

“EVALUACIÓN DE LOS INTERVALOS DE MUESTRA PATRON PARA VALIDAR LOS RESULTADOS DE ANÁLISIS DE MINERALES POLIMETÁLICOS”

por Daril David Mamani Leon

Fecha de entrega: 24-jul-2023 09:54a.m. (UTC-0500)

Identificador de la entrega: 2136118051

Nombre del archivo: BORRADOR_TESIS-_MAMANI_LEON_DARIL.docx (2.96M)

Total de palabras: 19588

Total de caracteres: 106939

Universidad Nacional
"José Faustino Sánchez Carrión"



“Facultad de Ingeniería Química y Metalúrgica”

Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica

“BORRADOR DE TESIS”

“EVALUACIÓN DE LOS INTERVALOS DE MUESTRA PATRON

PARA VALIDAR LOS RESULTADOS DE ANÁLISIS DE

MINERALES POLIMETÁLICOS”

PARA OPTAR EL TITULO DE INGENIERO METALÚRGICO

Autor:

DARIL DAVID MAMANI LEON

Asesor:

M(o) JOAQUIN JOSE ABARCA RODRIGUEZ

C.I.P. N° 108833


**JOAQUIN JOSE
ABARCA RODRIGUEZ
INGENIERO METALURGICO
Reg. CIP N° 108833**

Huacho - Perú

2023

**“EVALUACIÓN DE LOS INTERVALOS DE MUESTRA PATRON
PARA VALIDAR LOS RESULTADOS DE ANÁLISIS DE
MINERALES POLIMETÁLICOS”**

Autor:

DARIL DAVID MAMANI LEON

Febrero del 2023

**Plan de tesis para optar el título profesional de ingeniero metalúrgico en
la Universidad Nacional José Faustino Sánchez Carrión**

**“Facultad de Ingeniería Química y Metalúrgica”
Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica**

Huacho – Perú

**“EVALUACIÓN DE LOS INTERVALOS DE MUESTRA PATRON
PARA VALIDAR LOS RESULTADOS DE ANÁLISIS DE
MINERALES POLIMETÁLICOS”**

.....
Dr. Alberto Irhaam Sánchez Guzmán

Presidente

.....
Dr. Víctor Raúl Coca Ramírez

Secretario

.....
M(o) Héctor Jorge Castro Bartolomé

Vocal

.....
M(o) Joaquín José Abarca Rodríguez

Asesor

DEDICATORIA

A mis queridos padres y hermanos por ser parte, de mi vida y estar en todo momento de mi niñez, adolescencia y juventud.

AGRADECIMIENTO

Al ser supremo por guiarme en el camino que vengo recorriendo y a mis padres por darme la vida y el apoyo incondicional.

INDICE GENERAL

DEDICATORIA	iv
AGRADECIMIENTO	v
INDICE.....	vi
ÍNDICE DE TABLAS.....	x
ÍNDICE DE FIGURAS	xii
ÍNDICE DE ANEXO	xiii
ABREVIATURA	xiv
RESUMEN	xvi
ABSTRACT	xvii
INTRODUCCIÓN.....	xviii
CAPÍTULO I PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	19
1.1 Descripción de la realidad problemática.....	19
1.2 Formulación del Problema.....	20
1.2.1 Problema General.....	20
1.2.2 Problemas Específicos.....	20
1.3 Objetivos de la Investigación.....	21
1.3.1 Objetivo General.....	21
1.3.2 Objetivo Específico.....	21
1.4 Justificación de la Investigación.....	21
1.5 Delimitación de Estudio.....	22
1.6 Viabilidad del Estudio.....	23

CAPITULO II MARCO TEORICO.....	24
2.1. Antecedentes de la Investigación.....	24
2.1.1. Investigación Internacional.....	24
2.1.2. Investigación Nacional.....	26
2.2. Bases Teóricas.....	29
2.2.1. Evaluación de los Intervalos de Muestra Patrón.....	29
2.2.2. Método Analítico.....	30
2.2.3. Muestras Patrón.....	32
2.2.4. Validación del Resultados de Análisis.....	33
2.2.5. Requisitos para el Proceso de Validación.....	34
2.2.6. Tipos de Validación.....	35
2.2.7. Importancia de la Validación Analítica.....	36
2.2.8. Parámetros de confiabilidad del método.....	38
2.2.9. Control de Calidad.....	44
2.3. Definiciones conceptuales.....	46
2.4. Hipótesis de la Investigación.....	48
2.4.1. Hipótesis General.....	48
2.4.2. Hipótesis Específicos.....	48
2.5. Operacionalización de variables e indicadores.....	49
CAPITULO III METODOLOGIA.....	50
3.1. Diseño Metodológico.....	50
3.2. Población y Muestra.....	50

3.3.	²⁶ Técnicas e Instrumentos de Recolección de Datos	51
3.4.	Técnicas para el Procesamiento de la Información.....	51
3.5.	Matriz de Consistencia.....	52
CAPITULO IV RESULTADOS		53
4.1.	Evaluación de Intervalos de muestra patrón.	53
4.1.1.	Método Analítico.....	53
4.1.2.	Muestras.	55
4.1.3.	Variación de Intervalos.....	57
4.2.	Validación de Resultados Analíticos.	61
4.2.1.	Rendimiento primario.....	61
4.2.2.	Rendimiento secundario.	71
4.2.3.	Control de calidad.....	75
4.3.	Contrastación de Hipótesis.	81
4.3.1.	Hipótesis General.	82
4.3.2.	Hipótesis Específicas.....	84
CAPÍTULO V DISCUSIÓN		88
5.1.	²⁹ Discusión de Resultados.	88
CAPÍTULO VI CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES		90
6.1.	Conclusiones.....	90
6.2.	Recomendaciones.....	91
CAPÍTULO VII FUENTES DE INFORMACIÓN.....		92
7.1.	Fuentes Bibliográficas.	92

5.1. Fuentes Hemerográficas.....	95
5.2. Fuentes Documentales	96
5.3. Fuentes Electrónicas	97
ANEXOS	98

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 . Operacionalización de las variables e indicadores	49
Tabla 2. Matriz de consistencia.....	52
Tabla 3. Métodos cuantitativos por SGS	53
Tabla 4. Cantidad de lecturas basadas en los analitos detectados.....	55
Tabla 5. Réplicas de blancos por muestra.....	56
Tabla 6. Número de muestras por lectura de analitos.....	56
Tabla 7. Concentraciones de Cu por patrón	57
Tabla 8. Estadística descriptiva de control de cc. patrón de Cu	58
Tabla 9 Concentraciones de Pb por patrón	58
Tabla 10. Estadística descriptiva de control de cc. patrón de Pb.....	59
Tabla 11. Concentraciones de Zn por patrón.....	60
Tabla 12. Estadística descriptiva de control de cc. patrón de Zn	61
Tabla 13. Precisión patrón empresa.....	62
Tabla 14. Precisión patrón ajuste Pb	62
Tabla 15. Exactitud patrón Cu empresa.....	62
Tabla 16. Exactitud patrón ajuste Cu.....	64
Tabla 17. Exactitud patrón Pb empresa	65
Tabla 18. Exactitud patrón ajuste Pb	66
Tabla 19. Exactitud patrón Zn empresa.....	68
Tabla 20. Exactitud patrón ajuste Zn.....	69
Tabla 21. Cálculo del LOD durante el proceso de ajuste por analito	71
Tabla 22. Cálculo del LDI durante el proceso de control de patrón de empresa.....	71
Tabla 23. Cálculo del LQD durante el proceso de ajuste por analito	72
Tabla 24. Rango de muestras de empresas patrón.....	72

Tabla 25. Rango de patrón de ajuste.....	73
Tabla 26. Concentración de elementos	73
Tabla 27. Certificación de resultados de acuerdo al método analítico.	75
Tabla 28. Registro del control estándar inter e intra laboratorio.	76
Tabla 29. Cálculo de calibrado mediante absorbancia de Cu.....	77
Tabla 30. Cálculo de calibrado mediante absorbancia de Pb	78
Tabla 31. Cálculo de calibrado mediante absorbancia de Zn	79
Tabla 32 Valores de significancia K-S para las variables.	82
Tabla 33. TEST K-S para las hipótesis específicas.	84

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Procedimiento de digestión química (SGS)	54
Figura 2. Exactitud patrón Cu empresa	63
Figura 3. Exactitud patrón ajuste Cu	63
Figura 4. Exactitud patrón Pb empresa	65
Figura 5. Exactitud patrón ajuste Pb	67
Figura 6. Exactitud patrón Zn empresa	68
Figura 7. Exactitud patrón ajuste Zn	70
Figura 8. Linealidad de cc del Cu	74
Figura 9. Linealidad de cc del Pb	74
Figura 10. Linealidad de cc del Zn	75
Figura 11. Calibración de Cu	77
Figura 12. Calibración de Pb	78
Figura 13. Calibración de Zn	79
Figura 14. Verificación de las absorbancias	80
Figura 15. Verificación de lámparas	81
Figura 16. Zona de aceptación para el intervalo patrón (X)	83
Figura 17. Zona de aceptación para la validación de resultados analíticos (Y)	83
Figura 18. Zona de aceptación para el rendimiento primario (Y_1)	85
Figura 19. Zona de aceptación para el rendimiento secundario (Y_2)	85
Figura 20. Zona de aceptación para el control de calidad (Y_3)	87

ÍNDICE DE ANEXO

Anexo 1: Digestión multiácida - AAS.....	99
Anexo 2. Digestión multiácida SGS.....	100
Anexo 3 -a. Validación operacional AAS	101
Anexo 4 – a. Validación operacional AAS.....	102
Anexo 5. Formato de validación de analito de Cu.	103
Anexo 6: Formato de validación de analito de Pb.....	104
Anexo 7. Formato de validación de analito de Zn.....	105

