre para la cuantificación de cobre está dado por la incertidumbre del volumen de dilución y la pureza del estándar.

i. Cálculo de Incertidumbre por dilución:

- Volumen del estándar medido= 20 mL.
- Volumen del matraz aforado= 200 mL.

Expresión del cálculo de la incertidumbre asociado a la operación de dilución:

$$u(c) = C(dil) \times \sqrt{\left(\frac{u(cstd)}{Cstd}\right)^2 + \left(\frac{u(vfin)}{vfin}\right)^2}$$

(Ecuación 9)

Dónde:

$C(dil)$: Concentración final del estándar

$Cstd$: Concentración del estándar

$vfin$: Volumen final

Incertidumbre asociada a la concentración del estándar

Pureza del estándar de Cobre (988 mg/kg ± 4 mg/kg)

Matraz volumétrico de (200 ± 0.15) mL (incertidumbre estándar)

$$V_1 \times C_1 = V_2 \times C_2$$

(Ecuación 10)

Donde la Concentración del estándar es: 100 ppm.

Incertidumbre de $Cstd$

$$Cstd = C(dil) \pm \sqrt{\left(\frac{u(cstd)}{Cstd}\right)^2 + \left(\frac{u(vfin)}{vfin}\right)^2}$$

(Ecuación 11)

Sustituyendo las incertidumbres en la ecuación general de incertidumbre tenemos:

$$u(c) = C(dil) \times \sqrt{\left(\frac{u(cstd)}{Cstd}\right)^2 + \left(\frac{u(vfin)}{vfin}\right)^2}$$

(Ecuación 12)

Tabla 3.5. Incertidumbres para el elemento cobre.

Evaluación Tipo A	
U reproductibilidad	0.098
Evaluación Tipo B	
U diluciones	5.63 * 10 $^{-5}$

Fuente. - Elaboración propia

Finalmente para calcular la incertidumbre final combinada aplicamos el siguiente modelo matemático:

$$u_c = \sqrt{\left(u_{tipo\ A}\right)^2 + \left(u_{tipo\ B}\right)^2}$$

(Ecuación 13)

$$u_c = 0.098$$

$$U = 2 * u_c$$

(Ecuación 14)

$$U = 0.20$$

3.2. PROTOCOLO DE VALIDACIÓN PARA LA DETERMINACIÓN DE MOLIBDENO.

3.2.1. LINEALIDAD

Para la determinación de la linealidad del método, se evaluó una curva de calibración, de concentración conocida, tal como se indica en la sección 2.6.2., del capítulo anterior, la cual fue leída por triplicado a una longitud de onda de 313.3 nm.

Tabla 3.6. Lecturas obtenidas de las soluciones estándar de molibdeno, 313.3 nm, para determinar la linealidad.

Conc. (ppm)	Abs. 1	Abs. 2	Abs. 3	Abs. Prom.	DS
0.5	0.0059	0.0054	0.0060	0.0058	0.0003
1	0.0111	0.0108	0.0115	0.0111	0.0004
1.5	0.0162	0.0155	0.0175	0.0164	0.0010
2	0.0219	0.0207	0.0233	0.0220	0.0013
3	0.0326	0.0314	0.0354	0.0331	0.0021
4	0.0425	0.0413	0.0468	0.0435	0.0029
5	0.0534	0.0513	0.0586	0.0544	0.0038

Fuente. - Elaboración propia

La inspección de la Figura 3.6., indica que la linealidad es aceptable, los valores son mayores que 0.995 y por lo tanto corrobora que la linealidad obtenida es aceptable.

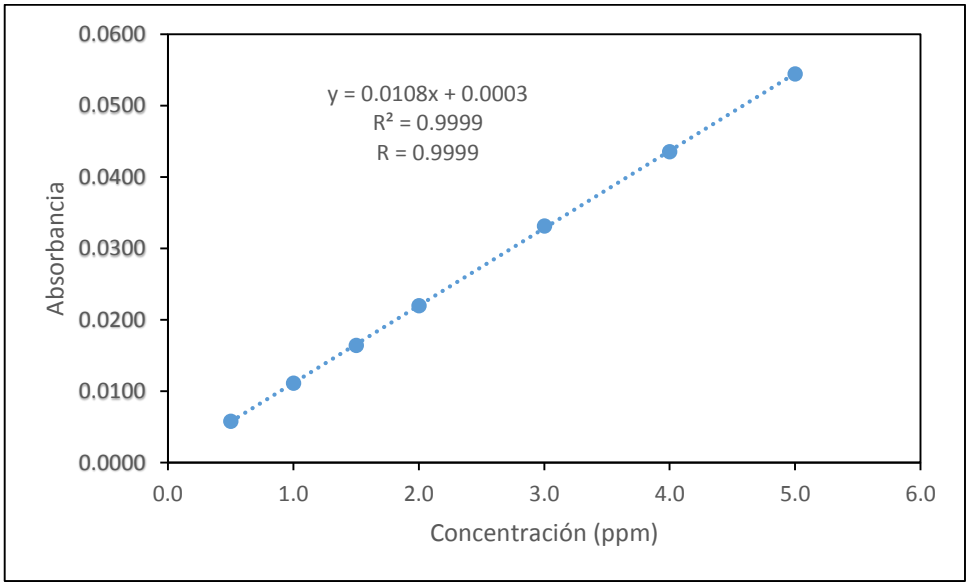


Fig. 3.6. Gráfica de calibración para determinar la linealidad del método.

Adicionalmente, para evaluar un modelo lineal se utiliza la 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.

$$t = \frac{|r|\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}} = \frac{|0{,}9999|\sqrt{7-2}}{\sqrt{1-0{,}9999}} = 223.58$$

(Ecuación 15)

El valor de *t* tabulado para 6 grados de libertad al 95% de confianza es igual a 2,447, debido a que el valor *t* calculado es mucho mayor al *t* calculado, se puede concluir que existe correlación lineal entre la concentración y la absorbancia.

3.2.2. PRECISIÓN

Luego de haber determinado la linealidad del método, se continuó con la evaluación de la precisión, la cual se realizó a tres concentraciones distintas en el mismo laboratorio y en diferentes días.

La Tabla 3.7., presenta los resultados obtenidos para la determinación de la precisión en la cuantificación de molibdeno.

Tabla 3.7. Datos para la determinación de la precisión del método.

Mo(313.3 nm)	Cc 0.5 ppm	Cc 2 ppm	Cc 4 ppm
1	0.72	2.02	4.24
2	0.72	2.00	4.27
3	0.70	2.00	4.41
4	0.70	2.00	4.30
5	0.70	2.00	4.29
6	0.69	2.00	4.31
7	0.70	1.99	4.28
8	0.70	1.99	4.30
9	0.70	1.96	4.30
10	0.70	2.00	4.31
Promedio	0.71	2.00	4.30
DS	0.01	0.01	0.04
RSD (%)	**1.49**	**0.70**	**1.02**

Fuente. - Elaboración propia

Como se puede apreciar en la Tabla 3.7., los resultados para este parámetro no rebasan el 1.5%, por lo cual, la precisión para este método analítico se considera aceptable, ya que para métodos instrumentales debe ser menor del 2% (Christian, ,2009).

3.2.3. SENSIBILIDAD

Para la determinación de los límites de detección y cuantificación se procedió tal como se indica en el capítulo II. Se tomaron los datos de la gráfica de calibración para determinar la linealidad.

A partir de estos datos se encontró el modelo matemático de regresión lineal, para cada curva de calibración.

$$y = 0.0003 + 0{,}0108x$$

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

$$Ybl = 0.0003$$
$$b = 0.0108$$

Adicionalmente se calculó el valor de "Sb" por extrapolación a cero de la ecuación de regresión lineal efectuada entre la concentración de las soluciones estándar y las desviaciones estándar de las absorbancias presentadas en la Tabla 3.6.

$$Sbl = 0.0002$$

Con los datos obtenidos, se calcula el límite de detección y cuantificación.

3.2.4. LÍMITE DE DETECCIÓN

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.

$$LDD = 0{,}031 \text{ ppm}$$

3.2.5. LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN

Haciendo uso de los datos hallados en el apartado 3.2.1., se calculó el límite de cuantificación, el cual se define como la mínima cantidad de analito presente en la muestra que se puede cuantificar bajo las

condiciones experimentales descritas con una apropiada precisión y exactitud.

$$LDC = 0{,}080 \text{ ppm}$$

Los resultados obtenidos muestran que el método por espectroscopia de absorción atómica para la cuantificación de molibdeno es lineal, preciso, exacto y que es capaz de cuantificar como mínimo 0,080 ppm de molibdeno.

3.2.6. EXACTITUD

Como se puede apreciar en la Tabla 3.8., los valores para el porcentaje de recuperación se encuentran dentro del rango 100 ± 15% considerado como aceptable (IUPAC, ,2014; CENAM-ema, ,2008a).

Tabla 3.8. Resultados de recuperación obtenidos a partir de muestras certificadas.