ABREVIATURA

&	y
Al	Aluminio
AOAC	Asociación de Químicos Agrícolas Oficiales
AAS	Espectroscopia de absorción atómica
b	Ordenada de origen
Ca	Calcio
Cu	Cobre
CV	Coefficiente de variación
EDTA	Ácido etilendiaminotetraacético
Fe	Hierro
IEC	Comisión Electrónica Internacional
IIGE	Instituto de Investigación Geológico y Energético
INACAL	Instituto Nacional de Calidad
ISIJ	Instituto del Hierro y el Acero de Japón
ISO	Organización Internacional de Normalización
ISTA	Instituto Salvadoreño de Transformación Agraria
LDD	Límite de Detección
LDI	Límite de detección instrumental
LDQ	Límite de Cuantificación
m	Pendiente
MARLAP	Manual de protocolos analíticos de laboratorios radiológicos multiinstitucionales
Mg	Magnesio
mg/kg	Miligramos/kilogramos

mg/L	Miligramos/Litro
Mo	Molibdeno
NTC	Norma Técnica Colombiana
P	Fósforo
Pb	Plomo
pH	Potencial de Hidrogeno
Ppm	Partes por millón
R ²	Coefficiente de correlación
RFF	Factor de respuesta relativo
SAA	Sociedad Anónima Abierta
SAC	Sociedad Anónima Cerrada
SGS	Société Générale de Surveillance
SFCA	Silica-Ferrita de Calcio y Aluminio
SD	Desviación estándar
Si	Silicio
Ti	Titanio
U	Uranio
U.N.J.F.S.C.	Universidad Nacional José Faustino Sánchez Carrión
X	Valor obtenido
XRD	Difracción de Rayos X
Y	variable
Zn	Zinc
Zr	Zirconio

RESUMEN

El objetivo de estudio fue evaluar los intervalos de la muestra patrón en la validación de los resultados de análisis de minerales polimetálicos, se empleó una población de 63 y de muestra de 54 lecturas analíticas (Cu, Pb y Zn), procesadas a través de Real Statistics (Excel) y SPSS se estableció la normalidad y significancia de los datos, y se rechazó la hipótesis nula general con valor de $Z_{(X,Y)} = 0,281 \geq 0,310 \geq Z_{(\alpha/2)}$ y el p-valor = $0,001 \leq 0,05$ (bilateral) aun 95% de confiabilidad, por lo que se admitido la hipótesis general propuesta. En la H_i , se obtuvo los valores de $Z = 0,285 \geq Z_{(\alpha/2)}$ y p-valor = $0,001 \leq 0,05$ determinando la existencia de significancia entre los intervalos de muestra patrón y el rendimiento primario. De igual manera en la H_{ii} , se encontró los valores de $Z = 0,332 \geq Z_{(\alpha/2)}$ y p-valor = $0,001 \leq 0,05$, manifestando la existencia de significancia entre los intervalos de muestra patrón y el rendimiento secundario. Por último, en la H_{iii} , los valores de $Z = 0,311 \geq Z_{(\alpha/2)}$ y el p-valor = $0,001 \leq 0,05$ (bilateral), confirmaron la existencia de significancia entre los intervalos de muestra patrón y el control de calidad de los resultados análisis para minerales polimetálicos.

Palabras Clave: *Intervalo, muestra, patrón, validación, analito, método, variación*

ABSTRACT

The objective of the study was to evaluate the intervals of the standard sample in the validation of the results of the analysis of polymetallic minerals, a population of 63 and a sample of 54 analytical readings (Cu, Pb and Zn) were used, processed through Real Statistics (Excel) and SPSS were used to establish the normality and significance of the data, and the general null hypothesis was rejected with the value of $Z(X,Y) = 0.281 \geq 0.310 \geq Z(\alpha/2)$ and the p-value = $0.001 \leq 0.05$ (bilateral) even with 95% reliability, so the proposed general hypothesis was accepted. In the Hi, the values of $Z = 0.285 \geq Z(\alpha/2)$ and p-value = $0.001 \leq 0.05$ were obtained, determining the existence of significance between the standard sample intervals and the primary performance. In the same way, in the Hii, the values of $Z = 0.332 \geq Z(\alpha/2)$ and p-value = $0.001 \leq 0.05$ were found, demonstrating the existence of significance between the standard sample intervals and the secondary performance. Finally, in Hiii, the values of $Z = 0.311 \geq Z(\alpha/2)$ and the p-value = $0.001 \leq 0.05$ (bilateral), confirmed the existence of significance between the standard sample intervals and the quality control of the analysis results for polymetallic minerals.

Key-words: *Range, sample, pattern, validation, analyte, method, variation*

INTRODUCCIÓN

Desde hace varios años, los estudios, directrices y procedimientos de validación de métodos se han centrado principalmente en métodos de análisis cuantitativos. Como resultado, ha crecido una gran bibliografía que define parámetros de desempeño, discute procedimientos y describe estudios teóricos. Es importante conocer los límites de confianza en los intervalos de mediciones; para ello se llevan a cabo análisis para ver si las muestras estudiadas presentan diferencias significativas entre sí. Los intervalos de muestra, son proporcionados por los límites de confianza que se presentan en las mediciones analíticas de las muestras estudiadas con un rango de significancia mayor a 6 réplicas, dichos resultados se acercan a los valores reales de los análisis partiendo de la estimación derivada de la estadística aplicada a la muestra (Ramos & Quispe, 2018).

² La validación de métodos es el proceso en el que se prueba un método analítico y se demuestra que es aceptable (o inaceptable) para su uso previsto (Harris, 2010). El objetivo de la validación es determinar la calidad, confiabilidad y consistencia de los resultados analíticos. De acuerdo con Trujillo (2006), estos valores de rendimiento deben estar de acuerdo con los requisitos previamente definidos que el método de análisis debe satisfacer.

³ Pero, sobre todo, los parámetros de rendimiento dependen del tipo de método y de sus características intrínsecas. El presente estudio, evalúa la validación de métodos y cómo se puede utilizar. También se presentan los diferentes aspectos del proceso de validación, los tipos de validación y la utilidad de la información recopilada.

El objetivo de esta tesis es evaluar los procesos de validación en métodos de análisis. En particular, revisa la intervención de las muestras patrón en la validación de los resultados de análisis de minerales. También propone clasificar estos métodos de análisis según sus características. Y, finalmente, define los parámetros de desempeño cuantitativo que son tan importantes para el establecimiento de los procedimientos de validación final.

CAPÍTULO I

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1 Descripción de la realidad problemática.

Desde hace varios años, los estudios, directrices y procedimientos de validación de métodos se han centrado principalmente en métodos de análisis cuantitativos. Como resultado, ha crecido una gran bibliografía que define parámetros de desempeño, discute procedimientos y describe estudios teóricos. Si se quiere analizar adecuadamente la validación de métodos cualitativos, se debe revisar el concepto y los temas principales. El presente estudio, evalúa la validación de métodos y cómo se puede utilizar. También se presentan los diferentes aspectos del proceso de validación, los tipos de validación y la utilidad de la información recopilada.

³ La validación es una característica importante en cualquier método de medición porque está estrechamente relacionada con la calidad de los resultados. Un método de análisis se caracteriza por sus parámetros de rendimiento, que deben evaluarse para que proporcionen los valores de rendimiento correctos.

De acuerdo con Trujillo (2006), estos valores de rendimiento deben estar de acuerdo con los requisitos previamente definidos que el método de análisis debe satisfacer. ³ Pero, sobre todo, los parámetros de rendimiento dependen del tipo de método y de sus características intrínsecas. Entonces, dependiendo de lo que se necesite, el usuario debe elegir qué método de análisis resolverá mejor el problema analítico.

De todos los diferentes métodos de análisis, la clasificación convencional diferencia entre métodos cualitativos y cuantitativos, aunque los métodos semicuantitativos también pueden considerarse un grupo aparte.

Estas diferentes categorías están definidas por un criterio particular: concentración de un compuesto, valor de índice, etc. Un ejemplo de este tipo de método es cómo se

determina el carácter ácido-base de una muestra mediante la medición del pH: diferentes colores significan diferentes valores de pH. Estos son los métodos de análisis semicuantitativos.

Por diversas razones, la necesidad de resultados cuantitativos fiables, el mayor desarrollo de técnicas instrumentales, etc., el esfuerzo y la inversión en investigación se ha centrado principalmente en métodos de análisis cuantitativos. Como consecuencia, los procedimientos de validación se han desarrollado casi exclusivamente para métodos cuantitativos de análisis.

El objetivo de esta tesis es evaluar los procesos de validación en métodos de análisis. En particular, revisa la intervención de las muestras patrón en la validación de los resultados de análisis de minerales. También propone clasificar estos métodos de análisis según sus características. Y, finalmente, define los parámetros de desempeño cuantitativo que son tan importantes para el establecimiento de los procedimientos de validación final.

11

1.2 Formulación del Problema.

1.2.1 Problema General.

¿En qué medida la evaluación de los intervalos de muestra patrón validará los resultados de análisis de minerales polimetálicos?

1.2.2 Problemas Específicos.

- i. ¿En qué medida la evaluación de los intervalos la muestra patrón favorece al rendimiento primario de validación para análisis de minerales polimetálicos?
- ii. ¿En qué medida la evaluación de los intervalos la muestra patrón favorece al rendimiento secundario de validación para análisis de minerales polimetálicos?
- iii. ¿En qué medida la evaluación de los intervalos la muestra patrón favorece al control de calidad de análisis para minerales polimetálicos?

14

1.3 Objetivos de la Investigación.

1.3.1 Objetivo General.

Evaluar en qué medida los intervalos de la muestra patrón validará los resultados de análisis de minerales polimetálicos.

1.3.2 Objetivo Específico.

Explicar en qué medida los intervalos de la muestra patrón favorece al rendimiento primario de validación para análisis de minerales polimetálicos.

Explicar en qué medida los intervalos de la muestra patrón favorece al rendimiento secundario de validación para análisis de minerales polimetálicos.

Explicar en qué medida los intervalos de la muestra patrón favorece al control de calidad de análisis para minerales polimetálicos.

1.4 Justificación de la Investigación

La metodología designada para la investigación será un antecedente de la importancia que tiene la evaluación de muestras patrón en la validación de los resultados de los análisis químicos de los minerales, si bien esta refiere a un estudio explicativo, determinara hasta que medida los patrones de muestras validan los resultados químico, a través de un menor margen de error en las leyes de los minerales, por ello se refiere a un enfoque cuantitativo, donde se evaluara los reportes analíticos de las diferentes muestras de minerales, que vendrán hacer una población probabilística, con ello se puede respaldar la tipología de estudio es de carácter aplicativo; sin dejar de lado las dimensiones e indicadores dispuestos para el desarrollo de procedimiento evaluativo de las variables.

A nivel práctico la investigación, proporcionará información relevante sobre el empleo de muestras patrón como considerante en la validación de los resultados de los reportes de análisis químicos de minerales, así mismo se obtendrá el procedimiento de validación que asegurará una buena capacidad predictiva del método en cuanto a los

resultados obtenidos. ¹ Con base en las mejores prácticas internacionales, la validación de métodos es un requisito en los laboratorios analíticos para demostrar su calificación y competencia. ISO/IEC (2005) enfatiza que: Los laboratorios deben validar los métodos estándar y los métodos internos, de manera que la amplificación y la modificación confirmen que el método es apto para el uso previsto. De la misma manera los métodos analíticos, las muestras a analizar, la calidad, el rendimiento primario, secundario y el control de calidad, son dimensiones que obtendrán respaldo científico a través de este estudio.