Concentración de molibdeno (mg/L)		
Estándar Certificado OREAS 503b		
	Lectura	**%Recuperación**
1	4.31	102.60
2	4.33	103.02
3	4.35	103.52
4	4.27	101.69
5	4.28	101.88
6	4.29	102.19
7	4.37	104.02
8	4.37	104.02
9	4.37	104.02
10	4.38	104.33
Promedio	4.33	**103.13**
DS	0.04	**0.99**

Fuente. - Elaboración propia

3.2.7. ROBUSTEZ

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

- Flujo de acetileno
- Altura de quemador
- Posición de la lámpara.

En la tabla 3.9., se muestran los resultados de las absorbancias obtenidas para las concentraciones de 2 y 4 ppm de Mo.

Tabla 3.9. Valores del diseño 2^3 realizado para determinar la robustez del método EAA.

Exp	Flujo acetileno (mL/min)	Altura quemador (mm)	Posición de lámpara	Abs 1 c(Mo) = 2 ppm	Abs 1 c(Mo) = 4 ppm
1	7.29	10.4	1	0.0219	0.0479
2	7.83	10.7	1	0.0219	0.0467
3	7.29	10.7	2	0.0219	0.0466
4	7.83	10.4	1	0.0219	0.0469
5	7.83	10.4	2	0.0218	0.0465
6	7.29	10.4	2	0.0218	0.0467
7	7.29	10.7	1	0.0215	0.0467
8	7.83	10.7	2	0.0219	0.0469

Fuente. - Elaboración propia

La Fig. 3.7., presenta el diagrama de Pareto obtenido del análisis factorial al trabajar concentración de 2 ppm de Mo, el cual indica con una línea vertical el valor crítico para identificar los parámetros que sean estadísticamente significativos en la metodología; como se puede apreciar las tres variables así como su interacción, se encuentran por debajo de esta línea; por lo que se concluye que los parámetros señalados para el estudio no tienen importancia estadísticamente significativa a un nivel de confianza del 95%, por lo tanto el método ensayado es robusto.

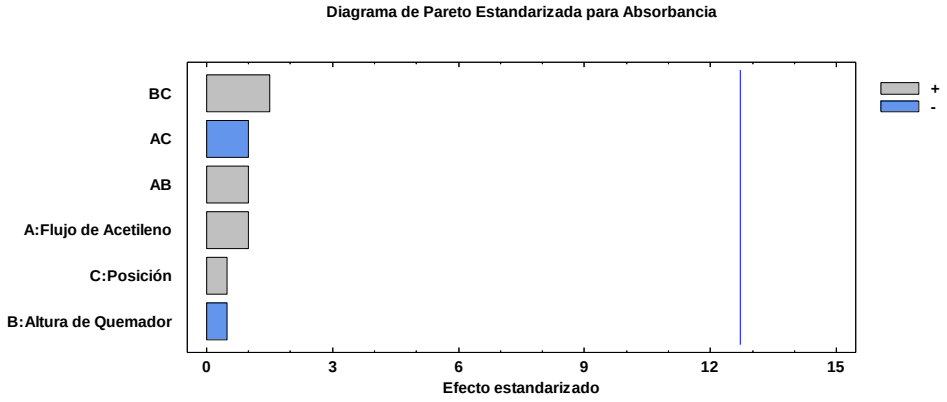


Fig. 3.7. Diagrama de Pareto para la determinación de la robustez del método a 2 ppm de Mo.

De igual forma se trabajó con una concentración de 4 ppm, donde la Fig. 3.8., presenta el diagrama de Pareto obtenido del análisis factorial; se puede observar que los parámetros estudiados no presentan importancia estadísticamente significativa, ya que se encuentran por debajo del límite de confianza señalado con una línea vertical de color azul, por lo que se puede afirmar que el método validado no depende de la variación de los parámetros indicados y por lo tanto el método validado es robusto.

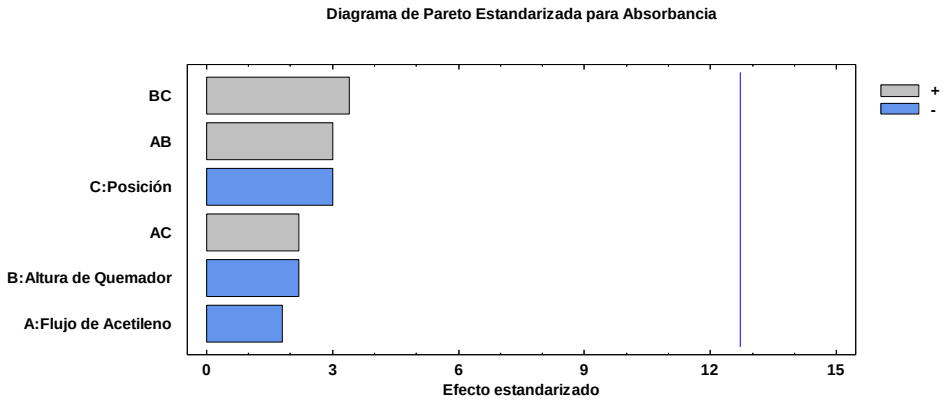


Fig. 3.8. Diagrama de Pareto para la determinación de la robustez del método a 4 ppm.

3.2.8. INCERTIDUMBRE

3.2.8.1. EVALUACIÓN TIPO A DE LA INCERTIDUMBRE

La incertidumbre Tipo A se relaciona con 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.

Se procedió a analizar los resultados obtenidos del estudio de porcentaje de recuperación presentados en la Tabla 3.8., para lo cual se efectuó los siguientes cálculos:

$$u = \frac{RSD}{\sqrt{n}} \rightarrow u = \frac{0.99}{\sqrt{10}} \rightarrow u = 0.313$$

(Ecuación 16)

3.2.8.2. EVALUACIÓN TIPO B DE LA INCERTIUMBRE

a) Definición del mesurando

Se realiza la preparación del estándar de molibdeno para determinarlo por espectroscopia de absorción atómica, a partir de un estándar primario, según los pasos descritos en la Fig. 3.9.

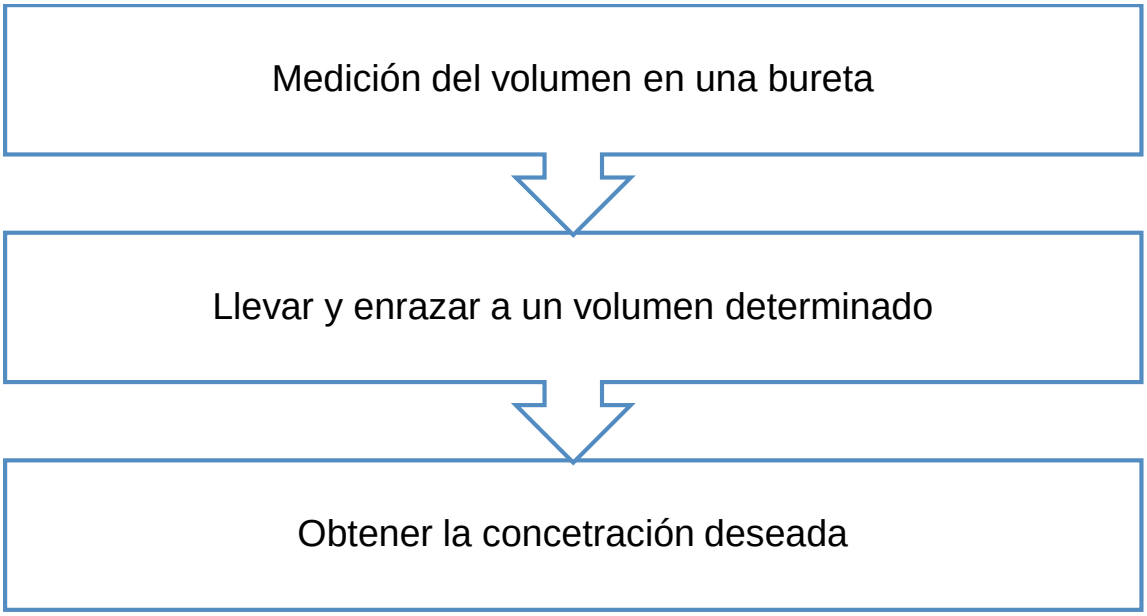


Fig. 3.9. Preparación de estándar de molibdeno.

b) Identificación De Las Fuentes De Incertidumbre

Para calcular la incertidumbre Tipo B, elaboramos una lista de las fuentes relevantes de incertidumbre. La Fig. 3.10., presenta el diagrama causa-efecto para el cálculo de la incertidumbre.