Mediante la evaluación de los intervalos de la muestra patrón en la validación de los resultados de análisis de minerales polimetálicos, se podrá reducir costos en la duplicidad de procedimientos analíticos, ya que el uso del procedimiento permitirá reducir errores en los resultados, puesto que se contará con mayor exactitud y por ende confiabilidad en los valores encontrados, a través de la aplicación del método analítico, la selección apropiada de muestras y el control de calidad.

1.5 Delimitación de Estudio.

Territorialmente la investigación se realizará en las instalaciones del Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico de Materiales de la U.N.J.F.S.C., ubicado en la ciudad de Huacho, provincia de Huaura, departamento de Lima.

La temporalidad del desarrollo del proyecto está centrada en el año 2022, durante los meses de enero a septiembre.

Para la investigación se ha previsto los recursos económicos y humanos, necesarios para el desarrollo y finalización del mismo, así pues, se pretende no tener contratiempos, aun así, se debe considerar factores externos al estudio, que puedan intervenir indirectamente en su conclusión, como son los temas político- económico nacional.

1.6 Viabilidad del Estudio.

En el aspecto de viabilidad metodológica y financiera, se ha establecidos las condiciones económicas, de asesoramiento, movilidad y viáticos, en estos puntos la financiación es cubiertos por mi persona; respecto a la parte de metodológica científica se tiene el apoyo de la empresa en la realización de las pruebas experimentales; de esta manera se tiene la confianza y seguridad de concluir satisfactoriamente la investigación seleccionada.

CAPITULO II

MARCO TEORICO

2.1. Antecedentes de la Investigación

2.1.1. Investigación Internacional.

Takayama, et al (2018), en su artículo sobre “Análisis Cuantitativo de Fases Minerales en Sinterizado de Mineral de Hierro por el Método Rietveld de Patrones de Difracción de Rayos X”, para la revista ISIJ International, determinó la precisión cuantitativa de las fracciones de masa y los parámetros estructurales del cristal para las fases coexistentes que se encuentran en muestras de sinterización realizadas mediante pruebas de recipiente de sinterización mediante el análisis Rietveld del patrón XRD. Las muestras de sinterización contenían α -Fe₂O₃, Fe₃O₄, SFCA (Ca_{2.8}Fe_{8.7}Al_{1.2}Si_{0.8}O₂₀), SFCA-I (Ca_{3.14}Fe_{15.48}Al_{1.34}O₂₈) y Ca₂SiO₄ como fases minerales principales y FeO_x, CFF y α -SiO₂ como fases minerales minoritarias. El SI (Fracción en peso de granos de más de +5 mm de diámetro después del ensayo de fragmentación.) de las muestras de sinterización tomadas de diferentes posiciones en el crisol de sinterización difería debido a sus diferentes patrones de calentamiento. Confirmó que el análisis de Rietveld puede refinar las constantes de red y otros parámetros cristalinos de las fases minerales en el sinterizado. La constante de red de α -Fe₂O₃ y Fe₃O₄ fue casi idéntica entre las muestras; sin embargo, la constante de red de las ferritas de calcio multicomponente fue diferente entre las muestras.

Badl (2021), en su estudio de “Optimisation and validation of an X-RAY fluorescence method for the analysis of mineral sands oxides”, respaldado por la Cape Peninsula University of Technology, examina la aplicación de patrones sintéticos hechos de compuestos de alta pureza y materiales de referencia de arenas minerales para la calibración de un espectrómetro XRF y permitirle analizar elementos mayores, menores y trazas (Mg, Al, Si, P, Hf, Ca, Ti, Zr, Fe, Th y U) en el procesamiento de arenas minerales pesadas. El

límite de cuantificación de los analitos fue fiablemente bajo, lo que demuestra que se cumplen los objetivos predefinidos de sesgo e imprecisión. Los coeficientes de correlación (r^2) de las curvas de calibración resultantes fueron $> 0,999$ mostrando una excelente linealidad. La precisión de la calibración fue lo suficientemente alta y la exactitud fue de calidad adecuada con $z(\text{MAD}) < 2$. Concluyendo que el método de fusión recientemente desarrollado se puede utilizar con éxito para analizar una variedad de muestras de arena mineral pesada para ayudar en el análisis de rutina diario de la producción de ilmenita, rutilo y circón.

Para Buitrón, et al (2021), en su investigación sobre “Validación del método para la determinación de oro por ensayo al fuego combinado con espectrometría de absorción atómica en muestras geológicas mineras metalúrgicas” presentado a la Pontificia Universidad Católica de Ecuador y publicado en la revista *invoanalitca* es una investigación experimental donde se evaluaron las muestras patrones y las muestras que contiene sulfuros es lo que deber ser oxidado para el proceso de ensayo al fuego por tostación por las condiciones de laboratorio. El resultado obtenido tiene límite de validación cuantificable de 0.033 mg/kg a 353.3 mg/kg para muestras de baja ley y alta ley de oro. El límite de detección es 0.013 mg/kg para el laboratorio químico IIGE en comparación de los laboratorios comercial de la zona que tiene su límite de detección de 0.05mg/kg. Concluyendo que los muestras sulfuros interfieren en los resultados por lo que debe de tostarse y el método implementado obtiene resultados satisfactorios ya que el valor z scores es menores a 2.

Coimbra, et al (2021), en su artículo “Minerales de arcilla alojados en carbonato: una reevaluación crítica de los métodos de extracción y su posible sesgo en la información paleoambiental”, investigación de enfoque mixto abarca la experimentación con diferentes pruebas de descarbonatación para evaluar el efecto en el uso de minerales arcillosos, concluye que es mejor evitar el pretartamiento con ácidos (acético y clorhídrico) para la

caracterización mineralógica, ya que favorece en la eliminación del sesgo relacionado a la descarbonatación, por ellos los valores de los difractogramas son iguales a la de muestra sin tratar (blancos o estándares).

Villadiego (2022), en su trabajo “Validación de un método analítico para la determinación de cobre (Cu) por espectroscopia de absorción atómica de llama en agua potable, natural y residual en el Laboratorio de Aguas de la Universidad de Córdoba” presentado a la Universidad de Córdoba emplea el método de llama directa aire acetileno(espectroscopia de absorción atómica) para la detección de cobre en aguas residuales y naturales con una longitud de onda de 324.8 nm bajo la norma NTC-ISO/IEC 17025:2017. Los mejores resultados obtenidos de validación de 0.200 mg/L a 4.00 mg/L para el cobre y el límite de detección de 0.076 mg/L Cu. Con incertidumbres de 0.003 mg/L para nivel muy bajo, 0.102 mg/L bajo, 0.108 mg/L medio y 0.117 mg/L alto. Concluyendo que el método es aplicable para determinar agua natural, potable y residual.

2.1.2. Investigación Nacional.

Chukiwanka (2018), a través de su estudio experimental cuantitativo sobre la “Validación de un método analítico por espectroscopía de absorción atómica para la determinación de cobre, molibdeno y hierro en muestras geológicas”, determinó la validación en linealidad de $r^2 > 0.995$ (aceptable); límites de detección de: 3.199 ppm (Cu), 0.031 ppm (Mo) y 5.33 ppm (Fe); límites de cuantificación de 3.316 ppm (Cu), 0.08 ppm (Mo) y 8.833 ppm (Fe); respecto al coeficiente de variación ($\%CV < 2\%$) se consideró en los tres elementos como preciso; a nivel de recuperación el porcentaje estuvo entre 85 y 115%, indicativo de exactitud; para el caso de la incertidumbre se obtuvo valores de U de 0.20 (Cu), 0.63 (Mo) y 0.20 (Fe). La autora concluye que el método de cuantificación elaborado es válido y empleable para los tres elementos (50 ppm Cu, 4 ppm Mo y 196 ppm Fe).

En su investigación Ramos y Quispe (2018) sobre la “Determinación del intervalo de confianza en análisis de minerales de plomo por métodos volumétricos y de absorción atómica”, de diseño experimental, emplearon muestras de referencia interna para la cabeza, concentrado y relave referente al plomo y la muestra de referencia certificado, para garantizar los resultados del proceso, mediante el equipo de absorción atómica, para el análisis se emplea el método complexométrico (EDTA), usando como indicador el xilenol Orange. El resultado se tiene para la cabeza 1.2023%Pb con una variación de $\pm 0.00167\%$, para el concentrado de 52.632% Pb, con variación de $\pm 0.0238\%$, relave de 0.2667%Pb $\pm 0.00167\%$ para una muestra de referencia interna y de 58.141% Pb con una variación de $\pm 0.0236\%$. concluyendo para una confianza del 95% estadísticamente tiene una distribución normal, veraz, precisa y robusta por lo que valida el método de ensayo.

Condori y Pacco (2019), en su estudio aplicativo, de carácter experimental sobre “Implementación de un sistema de aseguramiento de la calidad en ensayos por vía seca, para mejorar la confiabilidad de resultados de laboratorio químico de minerales”, se atribuye la cuantificación para la validación del método de vía seca y absorción atómica para 1877 muestras de oro, de las cuales se distribuyó para control de calidad, muestra gemelas, inter-laboratorio, blancos de preparación, blanco pulverizado y estándar. Se aplicó pruebas de consistencia con el 5% de significancia obteniendo resultados menores de h y k de Mandel, Cochran y Grubbs, indicando una consistencia aceptable. Para la prueba de normalidad, se empleó el test Anderson – Darling (Minitab), donde le $P\text{-value} > 0.05$, reflejando una distribución normal. La prueba de homogeneidad de varianza fue positiva en la evaluación de niveles, con resultados de $P\text{-bartlett} > 0.05$. También se obtuvo equivalencia en tres batch mediante la prueba ANOVA con un $P\text{-value} > 0.05$. La precisión fue aceptable de acuerdo a los valores de $RSD_{\text{exp}} < RSD_{\text{HORWITZ}}$. Se determinó la veracidad en los niveles evaluados mediante la medición de exactitud con resultados de $t_{\text{cal}} < t_{\text{tab}}$, donde no hubo diferencia

significante entre la media y el valor de referencia. La validación de los resultados fue aceptable y tuvo una precisión de 3% de error para muestras gemelas, para duplicados 7% de error, interlaboratorio 5% de error. En el caso de evaluación de exactitud de muestras estándar el sesgo fue de 4% considerado como aceptable, las muestras blanco grueso y fino se determinó a través de un gráfico (ACMELIMS) como aceptable. El control de calidad fue aceptable de acuerdo a los resultados de correlación elevado para duplicados de gruesos y pulpas y los valores de patrón estándar que estuvieron ajustados a lo reportado por geología y las gráficas de control.