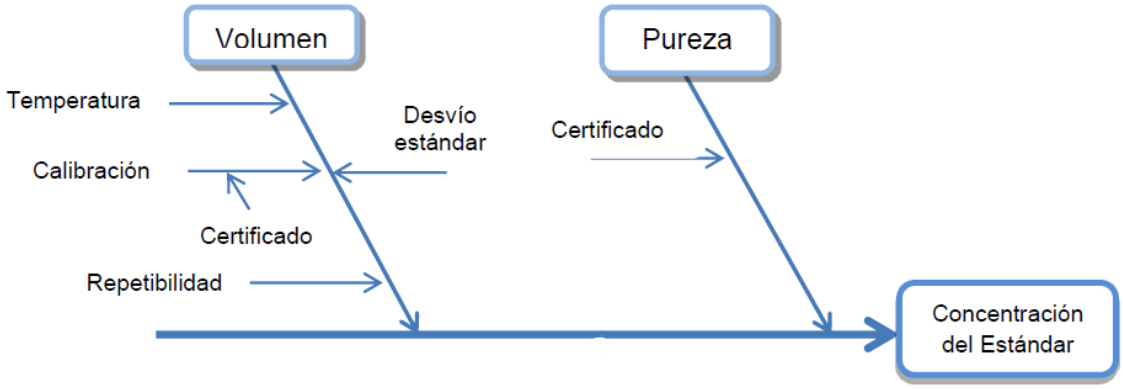


Fig. 3.10. Diagrama causa - efecto para identificar las fuentes de incertidumbre.

c) Cuantificación de la incertidumbre

Las fuentes de incertidumbre para la cuantificación de molibdeno están dadas por la incertidumbre del volumen de dilución y la pureza del estándar.

ii. Cálculo de Incertidumbre por dilución:

- Volumen del estándar medido= 2 mL
- Volumen del matraz aforado= 1000 mL.

Expresión del cálculo de la incertidumbre asociado a la operación de dilución:

$$u(c) = C(dil) \times \sqrt{\left(\frac{u(cstd)}{Cstd}\right)^2 + \left(\frac{u(vfin)}{vfin}\right)^2}$$

(Ecuación 17)

Dónde:

$C(dil)$: Concentración final del estándar

$Cstd$: Concentración del estándar

$vfin$: Volumen final

Incertidumbre asociada a la concentración del estándar

Pureza del estándar de molibdeno (1002 mg/kg ± 4 mg/kg)
Matraz volumétrico de (1000 ± 0.60) mL (incertidumbre estándar)

$$V_1 \times C_1 = V_2 \times C_2$$

(Ecuación 18)

Donde la Concentración del estándar es: 4 ppm.

Incertidumbre de $Cstd$

$$Cstd = C(dil) \pm \sqrt{\left(\frac{u(cstd)}{Cstd}\right)^2 + \left(\frac{u(vfin)}{vfin}\right)^2}$$

(Ecuación 19)

Sustituyendo las incertidumbres en la ecuación general de incertidumbre tenemos:

$$u(c) = C(dil) \times \sqrt{\left(\frac{u(cstd)}{Cstd}\right)^2 + \left(\frac{u(vfin)}{vfin}\right)^2}$$

(Ecuación 20)

Tabla 3.10. Incertidumbres para el elemento molibdeno.

Evaluación Tipo A	
U reproductibilidad	0.313
Evaluación Tipo B	
U diluciones	$4.32 * 10^{-6}$

Fuente. - Elaboración propia

Finalmente para calcular la incertidumbre final combinada aplicamos el siguiente modelo matemático:

$$u_c = \sqrt{\left(u_{tipo\ A}\right)^2 + \left(u_{tipo\ B}\right)^2}$$

(Ecuación 21)

$$u_c = 0.313$$

$$U = 2 * u_c$$

(Ecuación 22)

$$U = 0.63$$

3.3. PROTOCOLO DE VALIDACIÓN PARA LA DETERMINACIÓN DE HIERRO.

3.3.1. LINEALIDAD

Para la determinación de la linealidad del método, se evaluó una curva de calibración, de concentración conocida, tal como se indica en la sección 2.6.3., del capítulo anterior, la cual fue leída por triplicado a una longitud de onda de 386.0 nm.

Tabla 3.11. Lecturas obtenidas de las soluciones estándar de hierro, 386.0 nm, para determinar la linealidad.

Conc. (ppm)	Abs. 1	Abs. 2	Abs. 3	Abs. Prom.	DS
50	0.0469	0.0436	0.0419	0.0441	0.0025
80	0.0743	0.0701	0.0673	0.0706	0.0035
100	0.0924	0.0869	0.0850	0.0881	0.0038
200	0.1792	0.1692	0.1650	0.1711	0.0073
400	0.3479	0.3297	0.3224	0.3333	0.0131
500	0.4284	0.4101	0.3993	0.4126	0.0147
600	0.5094	0.4892	0.4749	0.4912	0.0173
700	0.5903	0.5646	0.5492	0.5680	0.0208
800	0.6642	0.6325	0.6164	0.6377	0.0243

Fuente. - Elaboración propia

La inspección de la Figura 3.11., indica que la linealidad es aceptable, los valores son mayores que 0.995 y por lo tanto corrobora que la linealidad obtenida es aceptable.

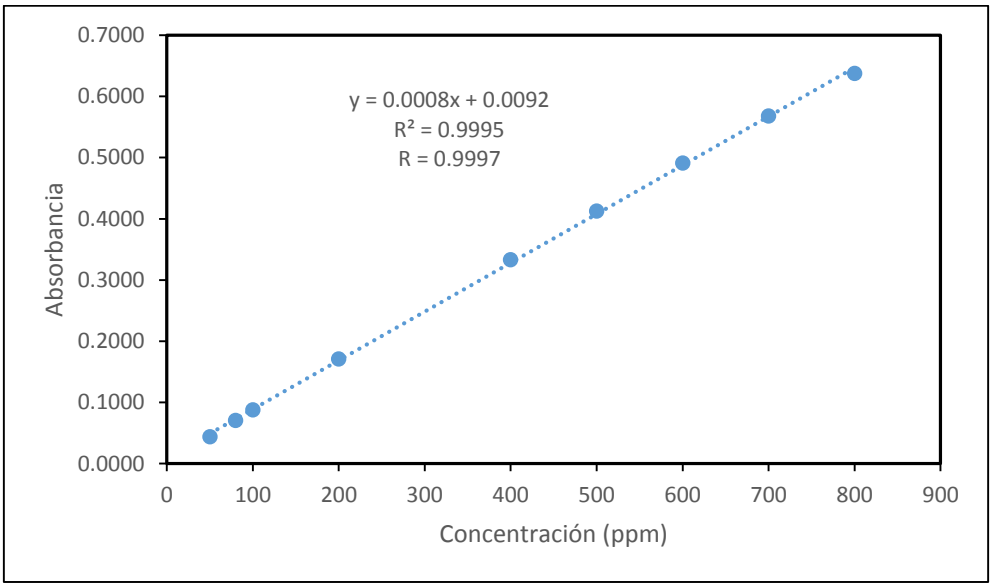


Fig. 3.11. Gráfica de calibración para determinar la linealidad del método.

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.

$$t = \frac{|r|\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}} = \frac{|0{,}9997|\sqrt{9-2}}{\sqrt{1-0{,}9995}} = 118.29$$

(Ecuación 23)

El valor de *t* tabulado para 6 grados de libertad al 95% de confianza es igual a 2,447, debido a que el valor *t* calculado es mucho mayor al *t* calculado, se puede concluir que existe correlación lineal entre la concentración y la absorbancia.

3.3.2. PRECISIÓN

Luego de haber determinado la linealidad del método, se continuó con la evaluación de la precisión, la cual se realizó a tres concentraciones distintas en el mismo laboratorio y en diferentes días.

La Tabla 3.12., presenta los resultados obtenidos para la determinación de la precisión en la cuantificación de hierro.

Tabla 3.12. Datos para la determinación de la precisión del método.

Fe(386.0 nm)	Cc 50 ppm	Cc 200 ppm	Cc 700 ppm
1	42.50	191.38	641.25
2	42.00	190.25	653.13
3	42.13	192.25	653.13
4	42.38	193.25	655.00
5	42.13	191.25	653.13
6	42.25	192.75	652.88
7	42.00	192.38	651.38
8	42.13	192.13	664.13
9	42.13	192.13	660.00
10	42.13	192.75	655.25
Promedio	42.18	192.05	653.93
DS	0.16	0.88	5.91
RSD (%)	**0.37**	**0.46**	**0.90**

Fuente. - Elaboración propia

Como se puede apreciar en la Tabla 3.12., los resultados para este parámetro no rebasan el 1%, por lo cual, la precisión para este método analítico se considera aceptable, ya que para métodos instrumentales debe ser menor del 2% (Christian, ,2009).

3.3.3. SENSIBILIDAD

Para la determinación de los límites de detección y cuantificación se procedió tal como se indica en el capítulo II. Se tomaron los datos de la gráfica de calibración para determinar la linealidad.

A partir de estos datos se encontró el modelo matemático de regresión lineal, para cada curva de calibración.

$$y = 0.0092 + 0{,}0008x$$

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

$$Ybl = 0.0092$$
$$b = 0.0008$$

Adicionalmente se calculó el valor de "Sbl" por extrapolación a cero de la ecuación de regresión lineal efectuada entre la concentración de las soluciones estándar y las desviaciones estándar de las absorbancias presentadas en la Tabla 3.11.

$$Sbl = 0.0012$$

Con los datos obtenidos, se calcula el límite de detección y cuantificación.

3.3.4. LÍMITE DE DETECCIÓN

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.

$$LDD = 5.333 \text{ ppm}$$

3.3.5. LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN

Haciendo uso de los datos hallados en el apartado 3.3.1., se calculó el límite de cuantificación, el cual se define como la mínima cantidad de analito presente en la muestra que se puede cuantificar bajo las condiciones experimentales descritas con una apropiada precisión y exactitud.

$$LDC = 8.833 \text{ ppm}$$

Los resultados obtenidos muestran que el método por espectroscopia de absorción atómica para la cuantificación de molibdeno es lineal, preciso, exacto y que es capaz de cuantificar como mínimo 8.833 ppm de hierro.

3.3.6. EXACTITUD

Como se puede apreciar en la Tabla 3.13., los valores para el porcentaje de recuperación se encuentran dentro del rango 100 ± 15% considerado como aceptable (IUPAC, ,2014; CENAM-ema. ,2008a).

Tabla 3.13. Resultados de recuperación obtenidos a partir de muestras certificadas.

Concentración de hierro (mg/L)		
Estándar Certificado OREAS 503b		
	Lectura	**%Recuperación**
1	569.42	96.02
2	569.14	95.98
3	572.39	96.52
4	574.21	96.83
5	572.87	96.61
6	571.94	96.45
7	572.84	96.60
8	569.23	95.99
9	569.41	96.02
10	572.59	96.56
Promedio	571.40	**96.36**
DS	1.90	**0.32**

Fuente. - Elaboración propia

3.3.7. ROBUSTEZ

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

- Flujo de acetileno
- Altura de quemador
- Posición de la lámpara.

En la tabla 3.14., se muestran los resultados de las absorbancias obtenidas para las concentraciones de 200 y 700 ppm de Fe.

Tabla 3.14. Valores del diseño 2^3 realizado para determinar la robustez del método EAA.

Exp	Flujo acetileno (mL/min)	Altura quemador (mm)	Posición de lámpara	Abs 1 c(Fe) = 200 ppm	Abs 1 c(Fe) = 700 ppm
1	1.8	11	1	0.1623	0.5222
2	2	11	1	0.1614	0.5317
3	1.8	12.3	3	0.1630	0.5317
4	1.8	12.3	1	0.1638	0.5332
5	2	11	3	0.1622	0.5317
6	1.8	11	3	0.1634	0.5315
7	2	12.3	1	0.1631	0.5303
8	2	12.3	3	0.1629	0.5405

Fuente. - Elaboración propia

La Fig. 3.12., presenta el diagrama de Pareto obtenido del análisis factorial al trabajar concentración de 200 ppm de Fe, el cual indica que las tres variables indicadas para la determinación de robustez, se encuentran por debajo de la línea azul, así como también la interacción generada entre estas; por lo que se concluye que los parámetros señalados para el estudio no tienen importancia estadísticamente significativa a un nivel de confianza del 95%, por lo tanto el método ensayado es robusto.

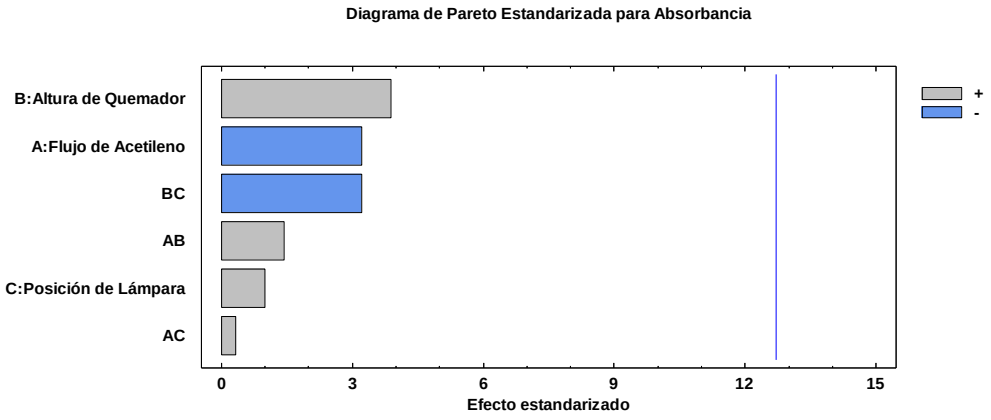


Fig. 3.12. Diagrama de Pareto para la determinación de la robustez del método a 200 ppm de Fe.

De forma análoga a lo indicado para la concentración de 200 ppm, se trabajó con una concentración de 700 ppm, donde la Fig. 3.13., presenta el diagrama de Pareto obtenido del análisis factorial; se puede observar que los parámetros estudiados no presentan importancia estadísticamente significativa, ya que se encuentran por debajo del límite de confianza señalado con una línea vertical de color azul, por lo que se puede afirmar que el método validado no depende de la variación de los parámetros indicados y por lo tanto el método validado es robusto.

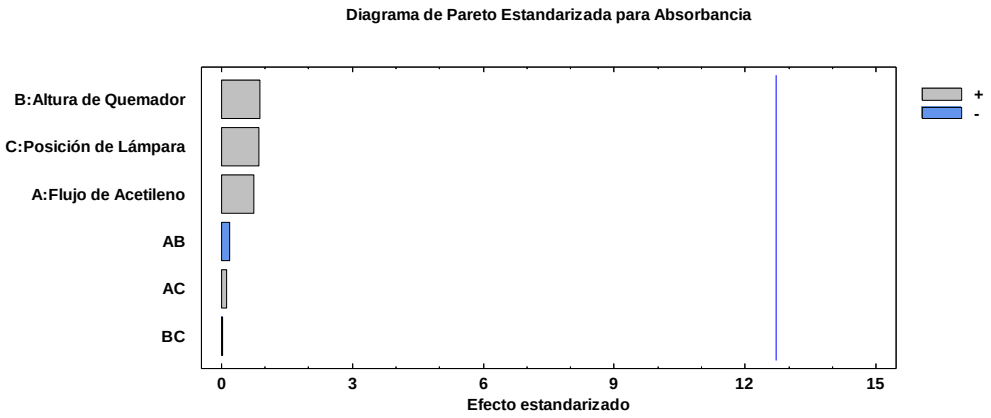


Fig. 3.13. Diagrama de Pareto para la determinación de la robustez del método a 700 ppm de Fe.

3.3.8. INCERTIDUMBRE

3.3.8.1. EVALUACIÓN TIPO A DE LA INCERTIDUMBRE

La incertidumbre Tipo A se relaciona con 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.

Se procedió a analizar los resultados obtenidos del estudio de porcentaje de recuperación presentados en la Tabla 3.13., para lo cual se efectuó los siguientes cálculos:

$$u = \frac{RSD}{\sqrt{n}} \rightarrow u = \frac{0.32}{\sqrt{10}} \rightarrow u = 0.101$$

(Ecuación 24)

3.3.8.2. EVALUACIÓN TIPO B DE LA INCERTIUMBRE

a) Definición del mesurando

Se realiza la preparación del estándar de hierro para determinarlo por espectroscopia de absorción atómica, a partir de un estándar primario, según los pasos descritos en la Fig. 3.14.

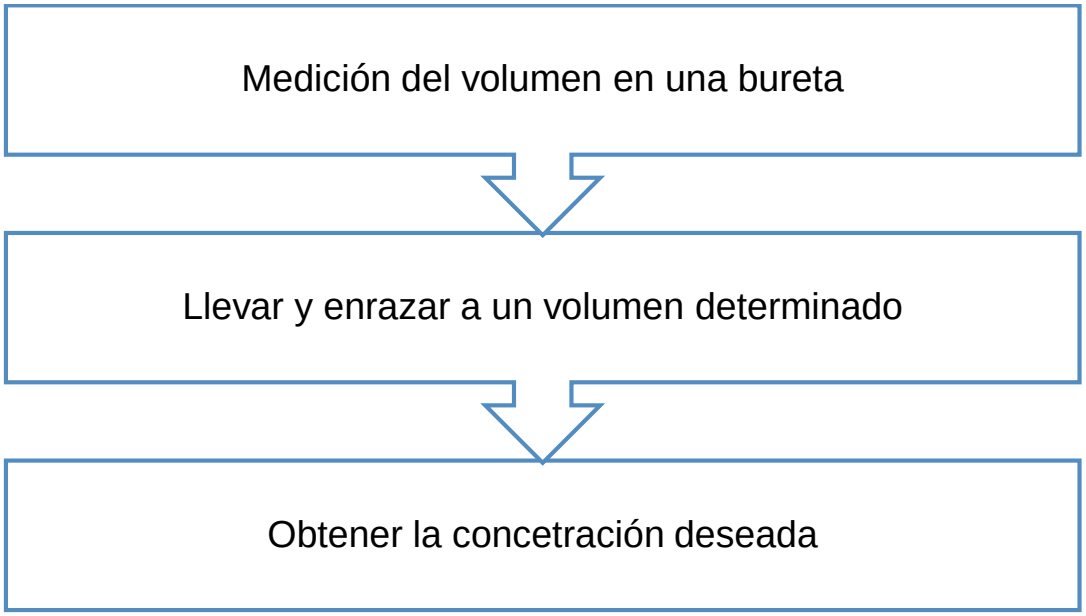


Fig. 3.14. Preparación del estándar de hierro.

b) Identificación De Las Fuentes De Incertidumbre

Para calcular la incertidumbre Tipo B, elaboramos una lista de las fuentes relevantes de incertidumbre. La Fig. 3.15., presenta el diagrama causa-efecto para el cálculo de la incertidumbre.