Martínez (2019) en su trabajo referente a la “Optimización económica en el proceso del análisis químico de minerales de cobre, plomo y zinc por espectroscopía de absorción atómica en la empresa SGS del Perú SAC”, es un trabajo experimental. Obteniendo un resultado con una veracidad, exactitud y confiabilidad para establecer una repetibilidad a las muestras patrones y estableciendo límites de control de las pruebas con una desviación estándar de detección de cobre 0.0091, plomo 0.0010, zinc 0.0046 con ello obteniendo una exactitud de 99.9292% en el cobre, 99.9061% para el plomo y 99.7964% para el zinc; con una desviación estándar de repetibilidad Sr 0.00336 y una repetibilidad R 0.00336 para el cobre, Sr 0.01241, R 1.17252 para el plomo y Sr 0.00725 R 0.51215 para el zinc. Con ello logrando la reducción en el costo de análisis de cobre de \$10.25 a \$9.67, mientras que para el plomo de \$10.45 a \$9.86, para el zinc de \$10.60 a \$9.98 con ello una utilidad neta de \$900, \$915, \$930 respectivamente. Concluyendo que se valida el método y se incrementó en el ataque de muestras de 60 a 220 en una, que es de 160 aumentado la capacidad de respuesta en los resultados de análisis químico.

Ponce (2022) en su trabajo sobre “Optimización en la digestión de muestras para el análisis de cobre por absorción atómica en laboratorio geoquímico Cotabambas - Apurímac 2021” es un trabajo experimental. Consiste en optimizar el análisis de cobre para ello realiza

dos pruebas teniendo muestras de referencias certificada por INACAL para ello empleo el ácido perclórico y temperatura con 0.8 mL de ácido perclórico 190°C y la segunda con 1 mL ácido perclórico a 185°C. Los resultados son de 2.5 horas y 4.5 horas respectivamente. Concluyendo que a mayor temperatura el tiempo empleado de digestión es menor, similar de la muestra estándar.

2.2. Bases Teóricas.

2.2.1. Evaluación de los Intervalos de Muestra Patrón.

Es importante conocer los límites de confianza en los intervalos de mediciones; para ello se llevan a cabo análisis para ver si las muestras estudiadas presentan diferencias significativas entre sí. Además, se necesita saber cuántas características se deben medir para garantizar que la medición tenga el nivel de precisión deseado. En principio, al medir durante más tiempo, se puede obtener una estimación más precisa, pero esto requiere más recursos. El conocimiento de los límites de confianza de tales mediciones permite hacer el uso más rentable del costoso equipo de análisis de imágenes.

La medición de proporciones minerales (análisis modal) ha sido estudiada de cerca y aplicada a la mineralogía óptica convencional. Los métodos de conteo de puntos están bien establecidos para llevar a cabo dichos análisis y estimar los límites de confianza de las mediciones.

El mismo método de cálculo se utiliza para presentar los resultados de los equipos automáticos. Las medidas de liberación son mucho más complejas. Se puede usar una técnica de conteo de puntos para clasificar las partículas como liberadas o bloqueadas, pero el refinamiento de esta clasificación a un rango de clases de bloqueo generalmente está más allá del alcance de las técnicas manuales. Además, una vez que las clases de bloqueo se subdividen por composición mineral y tipo de bloqueo, a menudo hay solo unos pocos miembros dentro de una subclase, incluso cuando se observan miles de partículas.

⁷ Para cumplir con estas premisas, los analistas deben definir los propósitos del análisis y los requisitos que debe cumplir el método. ³ Entonces, en términos generales, primero se deben definir los requisitos y parámetros de desempeño para cada método analítico y propósito de análisis; y segundo, el valor de estos parámetros debe ser estimado y verificado para ver si realmente cumplen con los criterios. Esta es una condición esencial si se van a utilizar los resultados proporcionados.

2.2.2. Método Analítico.

De acuerdo con el MARLAP (2015), un método analítico incluye todos los procesos físicos, químicos y radiométricos realizados en un laboratorio para proporcionar un resultado analítico. Estos procesos, pueden incluir la preparación de muestras, la disolución, la separación química, el montaje para el recuento, el recuento de instrumentación nuclear y los cálculos analíticos (Enger, 2014). Se supone que cada método aborda un analito particular en una matriz específica o, en algunos casos, un grupo de analitos que tienen la misma categoría de emisión de desintegración que se puede identificar a través de medios espectrométricos (p. ej., espectrometría de rayos gamma).

² El primer punto en el proceso de validación para definir el alcance del método es definir el método a utilizar ¿cuantitativo o cualitativo? ² Un método cuantitativo tendrá límites de aceptación más altos para la exactitud y precisión que un método cualitativo, por lo tanto, deben validarse de manera diferente. En segundo lugar, se realiza un plan de validación que incluye el alcance del método, la prueba de validación y los criterios de aceptación.

- ⁸ *i. Método Cuantitativo.* Proporcionan información no solo sobre la composición sino también sobre la concentración de los analitos presentes en la muestra y, en general, suelen requerir técnicas analíticas más complejas para obtener información más precisa y fiable sobre la muestra. Los métodos de análisis semicuantitativos se encuentran entre

los métodos cualitativos y cuantitativos porque asignan muestras a diferentes clases que delimitan rangos específicos después de medir la propiedad correspondiente.

a) El método estándar interno

El método del patrón interno se puede utilizar para cuantificar la cantidad de analito en una muestra. Se calcula un valor de RFF (factor de respuesta relativo) a partir de estándares con una concentración conocida de analito, ecuación 1. El valor de RFF calculado a partir de los estándares se utiliza para calcular la concentración de analitos en la muestra, ecuación 2. Si las muestras en blanco contienen señales del analito, las áreas deben corregirse para el blanco. (Davies, 1970)

$$RFF = \frac{\text{area IS} \times \text{amount analyte}}{\text{amount IS} \times \text{area analyte}} \quad \text{ecuación 1}$$

$$\text{amount analyte} = \frac{\text{amount IS} \times \text{area analyte} \times RFF}{\text{area IS}} \quad \text{ecuación 2}$$

b) El método estándar externo

En el método estándar externo, se analiza una muestra con una cantidad conocida de analitos. Se calcula un factor de respuesta, ecuación 3. Este método asume que hay una respuesta lineal en diferentes concentraciones (Davies, 1970). Luego, el factor de respuesta se usa para calcular la cantidad de analito en una muestra, ecuación 4.

$$\text{response factor} = \frac{\text{peak area}}{\text{sample amount}} \quad \text{ecuación 3}$$

$$\text{amount analyte} = \frac{\text{peak area}}{\text{response factor}} \quad \text{ecuación 4}$$

- ii. Método cualitativo.** Proporcionan información básica sobre la composición de una muestra y realizan reacciones químicas bastante simples para identificar los analitos que contiene.

El análisis cualitativo evalúa posibles superposiciones de picos. Los procedimientos utilizados para corregir la superposición de líneas de los elementos presentes en la muestra son los mismos que para la interferencia de otros analitos o elementos de la matriz. ¹ Realmente no se esperan superposiciones espectrales para los elementos con números atómicos bajos como Si, Mg y P porque las longitudes de onda lineales para estos elementos no están tan juntas como las de los elementos con números atómicos más altos (Willis, Turner, & Pritchard, 2011).

⁵ De las definiciones se puede concluir que se utiliza un método analítico cualitativo para averiguar si una muestra contiene uno o más analitos específicos. ⁵ En estos casos, el resultado del análisis sólo puede ser de tipo binario: presencia/ausencia o SÍ/NO. Como se puede deducir fácilmente, la presencia/ausencia no se considera una medida absoluta relacionada con un nivel de concentración de cero sino con un nivel de concentración específico. Por debajo de este nivel límite, la concentración de analito se considera no significativa. La detección del analito puede requerir un instrumento o los sentidos humanos, pero sea cual sea la forma en que se registra la respuesta, se convierte en un resultado SI/NO (Trujillo, 2006).

2.2.3. Muestras Patrón.

¹ Las muestras patrón permiten determinar los efectos de la espectral interferencia del analito o elementos de la matriz, es necesario que se preparen patrones de interferencia para todos los elementos que interfieren. ¹ Estos estándares de interferencia son muestras en blanco sin concentración detectable de ninguno de los analitos, pero con elementos que interfieren para corregir la interferencia.

La concentración del elemento de interferencia en estos estándares debe ser superior al máximo esperado en el conjunto de muestras desconocidas que se analizarán (Willis, Turner, & Pritchard, 2011). ¹ Sin embargo, no debe ser inferior a 1000-2000 ppm, o las

estadísticas de conteo serán inadecuadas para la determinación precisa de los factores de corrección. Al preparar dichos estándares, se recomienda encarecidamente que se utilicen productos químicos de muy alta pureza como aditivos para garantizar que solo se agregue el elemento de interés al material en blanco (Beckhoff, Kanngießer, Langhoff, Wedell, & Wolff, 2005)

2.2.4. Validación del Resultados de Análisis.

Desde hace varios años, los estudios, directrices y procedimientos de validación de métodos se han centrado principalmente en métodos de análisis cuantitativos. Como resultado, ha crecido una gran bibliografía que define parámetros de desempeño, discute procedimientos y describe estudios teóricos.

² La validación de métodos es el proceso en el que se prueba un método analítico y se demuestra que es aceptable (o inaceptable) para su uso previsto (Harris, 2010). El objetivo de la validación es determinar la calidad, confiabilidad y consistencia de los resultados analíticos.

No se puede realizar un procedimiento de validación si no se tiene en cuenta el nivel de validación requerido. El nivel de validación es el grado de esfuerzo invertido en el proceso de validación, por lo que un alto nivel de validación requiere un mayor esfuerzo. Por otro lado, si el nivel de validación es bajo, la inversión de esfuerzo también será baja. En ambos casos, la calidad de los resultados obtenidos por el método de análisis validado será bastante diferente.

Por lo que establecer el nivel de validación más adecuado es fundamental porque de él depende la definición del proceso y los resultados tras la validación también serán de diferente calidad.