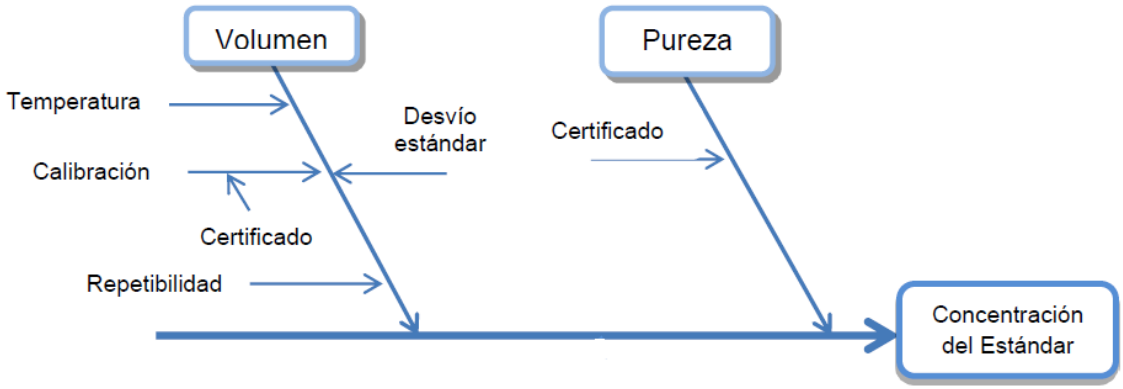


Fig. 3.15. Diagrama causa - efecto para identificar las fuentes de incertidumbre.

c) Cuantificación de la incertidumbre

Las fuentes de incertidumbre para la cuantificación de hierro está dado por la incertidumbre del volumen de dilución y la pureza del estándar.

iii. Cálculo de Incertidumbre por dilución:

- Volumen del estándar medido= 7 mL.
- Volumen del matraz aforado= 10 mL.

Expresión del cálculo de la incertidumbre asociado a la operación de dilución:

$$u(c) = C(dil) \times \sqrt{\left(\frac{u(cstd)}{Cstd}\right)^2 + \left(\frac{u(vfin)}{vfin}\right)^2}$$

(Ecuación 25)

Dónde:

$C(dil)$: Concentración final del estándar

$Cstd$: Concentración del estándar

$vfin$: Volumen final

Incertidumbre asociada a la concentración del estándar

Pureza del estándar de Hierro (985 mg/kg ± 4 mg/kg)

Matraz volumétrico de (10 ± 0.025) mL (incertidumbre estándar)

$$V_1 \times C_1 = V_2 \times C_2$$

(Ecuación 26)

Donde la Concentración del estándar es:

Incertidumbre de $Cstd$

$$Cstd = C(dil) \pm \sqrt{\left(\frac{u(cstd)}{Cstd}\right)^2 + \left(\frac{u(vfin)}{vfin}\right)^2}$$

(Ecuación 27)

Sustituyendo las incertidumbres en la ecuación general de incertidumbre tenemos:

$$u(c) = C(dil) \times \sqrt{\left(\frac{u(cstd)}{Cstd}\right)^2 + \left(\frac{u(vfin)}{vfin}\right)^2}$$

(Ecuación 28)

Tabla 3.15. Incertidumbres para elemento hierro.

Evaluación Tipo A	
U reproductibilidad	0.101
Evaluación Tipo B	
U diluciones	0.0044

Fuente. - Elaboración propia

Finalmente para calcular la incertidumbre final combinada aplicamos el siguiente modelo matemático:

$$u_c = \sqrt{\left(u_{tipo\ A}\right)^2 + \left(u_{tipo\ B}\right)^2}$$

(Ecuación 29)

$$u_c = 0.101$$

$$U = 2 * u_c$$

(Ecuación 30)

$$U = 0.20$$

3.4. CUANTIFICACIÓN DE COBRE, MOLIBDENO Y HIERRO POR LA METODOLOGÍA VALIDADA

Con el fin de ejecutar la metodología, se procedió a determinar el contenido de cobre, molibdeno y hierro en los lotes provenientes de mina. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 3.16.

Tabla 3.16. Resultados del análisis de Cu, Mo y Fe en muestras geológicas.

Lote	Absorbancia Cu	Absorbancia Mo	Absorbancia Fe
1	0.2872	0.0464	0.1693
2	0.2849	0.0479	0.1689
3	0.2879	0.0467	0.1666
4	0.2866	0.0466	0.1675
5	0.2845	0.0469	0.1674
6	0.2856	0.0465	0.1663
7	0.2870	0.0467	0.1671

Fuente. - Elaboración propia

Haciendo uso de la gráfica de calibración y los parámetros validados se reportaron los siguientes resultados.

Tabla 3.17. Resultados en ppm del análisis de Cu, Mo y Fe en muestras geológicas.

Lote	Conc. Cu (ppm)	Conc. Mo (ppm)	Conc. Fe (ppm)
1	50.53	3.97	198.61
2	50.11	4.10	198.08
3	50.65	4.00	195.41
4	50.42	3.99	196.44
5	50.03	4.01	196.30
6	50.24	3.98	195.05
7	50.50	4.00	196.01

Fuente. - Elaboración propia

De la Tabla 3.17., se puede deducir que todas las concentraciones se encuentran dentro del rango de linealidad propuesta para la metodología validada de los tres elementos. Por lo tanto, la metodología es competente para la cuantificación de cobre, molibdeno y hierro en muestras geológicas.

CONCLUSIONES

1. Se desarrolló un método analítico para la cuantificación independiente de cobre, molibdeno y hierro en muestras geológicas.
2. Se determinaron los diferentes parámetros de validación: linealidad; presenta valores de r^2 superiores a 0,995, lo que significa aceptable; los límites de detección fueron de 3,199 ppm para cobre; 0,031 ppm para molibdeno y 5,333 ppm para hierro; por otro lado, los valores obtenidos para los límites de cuantificación fueron de 3.316 ppm para cobre; 0.080 ppm para molibdeno y 8.833 ppm para hierro. Así mismo, el estudio de precisión presentó un coeficiente de variación (%CV) menor al 2%, indicativo de que el método es preciso para los tres elementos. Se obtuvo un porcentaje de recuperación entre 85% y 115%, lo que significa que el método es exacto. Por otro lado, los resultados de robustez evidencian la falta de influencia de los parámetros propuestos para el estudio y finalmente, los valores obtenidos de incertidumbre como valores de U de 0.20 para cobre, 0.63 para molibdeno y 0.20 para hierro respectivamente.
3. Se realizó la cuantificación de cobre, molibdeno y hierro en muestras geológicas empleando la metodología validada, obteniendo como resultado de cobre 50 ppm, molibdeno 4 ppm y hierro 196 ppm, respectivamente; dichos resultados obtenidos evidenciaron la competencia analítica del método y por lo tanto dicha metodología puede ser empleada en la cuantificación de estos tres metales.

RECOMENDACIONES

1. Trabajar en otros rangos de linealidad para así observar el comportamiento de la Ley de Lamber Beer.
2. Desarrollar otras metodologías analíticas por Espectroscopia de absorción atómica, para cuantificar metales en muestras de distinto origen, como aguas, plantas, productos farmacéuticos, muestras de procedencia ambiental.
3. Ensayar las técnicas de validación en otros equipos instrumentales como: ICP-MS; ICP-OES.
4. Determinar mayor cantidad de factores para posteriores cálculos de la incertidumbre y sus diferentes aplicaciones en otros campos de la Química.

BIBLIOGRAFÍA

1. AOAC. (2005). Ofcial Methods of Analysis of AOAC INTERMATIONAL. 18th ed. Association of Ofcial of Analytical Chemist. Washington, DC.
2. APHA. (2012). American Public Health Association, American Water Works Association & Water Environment Federation. Standard methods or the examination of water and wastewater. 22nd. Washington, D.C.
3. Asociación Española de Farmacéuticos de la Industria. (2001). Validación de Métodos Analíticos. Ed A.E.F.I. Madrid, España. p.67.
4. Ayres, G. (1970). Análisis químico cuantitativo. (2da ed.). México.
5. Bedoya, L. (2009).Homologación de métodos de análisis fisicoquímico empleado en Postobón S.A. para materias primas y productos terminados y validación del método para la determinación de grados brix. Universidad de Antioquía. Facultad de Ingeniería. Departamento de Ingeniería Química. Medellín.
6. Beltrán, J, y Limaylla, J. (2006). Validación del método de ensayo de minerales de zinc por complexometría (EDTA) en la Facultad de Ingeniería Química de la U.N.C.P. Universidad Nacional del Centro del Perú. Huancayo. Perú.
7. Box, H. (1983). Estadística para investigadores: Introducción al diseño de experimentos, análisis de datos y construcción de modelos. México.
8. Camero J., J. (2006). Estadística Aplicada para la validación y estimación de incertidumbre en métodos de ensayos con la aplicación del minitab. Cerper, Certificaciones del Perú S.A. Perú.
9. Camero J., J. (2005). Validación de ensayos analíticos. Cerper, Certificaciones del Perú S.A. Perú.
10. CENAM. (2005). Métodos analíticos adecuados a su propósito. Guía de laboratorio para validación de métodos y tópicos relacionados. CNM-MRDPT-030.
11. CENAM – ema. (2008a). Guía para la validación y la verificación de los procedimientos de examen cuantitativos empleados por el laboratorio clínico. México D.F.
12. CENAM – ema. (2008b). Guía técnica sobre trazabilidad e incertidumbre en las mediciones analíticas que emplea la técnica de espectrofotometría de ultravioleta - visible. México D.F.