³ Por tanto, la validación del método de análisis proporcionará, según la definición ISO (2005) la “confirmación mediante examen y provisión de pruebas de que se cumplen los

requisitos particulares para un uso previsto específico”. Otra definición dada en el Handbook for the Quality Assurance of Metrological Measurements.¹² Taylor & Opperamann (1986) establece que “la validación de métodos consiste en documentar la calidad de un procedimiento analítico, estableciendo requisitos adecuados para los criterios de desempeño, tales como exactitud, precisión, límite de detección, etc. y midiendo los valores de estos criterios”.

2.2.5. Requisitos para el Proceso de Validación.

³ Aunque los usuarios del método de análisis centrarán el proceso de validación en sus propias necesidades, existen algunas características que todo procedimiento de validación debe tener. El proceso de validación debe cumplir tres requisitos (EURACHEM , 1998):

- i. ***Todo el método debe ser validado.***⁶ Es bastante habitual centrarse en la técnica de detección o la medición instrumental, lo que muchas veces significa que solo se valida esta etapa.³ Sin embargo, los pasos previos de pretratamiento, extracción o preconcentración de la muestra también pertenecen al método de análisis y son de suma importancia. Por lo tanto, todos deben ser validados.
- ii. ***Se debe validar todo el rango de concentraciones.***³ Es difícil cumplir con esta condición porque un método puede funcionar muy bien en un rango de concentración particular pero no en otros.
- iii. ***Se debe validar toda la gama de matrices.***³ Es bien sabido que la matriz puede tener un efecto decisivo en el análisis. Por lo tanto, y en aras de la representatividad, varias matrices deben someterse a la validación del método.³ Además de las condiciones mencionadas anteriormente, también se debe señalar que el método desarrollado, antes de ser validado, debe incluir los distintos tipos de equipos y las ubicaciones donde se ejecutará. Es decir, si el análisis se va a realizar siempre con el mismo equipo y en el mismo laboratorio, no es necesario tener en cuenta otros

equipos y otros laboratorios. Antes de utilizar el equipo, se debe verificar su desempeño con estándares genéricos. Los requisitos analíticos que ha definido el analista se traducen en los criterios de rendimiento del método de análisis.

2.2.6. Tipos de Validación.

Debido a que los métodos de análisis están diseñados para diferentes usos, no todos los procedimientos de validación son iguales.

Para elegir correctamente el nivel de validación más adecuado, se deben considerar los recursos operativos, económicos y materiales o los requisitos que debe cumplir el método. Luego, el analista puede optar por realizar una validación de método interno o una validación entre laboratorios Hund et al (2000). Una alternativa aceptada recientemente es que un tercer laboratorio realice una evaluación de las propiedades reivindicadas.

- i. ⁴⁰ **La validación del Método Interno.** Es el nivel de validación más bajo. El laboratorio que incorpora un nuevo método de análisis que ha sido desarrollado interna o externamente comprueba la calidad tanto del método como de los resultados. La validación interna de métodos se lleva a cabo principalmente en tres casos: para evaluar nuevos métodos desarrollados internamente, para evaluar métodos transferidos de otros laboratorios y, por ejemplo, para estimar la precisión a largo plazo. ³¹ control de calidad interno de rutina también se considera como validación de método interno. Los principales tipos de validación de métodos internos se describen brevemente a continuación.
 - a. *Proceso completo de validación.* Se lleva a cabo cuando el laboratorio desarrolla un nuevo método y debe usarse en el control de rutina, se deben considerar los parámetros de rendimiento más adecuados.
 - b. *Validación prospectiva.* Es un proceso iterativo, donde desarrolla y valida método, si el método es lo suficientemente selectivo, si la sensibilidad es

tolerable o si la matriz no interfiere en exceso, si los resultados son favorables, entonces se determinan los parámetros de calidad posteriores.

c. *Método Transferido*. Transferir métodos analíticos de un laboratorio a otro es una situación bastante común. Debido a que el método transferido debe validarse por completo en el laboratorio de origen, el laboratorio receptor no necesita someterse a otro proceso de validación completo.

d. *Validación Retrospectiva*. Se realiza sobre métodos validados que ya se están utilizando. Puede ser necesario examinar los resultados acumulados para evaluar si el método sigue funcionando correctamente.

ii. ***La validación correcta del método de notificación***. Después del procedimiento de validación, todas las acciones realizadas deben ser documentadas de forma clara y ordenada. De la misma forma, los valores de los criterios de desempeño deben ser documentados para que cualquier cambio o variación debido a diferentes condiciones de laboratorio pueda ser fácilmente evitado. Como es habitual en estos casos, la ISO tiene una directriz que describe cómo se deben establecer los estándares. Los documentos escritos también deben revisarse: todas las copias deben estar actualizadas y cualquier copia no controlada debe retirarse.

2.2.7. Importancia de la Validación Analítica.

Eurachem (1998) en su guía también describe la importancia de que el rendimiento analítico y el problema analítico sean adecuados. También describe la importancia de la validación de métodos, e indica cuándo, cómo y quién debe realizar la validación, entre otras declaraciones igualmente relevantes. La idoneidad para el propósito también implica criterios de practicabilidad e idoneidad. Thomsomp, et al (2002), señala que implica evaluar

las limitaciones operativas y de tiempo, así como otros parámetros como la reutilización o las posibilidades de automatización.

La optimización de las condiciones de medición del calibrador, las líneas analíticas, el cristal dispersivo, las condiciones operativas como la altura del pulso, el ángulo del pico, el tubo de rayos X y el fondo han demostrado introducir errores adicionales en el análisis cuantitativo (Potts, 2013). ¹ Cuando se desarrolla un nuevo método analítico, se hace para minimizar la posibilidad de errores que puedan conducir a resultados inexactos.

Los errores forman parte de casi todos los aspectos del análisis, desde el muestreo y la preparación de muestras hasta los resultados. Son una parte inevitable del desarrollo del método, pero pueden minimizarse. ¹ Están clasificados en errores brutos, aleatorios o sistemáticos. Los errores graves son de tal naturaleza que debe abandonarse todo el análisis. ¹ Cuando se realizan múltiples análisis en una muestra y se produce un error sistemático, todos los resultados individuales estarán sesgados y arrojarán valores que son más altos o más bajos que el verdadero valor analítico, lo que tiene una influencia directa en la precisión de los resultados (Miller & Miller, 2018).

Los errores influyen efectivamente en la precisión de los resultados debido al amplio rango en el que aparecen los resultados. Por lo tanto, es importante identificarlos y cuantificarlos, ya que contribuyen a una gran incertidumbre en los resultados analíticos. La incertidumbre de la medición, así como la precisión, es una combinación de efectos aleatorios y sistemáticos.

Un buen procedimiento de validación asegurará una buena capacidad predictiva del método en cuanto a los resultados obtenidos. ¹ Prichard & Barwick (2007) informaron que la validación del método para el análisis de óxidos es para determinar si el método es adecuado para su propósito de análisis. Con base en las mejores prácticas internacionales, la validación de métodos es un requisito en los laboratorios analíticos para demostrar su calificación y

competencia. ISO/IEC (2005) enfatiza que: Los laboratorios deben validar los métodos estándar y los métodos internos, de manera que la ampliación y la modificación confirmen que el método es apto para el uso previsto.

Por lo tanto, el objetivo principal de validar un método analítico es garantizar y proporcionar evidencia para probar que el método analítico elegido puede producir resultados correctos y confiables de conformidad con los estándares y especificaciones establecidos por el laboratorio de pruebas (Prichard & Barwick, 2007). ¹ En el proceso de validación del método, se utilizan varios métodos estadísticos para validar parámetros relevantes para probar la confiabilidad y eficiencia del método de prueba. ¹⁹ Los parámetros validados incluyen los siguientes: Linealidad, Determinación del Límite de Detección (LDD) y Límite de Cuantificación (LDC), Precisión (robustez/robustez), Especificidad y Precisión.

2.2.8. Parámetros de confiabilidad del método.

³ Una de las etapas de la validación de métodos es estimar y evaluar los valores de los parámetros de calidad. En términos generales, los criterios de rendimiento se pueden dividir en estas dos categorías (confiabilidad y complementos) según manifiesta Boqué et al, (2002). ³ Los parámetros básicos generalmente se refieren a la confiabilidad del método y comúnmente se derivan con procedimientos estadísticos. Algunos ejemplos son veracidad, precisión, selectividad, sensibilidad, límite de detección y cuantificación. Criterios como el coste, la facilidad de uso, la rapidez, etc. se consideran complementos de los mismos.

⁶ Massart et al. (1997) afirman que hay *dos tipos de criterios de rendimiento: primarios y secundarios*. La precisión, el sesgo, la exactitud, la veracidad y el límite de detección pertenecen al primer grupo, mientras que los otros parámetros que pueden influir en estos criterios primarios pertenecen al segundo (por ejemplo, la linealidad, el rango de linealidad, el límite de cuantificación, la selectividad y la sensibilidad o robustez, etc.)

- i. **Linealidad del instrumento**, es una medida de la correlación entre la respuesta del analito y la concentración del analito. En un método lineal, la respuesta y la concentración del analito deben ser proporcionales (Huber, 2007). Como medida de la linealidad, se informa con frecuencia el cuadrado del coeficiente de correlación, r^2 . Este valor debe estar muy cerca de 1 para representar un ajuste lineal (Harris, 2010). Las muestras reales solo pueden cuantificarse en el área de linealidad del método (Huber, 2007). La curva de calibración debe contener al menos 5-6 valores/puntos. La regresión lineal se realiza en la curva para obtener una ecuación de regresión. La ecuación debe tener un intercepto en y no significativamente diferente de cero (Huber, 2009). El lugar donde se redondea la curva está fuera del rango lineal. Otro criterio para la linealidad es que la intersección con el eje y de la curva de calibración (después de restar la respuesta del blanco de cada estándar) debe ser muy cercana a 0 (Harris, 2010)
- ii. **Gráficos de calibración**. Casi todos los análisis implican el uso de gráficos de calibración. Estos gráficos son la respuesta del sistema analítico frente a la concentración de una serie de patrones de composición analítica conocida. Estos gráficos con la ayuda de la función de análisis de regresión se utilizan para determinar y evaluar los parámetros de calibración. La función de análisis de regresión se utiliza principalmente para validar parámetros como el rango analítico, los valores de límite de detección (LOD) y límite de cuantificación (LOQ), y regresión lineal.
- iii. **Regresión Lineal**, que permite predecir los valores de una variable dependiente (Y) cuando se conoce una variable independiente (X). El modelo determina el tipo de relación entre X e Y. Los valores experimentales rara vez se ajustan al modelo matemático, y existen diferencias entre los valores observados y predichos proporcionados por el modelo, que se denominan residuales. El modelo de regresión más simple es el lineal en el que la relación entre X (conocido con error) e Y (conocido

sin error) es una línea recta, $Y = bX + a$, donde a es el intercepto en y y b es la pendiente de la línea. ¹ (Eurachem, 2014). La relación entre la respuesta del instrumento y las concentraciones conocidas de un analito (estándares), que se utiliza como curva de calibración, puede explicarse mediante un modelo de regresión similar.