13. CENAM – ema. (2009). Guía para la validación y la verificación de los procedimientos de examen cuantitativos empleados por el laboratorio clínico. México D.F.
14. Christian, G.D. (2009). Química Analítica. Sexta edición. Ed McGraw Hill. p.p. 65 – 113. México.
15. EURACHEM/CITAC. (2003). Guide Traceability in Chemical Measurement. A guide to achieving comparable results in chemical measurement. This Guide was in part supported under contract with the UK Department of Trade and Industry as part of the National Measurement System Valid Analytical Measurement (VAM) Program
16. Frederick M. G. (1993). Principios de garantía de calidad para laboratorios analíticos. (8va. Ed.).España.
17. Harris D. C. (2001). Análisis Químico Cuantitativo. (2da. Ed.). Editorial Reverter S.A.
18. Isasi, F. (2008). Minería en el Perú. Ministerio de Energía y Minas.
19. ISO 3534-1. (1993). Statistics- Vocabulary and symbols. Part 1: Probability and general statistical terms. Ginevra: ISO.
20. ISO 5725-1. (1994). Exactitud (veracidad y precisión) de métodos de medición y resultados. Parte 1: Principios generales y definiciones. Ginebra: ISO.
21. ISO 5725-2. (1994). Exactitud (veracidad y precisión) de métodos de medición y resultados. Parte 2: Método básico para la determinación de repetibilidad y reproducibilidad de un método estándar de medición. Ginebra: ISO.
22. IUPAC. (2014). Harmonized guidelines for the use of recovery information in analytical measurement, Pure and Appl. Chem. vol. 71:337-348.
23. Mattos R., Valle J. (2010). Exploración, geología y desarrollo del Yacimiento Toquepala. Southern Perú Copper Corporation.
24. Méndez A., J., Gordillo, G., Burgos G. (2008). Validación del método para la determinación de Pb y Cd por Espectrofotometría de Absorción Atómica para el centro de servicio de análisis de minerales “CESEMIN”. Universidad de Cuenca.
25. Miller, N.J. y Miller, C.J. (2002). Estadística y Quimiometría para Química Analítica, Editorial Prentice Hall, 4ª Edición.

26. Morales, M. M. (2009). Validación de una metodología analítica para la determinación del contenido de aluminio en muestras de sulfato de aluminio granulado Tipo B, por medio de espectrofotometría de Absorción Atómica. Universidad tecnológica de Pereira. Facultad de Tecnologías. Escuela de Tecnología Química. Pereira.
27. Murray R. S. y Larry J. S. (2001). Estadística. (3ra. Ed.). Editorial Mc Graw Hill.
28. NTP/ISO/IEC 17025. (2001). Requisitos generales para la competencia de laboratorios de ensayo y calibración. (1ra. Ed.).
29. Ríos, A. (2001). Trazabilidad, Incertidumbre y Validación: su aplicación a laboratorios de ensayos químicos.
30. Rosemberg Ll. M. e Yzaguirre A. F. (1997). Curso de evaluación estadística de los resultados de una prueba de aptitud, eficacia ínter laboratorio. SGS del Perú.
31. Rodríguez, R. Y. (2001). Validación del método de ensayo al fuego combinado con espectrofotometría de Absorción Atómica (EF-EAA). Centro de Bioactivos Químicos (CBQ). Universidad Central Marta Abreu de las Villas, Santa Clara, Villa Clara. Cuba.
32. Rodriguez, R. A. (2005). Validación de un método de determinación de Na, K, Cd, Pb y Hg por espectrometría de absorción atómica en policasanol y extracto purificado de cera de caña. Revista CENIC Ciencias Químicas. 36, (1). Centro Nacional de Investigaciones científicas. La Habana, Cuba.
33. Saffell – Clemmer, W. y Karty, J. (2016). Application of QbA and QRM to analytical method validation. Pharmaceutical Technology. Vol. 40 Issue 11, p46, 8p.
34. Swartz, M. y Krull, I. (2009). Analytical method validation: back to basics. LC-GC North America, Vol. 27 Issue 11, p989.
35. Skoog W. y Holler C. (2001). Química Analítica, (7ma. Ed.). Editorial Mc Graw Hill.
36. Smornov, V.I. (1982). Geología de yacimientos minerales. p 654.
37. Vargas, V. V. (2013). Importancia de la minería en el Perú. Ministerio de Energía y minas.

38. Vargas, V. V. (2008). Actividad minera en el Perú. Ministerio de Energía y minas.
39. V.N. Alexéiev. (1978). Análisis cuantitativo.
40. Walpole R. E., Myers R. H., Myers S. L. (1999). Probabilidad y estadística para ingenieros. (6ta. Ed,). Editorial Prentice Hall Hispanoamericana S.A., México.

ANEXOS

ANEXO 1: PREPARACIÓN DE SOLUCIONES

MEZCLA SULFOCRÓMICA

Dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_4$) 20 g.

Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) 40 ml.

Agua desionizada (H_2O) 160 ml.

MEZCLA MULTIÁCIDO

Ácido Nítrico (HNO_3) 10 ml.

Ácido Clorhídrico (HCl) 5 ml.

Ácido Perclórico ($HClO_4$) 3 ml.

Ácido Fluorhídrico (HF) 1 ml.

ANEXO 2: CERTIFICADO DE ANÁLISIS

ELEMENTO COBRE

Certificate of Analysis

Certipur® Certified Reference Material

Producer:	**Merck KGaA, Frankfurter Str. 250, 64293 Darmstadt, Germany.**
Accreditation:	Merck KGaA is accredited as calibration Laboratory according to DIN EN ISO/IEC 17025.
Description of CRM:	**Copper standard solution 1000 mg/l Cu**
Ord. No.:	1.19786.0100
Lot No.:	HC57095486
Composition:	$Cu(NO_3)_2$ in HNO_3 Suprapur® 0.5 mol/l
Certified value and uncertainty:	**988 mg/kg Cu ± 4 mg/kg Cu**
	Mass fraction (w/w) ± expanded measurement uncertainty
	The expanded measurement uncertainty U is calculated as $U = k \cdot u_{characterization}$, where $k = 2$ is the coverage factor for a 95% coverage probability and $u_{characterization}$ is the combined measurement uncertainty in accordance to DIN EN ISO/IEC 17025.
Density:	The density of the standard solution is 1.0139 g/cm³ at 20°C.
Calculated mass concentration:	**1001 mg/l Cu**
Method of Analysis:	Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES).
Traceability:	This reference material has been measured applying high precision ICP-OES and is directly traceable to the corresponding NIST SRM® 3114, lot 121207. *NIST: National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, USA.*
Storage:	Store at +15°C to +25°C tightly closed in the original container.
Application and correct use:	This reference material is intended for use as calibration standard for atomic absorption spectrometry, spectrophotometry and other analytical techniques. Shake well before use and never pipet directly from the original container.
Date of release:	2015/11/13
Minimum shelf life:	2018/11/30

A. Yildirim

Dipl.-Ing. Ayfer Yildirim
(Laboratory Manager)

Merck KGaA · Frankfurter Straße 250, 64293 Darmstadt, Germany: +49 6151 72-0

EMD Millipore Corp. · 290 Concord Road, Billerica, MA 01821, USA: +1-781-533-6000

ELEMENTO MOLIBDENO

Certificate of Analysis

Certipur® Certified Reference Material

Producer:	**Merck KGaA, Frankfurter Str. 250, 64293 Darmstadt, Germany.**
Accreditation:	Merck KGaA is accredited as calibration Laboratory according to **DIN EN ISO/IEC 17025.**
Description of CRM:	**Molybdenum standard solution 1000 mg/l Mo**
Ord. No.:	1.70227.0100
Lot No.:	HC42086127
Composition:	$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ in H_2O
Certified value and uncertainty:	**1002 mg/kg Mo ± 4 mg/kg Mo**
	Mass fraction (w/w) ± expanded measurement uncertainty
	The expanded measurement uncertainty U is calculated as $U = k \cdot u_{combined}$, where $k = 2$ is the coverage factor for a 95% coverage probability and $u_{combined}$ is the combined measurement uncertainty in accordance to DIN EN ISO/IEC 17025.
Density:	The density of the standard solution is 1,000 g/cm³ at 20°C.
Calculated mass concentration:	**1002 mg/l Mo**
Method of Analysis:	Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES).
Traceability:	This reference material has been measured applying high precision ICP-OES and is directly traceable to the corresponding **NIST SRM® 3134, lot 891307 .** *NIST: National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, USA.*
Storage:	Store at +15°C to +25°C tightly closed in the original container.
Application and correct use:	This reference material is intended for use as calibration standard for atomic absorption spectrometry, spectrophotometry and other analytical techniques. Shake well before use and never pipet directly from the original container.
Date of release:	2014/04/25
Minimum shelf life:	2017/04/30

A. Yildirim

Dipl.-Ing. Ayfer Yildirim
(Laboratory Manager)

Merck KGaA · Frankfurter Straße 250, 64293 Darmstadt, Germany: +49 6151 72-0

EMD Millipore Corp. · 290 Concord Road, Billerica, MA 01821, USA: +1-781-533-6000

ELEMENTO HIERRO

Certificate of Analysis

Certipur® Certified Reference Material

Producer:	**Merck KGaA, Frankfurter Str. 250, 64293 Darmstadt, Germany.**
Accreditation:	Merck KGaA, Darmstadt, Germany is accredited as calibration Laboratory according to DIN EN ISO/IEC 17025.
Description of CRM:	**Iron standard solution 1000 mg/l Fe**
Ord. No.:	1.19781.0100
Lot No.:	HC68434081
Composition:	$Fe(NO_3)_3$ in HNO_3 Suprapur® 0.5 mol/l
Certified value and uncertainty:	**985 mg/kg Fe ± 4 mg/kg Fe** **Mass fraction (w/w) ± expanded measurement uncertainty** The expanded measurement uncertainty U is calculated as $U = k \cdot u_{characterisation}$, where $k = 2$ is the coverage factor for a 95% coverage probability and $u_{characterisation}$ is the combined measurement uncertainty in accordance to DIN EN ISO/IEC 17025.
Density:	The density of the standard solution is 1.0146 g/cm³ at 20°C.
Calculated mass concentration:	**999 mg/l Fe**
Method of Analysis:	Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES).
Traceability:	This reference material has been measured applying high precision ICP-OES and is directly traceable to the corresponding **NIST SRM® 3126a, lot 140812.** *NIST: National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, USA.*
Storage:	Store at +15°C to +25°C tightly closed in the original container.
Application and correct use:	This reference material is intended for use as calibration standard for atomic absorption spectrometry, spectrophotometry and other analytical techniques. Shake well before use and never pipet directly from the original container.
Date of release:	2016/02/23
Minimum shelf life:	2019/02/28

A. Yildirim

Dipl.-Ing. Ayfer Yildirim
(Laboratory Manager)

Merck KGaA · Frankfurter Straße 250, 64293 Darmstadt, Germany: +49 6151 72-0

EMD Millipore Corp. · 290 Concord Road, Billerica, MA 01821, USA: +1-781-533-6000

ANEXO 3: GUÍA DE USUARIO EAA-AGILENT

5. Getting Started

Instrument setup 63
Starting the system 65
Pre-analysis checklist 66

This chapter describes how to set up the Agilent AA system for analysis and get you started using the instrument.

You should have already:

- Prepared your PC and installed the SpectrAA software as described in Chapter 3.
- Become familiar with the SpectrAA user interface as described in Chapter 4.

Instrument setup

Use the following checklist to ensure that you set up your system correctly. You must:

- Connect the components of the system to one another (see 'Connections' on Page 64).
- Connect the equipment to the power supply, and check the setting of the two voltage taps where fitted (see 'Power' on Page 64).
- Install the hardware components as per your analytical requirements. Refer to the Help for details.

Connections

Your Agilent AA instrument is supplied with a set of gas hose fittings and a mains cable that suits the common utility standard in the local region. A Country Kit must be ordered with the Agilent AA instrument.

Power

The mains power connection is located at the rear of the instrument. Refer to the next section for instructions on connecting the instrument to the mains power supply.

Gas hoses

Three rubber hoses are permanently attached to the instrument. Each hose is 1.8 meters long and is color-coded for air (black), nitrous oxide (blue), and acetylene (red). Each is fitted with female fittings suitable for USA standard regulators. Adaptors are supplied for other areas.

NOTE Gas hose connections are not detailed in this section as they are described in your Agilent AA Site Preparation Guide.

Accessories

For details on connecting accessories such as SIPS or UltrAA lamps, refer to the manuals accompanying the accessories.

Power

Requirements

Power requirements are detailed in your Agilent AA Site Preparation Guide. Check the power requirements and read through the section "Electrical power supplies" in the Site Preparation Guide before connecting the Agilent AA system to the power supply.

Consult the manuals supplied with your printer and PC (if required) for their power requirements.

Connection

Before connecting the instrument to the power supply, ensure that both the spectrometer and the mains power supply are turned off. Check that the two voltage selector switches on the instrument rear panel (if present) are set to the correct mains power supply voltage—refer to the table on the rear panel. The Agilent field service engineer sets the voltage selectors when the instrument is first installed.

To connect the instrument to the power supply, plug the mains power cord into the back of the instrument and the free end of the power cord into the mains power supply, and then switch on the mains power supply.

Moving your instrument

WARNING

Heavy Weight

The instrument weighs over 50 kg (110 lb). Do not attempt to lift the instrument alone. Always use two or more people when lifting or carrying the instrument into position.

Starting the system

The instrument power switch is a rocker type, located on the front of the instrument on the left-hand side. Switch the power switch to 'I' to start the system. The green indicator light will come on.

For instructions on how to start any accessories, refer to the manuals supplied with the accessories.

If you have not already done so, start the SpectrAA software as described on Page 57.

Pre-analysis checklist

The general preparation procedure is as follows:

1. Install all the required hardware, including any associated accessories such as SIPS, according to the instructions in the Help (see Page 62) and any accessory manuals.
2. Turn on the instrument and any peripheral accessories as described in the previous section.
3. Hold a thin single-ply tissue up to the mouth of the extraction hood to ensure that the exhaust system is working. The tissue should be drawn towards the hood.
4. Check the gas supplies to make sure that you have enough gas to complete your analysis. Also, check that the acetylene cylinder pressure is above 700 kPa (about 100 psi) to ensure that acetone is not drawn into the instrument.
5. Set the delivery pressure of the gases to the following:

	Recommended		Permissible	
	kPa	psi	kPa	psi
Acetylene	75	11	65–100	9.5–14.5
Air	350	50	245–455	35–65
Nitrous oxide	350	50	245–455	35–65

6. Inspect the gas hoses for damage, replacing any damaged hoses. Turn on the gas supplies to your instrument and test all hoses and connections for leaks. If a leak is found, repair it immediately.
7. Load a worksheet and develop the method(s) as per your analytical requirements.
8. Optimize the system.
9. Start an Autorun.

NOTE Detailed procedural help for Steps 7 to 9 are provided in the Help. See Page 62 for details of how to find information in the Help.

ANEXO 4: EQUIPO AGILENT ABSORCIÓN ATÓMICA

Instrument Overview

Flame instruments front view

Where:

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

ANEXO 5: ANALISIS EN EQUIPO DE ABSORCIÓN ATÓMICA

ANEXO 6: MATERIAL DE REFERENCIA

ORE RESEARCH & EXPLORATION

ORE RESEARCH & EXPLORATION P/L ABN 28 006 859 856
37A Hosie Street · Bayswater North · VIC 3153 · AUSTRALIA
61 3 9729 0333 61 3 9761 7878
info@ore.com.au www.ore.com.au

CERTIFICATE OF ANALYSIS FOR

PORPHYRY COPPER-GOLD-MOLYBDENUM REFERENCE MATERIAL

OREAS 503b

Summary Statistics for Key Analytes

Constituent	Certified Value	1SD	95% Confidence Limits		95% Tolerance Limits	
			Low	High	Low	High
Fire Assay						
Au, Gold (ppm)	0.695	0.021	0.688	0.703	*0.666	*0.725
4-Acid Digestion						
Ag, Silver (ppm)	1.54	0.19	1.47	1.61	1.46	1.62
Cu, Copper (wt.%)	0.531	0.023	0.521	0.541	0.517	0.545
Mo, Molybdenum (ppm)	319	16.4	312	326	311	327

Note: intervals may appear asymmetric due to rounding; *determined from RSD of gold INAA data for 30g analytical subsample weight.