³⁴
 iv. **Linealidad de la Curva**, se expresa a través del coeficiente de correlación, R^2 . Algunos autores consideran que un coeficiente de correlación cercano a la unidad ($R^2 = 1$) es evidencia suficiente para concluir que la curva de calibración es lineal (Eurachem, 2014). ¹ Una relación curva clara entre la concentración y la respuesta también puede tener un valor de r^2 cercano a uno. Un modelo de regresión lineal entre los puntos estándar calculados y los nominales utilizados para evaluar la calidad del ajuste debe tener una pendiente unitaria y un intercepto cero. ¹ En el caso del método de calibración lineal, la pendiente debe ser estadísticamente diferente de 0, el intercepto no debe ser estadísticamente diferente de 0 y el coeficiente de regresión no debe ser estadísticamente diferente de 1. ¹ En caso de tener un intercepto significativo distinto de cero, se debe demostrar la exactitud del método (Eurachem, 2014).

v. **Límite de detección y cuantificación** El límite de detección (LDD) es la cantidad más baja de analito que da una señal que es estadísticamente diferente del ruido de fondo. Por lo general, en la espectroscopia de masas, el límite de detección es donde la señal es tres veces el ruido de fondo ($S/N=3$). A este nivel, el analito no se puede cuantificar; se limita al análisis cualitativo. ² Para poder informar sobre la cantidad de analito en una muestra, la relación señal/ruido de fondo debe ser de al menos 10 (Huber, 2007). Esta relación mínima señal/ruido de fondo se denomina límite de detección (Hoffmann & Stroobant, 2007).

¹ En la validación, es vital indicar el nivel en el que la detección no es confiable. El límite de detección instrumental (LDI) es la concentración a la que el instrumento puede

detectar con cierta fiabilidad, mientras que el límite de cuantificación es la concentración que puede expresarse cuantitativamente con cierta fiabilidad. El límite de detección (LDD) representa la cantidad más baja de un analito en una muestra que puede detectarse mediante un método analítico. Es la señal que es mayor que la fluctuación estadística del ruido de fondo (Potts, 2013). También se puede definir como la medida más pequeña que se puede analizar con confianza (basado en un nivel de confianza del 99,9 %).

¹ LDD solo se vuelve importante para concentraciones muy bajas, principalmente ppm. El LDD no se consideró satisfactorio para el análisis cuantitativo y por esta razón se inventó el límite de cuantificación (LDC). Esto es para garantizar que se diseñe una confianza adicional para estimar el límite del análisis cuantitativo. ¹ El límite de cuantificación (LDC) se refiere a la concentración más baja de analito que se puede determinar con una precisión y exactitud aceptables. La señal del analito al nivel LDC debe ser al menos 10 veces la señal de la muestra en blanco, y la exactitud y precisión dentro del 20 % de las concentraciones nominales (Potts, 2013).

La pendiente de la curva de calibración se puede utilizar para estimar el límite de detección del analito. Si la curva de calibración es lineal, "a" es constante y la estimación de LDD es fácil de calcular. ¹ Se supone que un método analítico validado debe tener una pendiente constante durante todo el análisis de la muestra. La variación en la pendiente puede deberse a errores de laboratorio durante la preparación de muestras y variaciones del instrumento, como cambios en las calibraciones. Si bien no existe un criterio en las guías internacionales para reportar la pendiente, el monitoreo de la pendiente puede brindar información valiosa respecto a la calidad del análisis de la muestra.

vi. Rango, es el intervalo durante el cual se puede esperar una exactitud y precisión aceptables y se extiende desde el LDC hasta el estándar de calibración más alto del analito. El rango de trabajo analítico normalmente se expresa en las mismas unidades que los resultados de la prueba obtenidos por el método analítico (Eurachem, 2014).

vii. Precisión, una medida de la concordancia de los resultados de las pruebas de analitos con el valor real de las muestras analizadas. En otras palabras, una medida de qué tan bien los resultados de la prueba del método concuerdan con el valor real de las muestras que se analizaron (Huber, 2007). Las muestras deben prepararse de la misma manera que las muestras desconocidas y utilizando el mismo equipo de laboratorio. Se deben hacer al menos tres paralelos. La recuperación esperada depende de la matriz de la muestra, el procedimiento de procesamiento de la muestra y la concentración del analito. Cuanto menor sea la concentración de analito, se espera un mayor intervalo alrededor del 100% de recuperación (Huber, 2007).

La precisión generalmente se expresa como una desviación estándar y dice algo sobre qué tan bien concuerdan las mediciones repetidas entre sí (Harris, 2010). Las diferentes formas de demostrar la precisión incluyen la precisión del instrumento, la repetibilidad, la precisión intermedia y la precisión entre laboratorios.

a. Reproducibilidad.

La **precisión del instrumento** (también llamada precisión de inyección) es la reproducibilidad que se obtiene cuando una muestra se inyecta de 5 a 10 veces en el instrumento (Harris, 2010). Es una medida de la reproducibilidad cuando el mismo método se repite varias veces

La **precisión entre laboratorios**, es una medida reproducibilidad de la variación entre diferentes laboratorios y diferentes personas (Harris, 2010).

b. Repetibilidad.

² La repetibilidad se puede dividir en dos categorías: dentro de la repetibilidad del ensayo y entre la repetibilidad del ensayo.

Dentro del ensayo, la repetibilidad es la reproducibilidad medida cuando de tres a seis paralelos de una muestra de matriz de muestra y una concentración conocida de analito es analizada en un día por la misma persona y el mismo instrumento y equipo de laboratorio. Esta prueba da información sobre la reproducibilidad del método bajo las mismas condiciones de operación en un día.

Los **errores** durante la preparación de la muestra deben minimizarse utilizando un analista experimentado para la preparación de la muestra.

La repetibilidad entre ensayos es la reproducibilidad medida cuando la misma persona y el mismo instrumento y equipo de laboratorio analizan seis paralelos de una muestra durante seis días.

² **El ensayo intermedio** nos dice qué tan reproducible es el método día a día bajo las mismas condiciones de operación.

La repetibilidad es una interpretación de la variación para anticipar cuándo un analista realiza un método en réplica en un equipo determinado durante un breve período de tiempo. Este tipo de precisión se puede usar en un solo laboratorio y se denomina precisión intermedia (a veces también llamada robustez)

La **precisión intermedia** (también conocida como **robustez**) es la variación observada entre diferentes personas, instrumentos y días en un mismo laboratorio.

¹ Una buena práctica de validación implica el uso de materiales de prueba "reales" típicos, preferiblemente no materiales de referencia, que pueden ser típicamente

³ homogéneos. Un estudio de robustez evalúa la capacidad de un método para no verse

afectado por pequeñas variaciones en los parámetros del método. ¹ Implica introducir deliberadamente pequeños cambios en el método y examinar las consecuencias.

viii. Exactitud (veracidad). ¹ Los estudios de la precisión de un método analítico son criterios clave de validación, es una parte crítica de la incertidumbre de la medición. La precisión de un método analítico es la medida en que los resultados de la prueba generados por el método y el valor real concuerdan. La validación de métodos evalúa la precisión de los resultados mediante la estimación de los efectos de errores sistemáticos y aleatorios en los resultados. La *veracidad* afirma la cercanía entre el conjunto medio de resultados y el valor verdadero. La *estimación del sesgo* se usa para expresar la veracidad, usando los resultados de la desviación estándar y media de un método y comparándolos con valores conocidos de material de referencia certificado. ¹ La precisión se evalúa mediante la prueba t pareada (Eurachem, 2014). La prueba t tiene como objetivo determinar estadísticamente si existe una diferencia significativa entre el resultado analítico promedio (\bar{x}) y el valor real (μ) del analito en la muestra. Un alto nivel de veracidad es equivalente a la falta de sesgo en el método.

2.2.9. Control de Calidad.

Una vez que el método está en uso normal, se debe ejecutar un programa de control de calidad. Los gráficos de control Grant & Leavenworth (1988) son una herramienta muy útil para este propósito.

Por otro lado, los ensayos interlaboratorios proporcionan el nivel de validación más alto porque varios laboratorios evalúan una propiedad de una muestra, generalmente la concentración de uno o más analitos. Dependiendo del objetivo, se puede utilizar cualquiera de los tres tipos principales de prueba. Los estudios de rendimiento de métodos o de colaboración se realizan sobre métodos analíticos que se utilizarán ampliamente y que deben proporcionar resultados de alta calidad. En estos casos, varios laboratorios participan en la

validación del método analítico. Los laboratorios participantes han sido inspeccionados, se sabe que funcionan bien y se supone que sus resultados son altamente confiables. Siguen el mismo procedimiento analítico, que se describe detalladamente, y analizan las mismas muestras para establecer los criterios de actuación. Una vez revisados todos los resultados, se calculan los valores finales de los parámetros de calidad definidos.

Para realizar un ensayo colaborativo, el informe técnico de Horwitz (1995) es un buen punto de partida porque define todos los términos necesarios, especifica el número óptimo de laboratorios participantes y muestras analizadas, y describe cómo se debe realizar el estudio y cómo se deben obtener los datos. tratarse si se va a validar el método.

Un estudio de competencia de laboratorio prueba el desempeño del propio laboratorio. ⁷ Aunque no siempre es posible, es recomendable analizar un material, cuya verdadera concentración se conoce, utilizando el método de análisis que cada laboratorio considere más adecuado para el problema planteado. Cuando se comparan los resultados, se pueden inferir conclusiones apropiadas sobre el desempeño individual de cada laboratorio. ISO/EC (1997) informa sobre un procedimiento para realizar pruebas de competencia.

El último objetivo al realizar un ensayo interlaboratorio es certificar un material. El grupo de laboratorios participantes ha sido han demostrado ser buenos y fiables, por lo que analizan un material que contiene uno o más analitos utilizando varios métodos de análisis para determinar el valor o valores de concentración más probables con la mínima incertidumbre. Aunque estos estudios no son los más utilizados, existe una guía ISO que describe el protocolo adecuado. ISO (1989)

Los ensayos entre laboratorios no son fáciles, cualquiera que sea su propósito. Los estudios colaborativos necesitan encontrar suficientes laboratorios que hayan demostrado un buen desempeño. La inversión económica también es importante para poder enviar muestras y materiales. Y las muestras en sí mismas pueden ser problemáticas: a pesar de tener la

composición ideal, a menudo no son estables. Y, por último, los ensayos consumen mucho tiempo para el laboratorio organizador.