APRIL2013-COA1008-OREAS503b

ANEXO 7: LINEALIDAD DEL SISTEMA

ELEMENTO COBRE

	Cu(222.6 nm)					
	Cc (ppm)	**Abs 1**	**Abs 2**	**Abs 3**	**Prom Abs**	**Desviación St**
1	40	0.2302	0.2299	0.2285	0.2295	0.0009
2	50	0.2854	0.2848	0.2851	0.2851	0.0003
3	60	0.3380	0.3344	0.3367	0.3364	0.0018
4	80	0.4394	0.4407	0.4340	0.4380	0.0036
5	100	0.5331	0.5363	0.5323	0.5339	0.0021
6	120	0.6278	0.6223	0.6238	0.6246	0.0028

ELEMENTO MOLIBDENO

	Mo(313.3 nm)					
	Cc (ppm)	**Abs 1**	**Abs 2**	**Abs 3**	**Prom Abs**	**Desviación St**
1	0.5	0.0059	0.0054	0.0060	0.0058	0.0003
2	1	0.0111	0.0108	0.0115	0.0111	0.0004
3	1.5	0.0162	0.0155	0.0175	0.0164	0.0010
4	2	0.0219	0.0207	0.0233	0.0220	0.0013
5	3	0.0326	0.0314	0.0354	0.0331	0.0021
6	4	0.0425	0.0413	0.0468	0.0435	0.0029
7	5	0.0534	0.0513	0.0586	0.0544	0.0038

ELEMENTO HIERRO

	Fe(386.0 nm)					
	Cc (ppm)	**Abs 1**	**Abs 2**	**Abs 3**	**Prom Abs**	**Desviación St**
1	50	0.0469	0.0436	0.0419	0.0441	0.0025
2	80	0.0743	0.0701	0.0673	0.0706	0.0035
3	100	0.0924	0.0869	0.0850	0.0881	0.0038
4	200	0.1792	0.1692	0.1650	0.1711	0.0073
5	400	0.3479	0.3297	0.3224	0.3333	0.0131
6	500	0.4284	0.4101	0.3993	0.4126	0.0147
7	600	0.5094	0.4892	0.4749	0.4912	0.0173
8	700	0.5903	0.5646	0.5492	0.5680	0.0208
9	800	0.6642	0.6325	0.6164	0.6377	0.0243

ANEXO 8: PRECISIÓN DEL SISTEMA

ELEMENTO COBRE

	Cu(222.6 nm)			y=0.0049x+0.0378		
	STD 50ppm	**STD 70 ppm**	**STD 100 ppm**	**Cc 50 ppm**	**Cc 70 ppm**	**Cc 100 ppm**
1	0.2881	0.3888	0.5347	51.08	71.63	101.41
2	0.2872	0.3909	0.5344	50.90	72.06	101.35
3	0.2849	0.3896	0.5340	50.43	71.80	101.27
4	0.2879	0.3882	0.5366	51.04	71.51	101.80
5	0.2866	0.3886	0.5367	50.78	71.59	101.82
6	0.2845	0.3899	0.5372	50.35	71.86	101.92
7	0.2856	0.3906	0.5365	50.57	72.00	101.78
8	0.2870	0.3898	0.5377	50.86	71.84	102.02
9	0.2852	0.3905	0.5333	50.49	71.98	101.12
10	0.2888	0.3902	0.5351	51.22	71.92	101.49
			Promedio	50.77	71.82	101.60
			DS	0.30	0.19	0.31
			RSD (%)	0.59	0.26	0.30

ELEMENTO MOLIBDENO

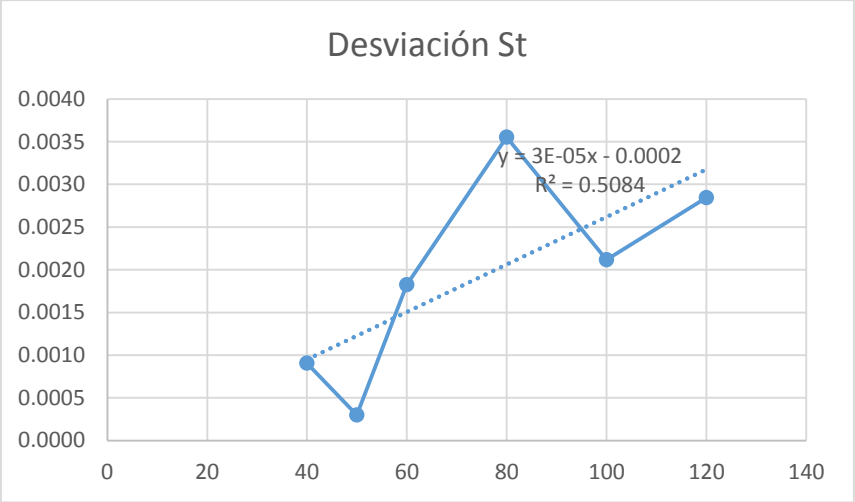
	Mo(313.3 nm)			y=0.0108x+0.0003		
	STD 0.5 ppm	**STD 2 ppm**	**STD 4 ppm**	**Cc 0.5 ppm**	**Cc 2 ppm**	**Cc 4 ppm**
1	0.0081	0.0221	0.0461	0.72	2.02	4.24
2	0.0081	0.0219	0.0464	0.72	2.00	4.27
3	0.0079	0.0219	0.0479	0.70	2.00	4.41
4	0.0079	0.0219	0.0467	0.70	2.00	4.30
5	0.0079	0.0219	0.0466	0.70	2.00	4.29
6	0.0077	0.0219	0.0469	0.69	2.00	4.31
7	0.0079	0.0218	0.0465	0.70	1.99	4.28
8	0.0079	0.0218	0.0467	0.70	1.99	4.30
9	0.0079	0.0215	0.0467	0.70	1.96	4.30
10	0.0079	0.0219	0.0469	0.70	2.00	4.31
			Promedio	0.71	2.00	4.30
			DS	0.01	0.01	0.04
			RSD (%)	1.49	0.70	1.02

ELEMENTO HIERRO

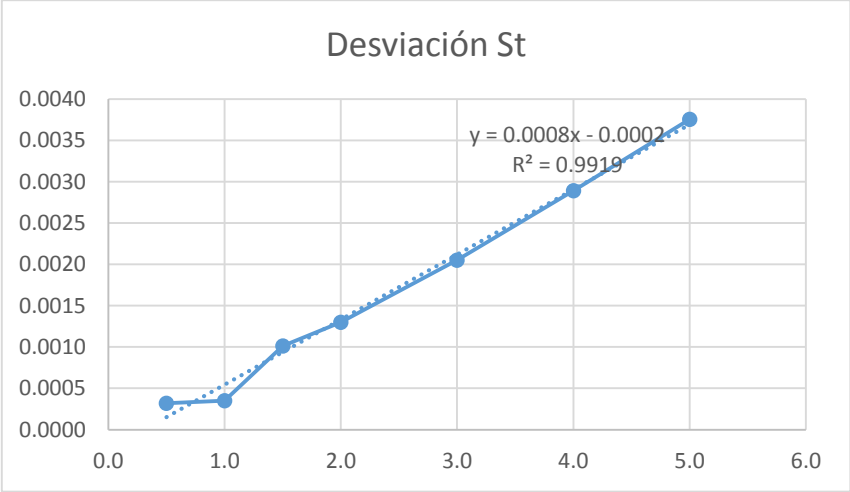
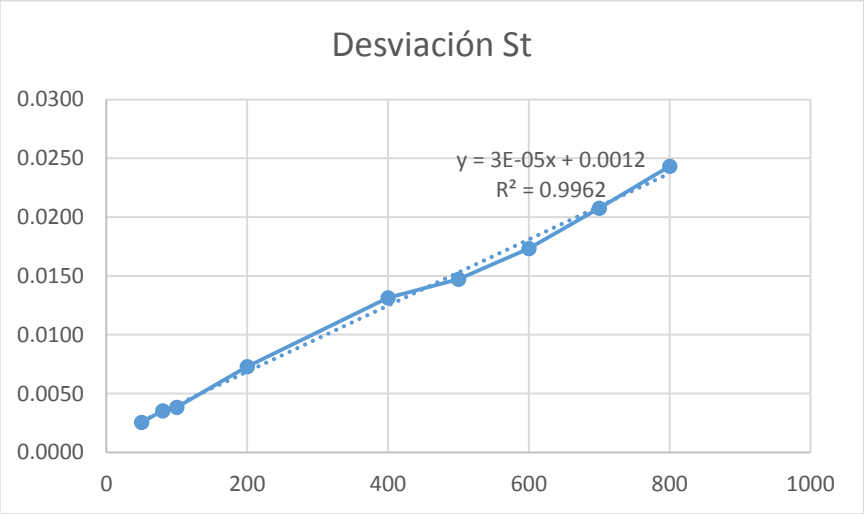
	Fe(386.0 nm)			y=0.0008x+0.0092		
	STD 50 ppm	**STD 200 ppm**	**STD 700 ppm**	**Cc 50 ppm**	**Cc 200 ppm**	**Cc 700 ppm**
1	0.0432	0.1623	0.5222	42.50	191.38	641.25
2	0.0428	0.1614	0.5317	42.00	190.25	653.13
3	0.0429	0.1630	0.5317	42.13	192.25	653.13
4	0.0431	0.1638	0.5332	42.38	193.25	655.00
5	0.0429	0.1622	0.5317	42.13	191.25	653.13
6	0.0430	0.1634	0.5315	42.25	192.75	652.88
7	0.0428	0.1631	0.5303	42.00	192.38	651.38
8	0.0429	0.1629	0.5405	42.13	192.13	664.13
9	0.0429	0.1629	0.5372	42.13	192.13	660.00
10	0.0429	0.1634	0.5334	42.13	192.75	655.25
			Promedio	42.18	192.05	653.93
			DS	0.16	0.88	5.91
			RSD (%)	0.37	0.46	0.90

ANEXO 9: LÍMITE DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN

ELEMENTO COBRE



ELEMENTO MOLIBDENO



ELEMENTO HIERRO