Debido a estos inconvenientes en los ensayos entre laboratorios, la alternativa de un tercer laboratorio para probar el rendimiento del método es interesante. Para ser más precisos, el laboratorio que verifica los parámetros de calidad del método bajo examen pertenece a una institución o tiene competencia para evaluar la calidad de otros laboratorios.

Esta opción consiste en proporcionar al laboratorio examinador los parámetros de calidad reclamados por el desarrollador del método. Luego, el laboratorio examinador debe verificar si los valores proporcionados son correctos o si, por el contrario, deben ser estimados nuevamente. El mejor ejemplo de esto en funcionamiento es el programa Peer Verified Methods AOAC (2002) de la AOAC International. ⁵ La Asociación Internacional de Análisis de Semillas (ISTA) también proporciona un programa llamado Performance Validated Method, que tiene características similares.

2.3. Definiciones conceptuales.

- i. **Analito**, es una especie química de naturaleza orgánica, inorgánica o bioquímica, que puede ser identificado y cuantificado, este puede ser un elemento, compuesto o ion.
- ii. **Intervalos de muestra**, son proporcionados por los límites de confianza que se presentan en las mediciones analíticas de las muestras estudiadas con un rango de significancia mayor a 6 réplicas, dichos resultados se acercan a los valores reales de los análisis partiendo de la estimación derivada de la estadística aplicada a la muestra.
- iii. ⁸ **Límite de cuantificación (LDC)**, es la cantidad más baja del analito en la muestra que se puede determinar cuantitativamente con una precisión definida en las condiciones experimentales establecidas. ⁴ Es un parámetro de ensayos cuantitativos para niveles bajos de compuestos en matrices de muestra y se utiliza particularmente

para la determinación de impurezas y/o productos de degradación o niveles bajos de componente activo en un producto (Enger, 2014).

- iv. ⁴ **Límite de detección (LDD)**, es la cantidad más baja de un analito en una muestra que puede detectarse, pero no necesariamente cuantificarse como un valor exacto. Puede determinarse mediante el análisis de muestras con concentraciones conocidas de analito y estableciendo el nivel mínimo (estándar de calibración más bajo) en el que el analito puede detectarse de forma fiable. El estándar de calibración más bajo que produce una respuesta máxima correspondiente al analito debe medirse n veces (normalmente 6-10). ⁴ La respuesta promedio (X) y la desviación estándar (SD) calculadas. El LOD es $X + (3 \times SD)$ (Enger, 2014).
- v. ⁴ **Linealidad**, es la capacidad del procedimiento analítico para producir resultados de prueba que son proporcionales a la concentración (cantidad) de analito en muestras dentro de un rango de concentración dado, ya sea directamente o por medio de una transformación matemática bien definida. La linealidad debe determinarse utilizando un mínimo de seis estándares cuya concentración abarque entre el 80 y el 120 % del rango de concentración esperado (Horwitz, 1995).
- vi. **Método analítico**, es el proceso físicos, químicos y radiométricos realizados en un laboratorio para obtener resultado cuantitativos o cualitativos, cada método aborda un analito particular en una matriz específica.
- vii. ⁵ **Método cualitativo**, permite averiguar si una muestra contiene uno o más analitos específicos. En estos casos, el resultado del análisis sólo puede ser de tipo binario: presencia/ausencia o SÍ/NO
- viii. **Métodos cuantitativos**, permiten cuantificar uno o más analitos en una muestra mediante el uso de curvas de calibración que transforman la respuesta instrumental en el mensurando, a menudo expresado como la concentración del analito.

- ix. **Muestra**, parte representativa de un todo tomadas en un determinado espacio y tiempo, las cuales contienen alícuotas de interés analítico.
- x. **Precisión**, se define como la dispersión o variación entre los resultados del análisis múltiple de una muestra homogénea. Por lo general, se expresa como la desviación estándar o la desviación estándar relativa (Potts, 2013).
- xi. **Rango**, deriva de los estudios de linealidad, es el intervalo entre la concentración superior e inferior (cantidades) de analito en la muestra para el cual se ha demostrado que el método analítico tiene niveles adecuados de precisión, exactitud y linealidad (Huber, 2009).
- xii. **Validación de métodos**, es el proceso en el que se prueba un método analítico y se demuestra que es aceptable (o inaceptable) para su uso previsto. El objetivo de la validación es determinar la calidad, confiabilidad y consistencia de los resultados analíticos (Harris, 2010).

2.4. Hipótesis de la Investigación.

2.4.1. Hipótesis General.

La evaluación de los intervalos de la muestra patrón validará los resultados de análisis de minerales polimetálicos.

2.4.2. Hipótesis Específicos.

- i. Los intervalos de la muestra patrón favorecerá al rendimiento primario de los resultados de validación para análisis de minerales polimetálicos.
- ii. Los intervalos de la muestra patrón favorecerá al rendimiento secundario de los resultados de validación para análisis de minerales polimetálicos.
- iii. Los intervalos de la muestra patrón favorecerá al control de calidad de los resultados de los análisis para minerales polimetálicos.

2.5. Operacionalización de variables e indicadores.

“Evaluación de los intervalos de muestra patrón para validar los resultados de análisis de minerales polimetálicos”

Tabla 1.
Operacionalización de las variables e indicadores

<i>Variable</i>	<i>Concepto</i>	<i>Dimensiones</i>	<i>Indicador</i>
<i>X: Intervalos de muestra patrón.</i>	“Ejecuta la evaluación cuantitativa o cualitativa de los intervalos graficados en los límites de confianza que se atribuye en los resultados de los análisis de las muestras, los cuales también son respaldados por el control de calidad”	Método analítico Muestras Variación de intervalos	1. Cuantitativo 2. Digestión química 3. Analito 4. Blanco matriz 5. Replicas 6. Estándar de muestras 7. Error estándar 8. Variación de muestra 9. Intervalos de confianza 10. Incertidumbre
<i>Y: Validación de resultados analíticos</i>	“Es el proceso en el que se prueba un método analítico y se demuestra que es aceptable (o inaceptable) para su uso previsto”	Rendimiento primario Rendimiento secundario Control de calidad	1. Precisión 2. Exactitud 3. Límite de detección (LOD) 4. Límite de detección instrumental (LDI) 5. Límite de cuantificación (LDQ) 6. Rango 7. Linealidad 8. Validación del analito 9. Control intra e inter laboratorio 10. Calibración

CAPITULO III

METODOLOGIA

3.1. Diseño Metodológico.

3.1.1. Tipo de Investigación.

En el estudio realizado respecto a “Evaluación de la muestra patrón para validar los resultados de análisis de minerales polimetálicos” es un tipo de investigación aplicada ya que se trata de mejorar los resultados de las muestras patrón (Carrasco, 2010).

3.1.2. Nivel de Investigación.

La investigación tiene un nivel explicativo ya que se enfatizará en aclarar en qué medida los intervalos de la muestra patrón permite validar los resultados de análisis de minerales polimetálicos (Bernal, 2010).

3.1.3. Diseño de la Investigación.

El presente trabajo tiene un diseño no experimental longitudinal ya que la información obtenida será en el tiempo de los análisis realizados (Palella & Martins, 2012).

3.1.4. Enfoque de la Investigación.

En la investigación a realizar por su naturaleza tiene un enfoque Cuantitativa (Hernandez, Fernandez, & Batista, 2014) ya que se trabajará con datos numéricos irracionales.

3.2. Población y Muestra.

3.2.1. Población.

De tipo finita, se empleará 63 lecturas de muestras patrón para la determinación de analitos de Cu, Pb y Zn

3.2.2. Muestra.

Muestra no probabilística, la conforma 54 lecturas de muestras patrón registradas en los análisis de muestras para minerales polimetálicos.

26

3.3. Técnicas e Instrumentos de Recolección de Datos.

3.3.1. Técnicas a Emplear.

- *Documental*; refiere a la información científica antecesora al estudio en desarrollo para la presente tesis, considerando las dimensiones e indicadores propuestos, con una valoración no mayor a 5 años antigüedad.
- *Observación directa*; se empleará los informes y/o reportes del laboratorio analítico de las muestras de minerales, así como la valoración de intervalos de las muestras patrones según el analito de preferencia.
- *Técnicas cuantitativas*, el software a utilizar será de uso cuantitativo, para determinar los valores de confianza en los análisis de las muestras de minerales y patrones analíticos.

3.3.2. Descripción de los Instrumentos.

Los instrumentos a utilizar constan de:

- Formatos de ficha de consolidación de datos por semana de trabajo.
- Reporte de análisis de muestra de mineral
- Ficha técnica de muestra patrón
- Ficha técnica de analitos.

3.4. Técnicas para el Procesamiento de la Información.

La información será procesada mediante el análisis descriptivo estadístico empleando el SPSS, así mismo se optará por el diseño matemático lineal, para determinar la confianza de los valores para los resultados de las muestras de análisis químicos de minerales, y la ingesta de datos informativos de la muestra patrón y analitos utilizados.

3.5. Matriz de Consistencia.

Tabla 2.
Matriz de consistencia.

	Problema	Objetivo	Hipótesis	Variable	Dimensión	Metodología de Investigación
Generales	<p>¿En qué medida la evaluación de los intervalos de muestra patrón validará los resultados de análisis de minerales polimetálicos?</p>	<p>Evaluar en qué medida los intervalos de la muestra patrón validará los resultados de análisis de minerales polimetálicos.</p>	<p>La evaluación de los intervalos de la muestra patrón validará los resultados de análisis de minerales polimetálicos.</p>	<p>“X”</p>	<p>Método de analítico</p>	<p>Tipo: aplicada.</p>
	<p>i. ¿En qué medida la evaluación de los intervalos la muestra patrón favorece al rendimiento primario de los resultados de validación para análisis de minerales polimetálicos?</p>	<p>i. Explicar en qué medida los intervalos de la muestra patrón favorece al rendimiento primario de los resultados de validación para análisis de minerales polimetálicos.</p>	<p>i. Los intervalos de la muestra patrón favorecerá al rendimiento primario de los resultados de validación para análisis de minerales polimetálicos.</p>	<p>Intervalos de muestra patrón</p>	<p>Muestras</p>	<p>Nivel: Explicativo.</p> <p>Diseño: no experimental.</p> <p>Enfoque: cuantitativo.</p>
	<p>ii. ¿En qué medida la evaluación de los intervalos la muestra patrón favorece al rendimiento secundario de los resultados de validación para análisis de minerales polimetálicos?</p>	<p>ii. Explicar en qué medida los intervalos de la muestra patrón favorece al rendimiento secundario de los resultados de validación para análisis de minerales polimetálicos.</p>	<p>ii. Los intervalos de la muestra patrón favorecerá al rendimiento secundario de los resultados de validación para análisis de minerales polimetálicos.</p>	<p>“Y”</p>	<p>Variación de intervalos</p>	<p>Población y muestra: Población = informes de laboratorio Muestra = 30 informes</p>
Específico	<p>iii. ¿En qué medida la evaluación de los intervalos la muestra patrón favorece al control de calidad de los resultados de análisis para minerales polimetálicos?</p>	<p>iii. Explicar en qué medida los intervalos de la muestra patrón favorece al control de calidad de los resultados de análisis para minerales polimetálicos.</p>	<p>iii. Los intervalos de la muestra patrón favorecerá al control de calidad de los resultados de análisis para minerales polimetálicos.</p>	<p>Validación del resultado del análisis</p>	<p>Rendimiento secundario</p> <p>Control de calidad</p>	<p>Técnica Recolección Datos: Documental (antecedentes y fuentes teóricas)</p> <p>Observación directa: informes.</p> <p>Técnicas cuantitativas: resultantes de confiabilidad de intervalos.</p> <p>Procesamiento Información: SPSS (software estadístico) y programa Excel.</p>

CAPITULO IV

RESULTADOS

4.1. Evaluación de Intervalos de muestra patrón.

La evaluación de los resultados de los intervalos de muestra patrón (variable X) dispuesto por analito seleccionado abarca el método, la muestra y el control de calidad, para dicha explicación de incidencia en la validación de resultados de los análisis de minerales polimetálicos, se tomaron los datos de los informes de laboratorio de las muestras patrón y concentración de analito.

4.1.1. Método Analítico.

El método utilizado por los laboratorios SGS son de tipo cuantitativo considerando absorción atómica y volumetría, para la determinación e identificación de las proporciones de los analitos en los minerales de alta y de baja pureza o concentrados. Para el caso de estudio tomaremos cobre, plomo y zinc, cómo minerales polimetálicos.

*Tabla 3.
Métodos cuantitativos por SGS*

<i>Metal común</i>	<i>Multiácido (4 ácidos)</i>	<i>Fusión de peróxido de sodio</i>	<i>Métodos individuales</i>
<i>Cu</i>	AAS42S, ICP42S, AAS43B	ICP90A, ICP90B	CON13V
<i>Pb</i>	AAS42S, ICP42S, AAS43B	ICP90A	CON07V
<i>Zn</i>	AAS42S, ICP42S, AAS43B	ICP90A	CON12V

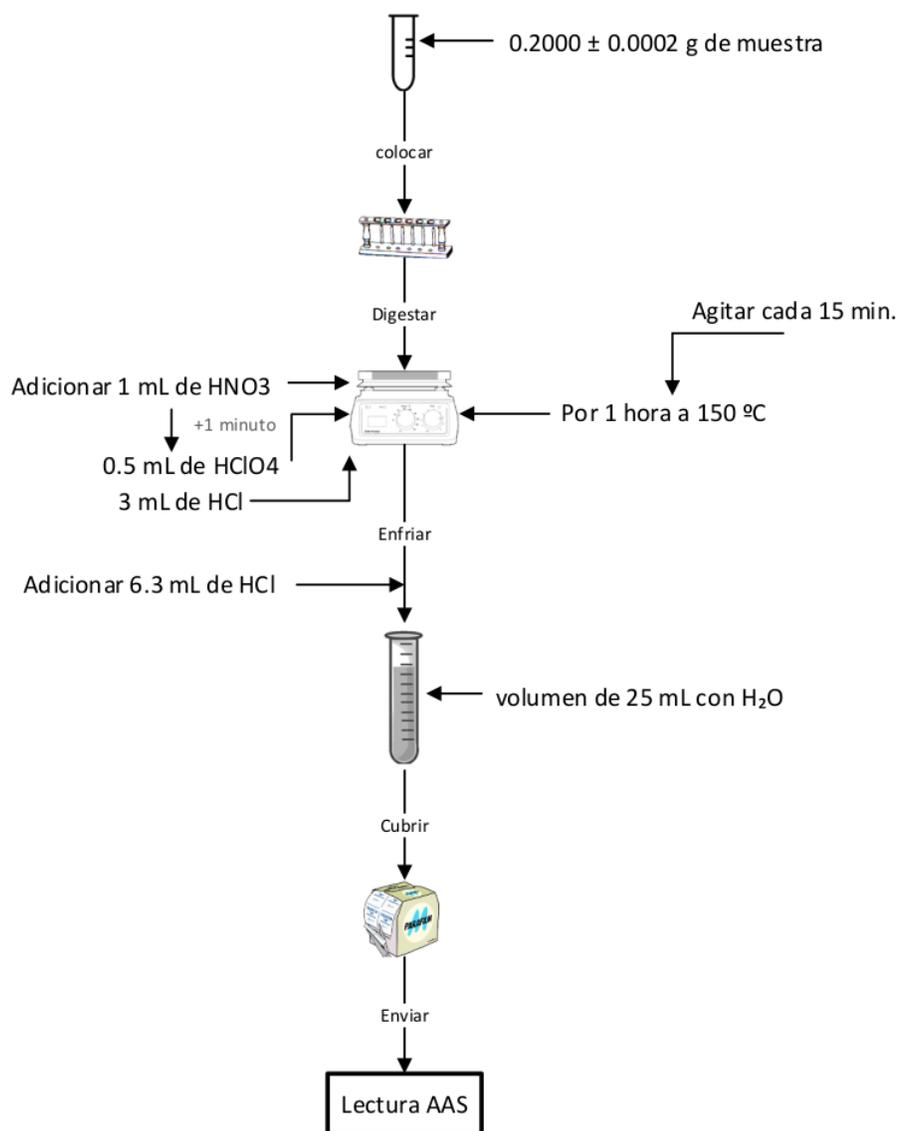
Nota: (SGS , 2023)

i. Digestión química de muestras.

Además de contar con procedimientos estandarizados y de validación internacional SGS, cuenta con procedimientos para la digestión de ácidos de acuerdo al tipo de muestra y analito a cuantificar, así mismo el método convencional de SGS emplea 4 ácidos (HNO₃, HCL, HClO₄ y HF), sin embargo, dicho procedimiento se puede reducir

a tres ácidos y a una menor cantidad de consumo de reactivos, como se muestra en la siguiente figura.

Figura 1:
Procedimiento de digestión química (SGS)



Nota: Basado en la metodología analítica de SGS (2022)

ii. Analito.

Se empleo 3 analitos como referencia para el cálculo de patrones empresa, resultados obtenidos mediante lecturas de muestras patrón y controles estándar dentro del laboratorio.

*Tabla 4.
Cantidad de lecturas basadas en los analitos detectados.*

<i>Analito</i>	<i># Muestras</i>	Σ <i>lecturas</i>	Certificación Referencia
<i>Cu</i>	9	60	OREAS 994
<i>Pb</i>	4	63	OREAS 353
<i>Zn</i>	3	63	OREAS 353
<i>Total</i>	16	Prom. = 62	

Nota: Basado en los reportes del laboratorio SGS

Se obtuvo un promedio de 62 lecturas por cada analito, con una cantidad de muestras de patrón de 9 para cobre y 4 para plomo y 3 para zinc. Del mismo modo en la tabla anterior indica la certificación de referencia internacional OREAS 994 y 353 para calcular la concentración del analito presente en muestra.

4.1.2. Muestras.

Las muestras incluyen el blanco matriz y estándar control, a continuación, tenemos el detallado cuantitativo de las muestras por corrida a nivel empresa, estándar nacional e internacional.

i. Blancos matrices

Dentro de la selección de muestras a emplear, se realizaron 3 réplicas para cada blanco (de calibración y de proceso). la misma cantidad se reprodujo para la estandarización de cada analito (Cu, Pb y Zn) en las lecturas de calibración. Así mismo la cantidad de muestras a procesar fue de 10 por analista, las cuales fueron las mismas, dividida en tres partes para cada replica.

Tabla 5.
Réplicas de blancos por muestra.

# Muestra	A - 1	A - 2	A - 3	# Replicas
# De calibración	10	10	10	3
# De proceso	10	10	10	3

Nota: Basado en los reportes del laboratorio SGS

ii. **Estándar de muestras**

El control de muestra por corrida o lectura de analito, abarca la cantidad de lecturas basados en las muestras patrón y de concentrados que llegan para su cuantificación analítica, para la investigación se emplearon 9 muestras para la medición de patrón de ajuste, 3 para estándar de empresa y 3 para el estándar internacional, desde luego estas cantidades se distribuye por analito a determinar, haciendo un total de 16 muestras para la validación de los análisis de minerales.

Tabla 6.
Número de muestras por lectura de analitos.

Analito	# Muestras	# Lecturas	# Analistas
<i>Estándar de ajuste</i>			
Cu	7	14	3
Pb	1	15	3
Zn	1	15	3
<i>Estándar empresa</i>			
Cu	1	4	3
Pb	1	4	3
Zn	1	4	3
<i>Estándar internacional</i>			
Cu	1	2	3
Pb	1	2	3
Zn	1	2	3
Total	16		

Nota: Basado en los reportes del laboratorio SGS

4.1.3. Variación de Intervalos.

En la variación de los intervalos patrón se consideró calcular los valores del Error estándar, variación de la muestra, Intervalos de confianza e Incertidumbre, estos valores se hallaron mediante el registro (tabla 7) de concentraciones de los elementos solicitados (Cu, Pb y Zn)

Tabla 7.
Concentraciones de Cu por patrón

<i>Patrón empresa</i>	<i>A-1</i>	<i>A-2</i>	<i>A-3</i>	<i>Promedio</i>
<i>PT_CU45</i>	34.65	34.26	34.71	34.54
<i>PT_CU45</i>	34.58	34.56	34.68	34.61
<i>PT_CU45</i>	34.48	34.42	34.69	34.53
<i>PT_CU45</i>	34.66	34.52	34.7	34.63
<i>Patrón de ajuste</i>				
<i>PT_MV2201046.0006</i>	26.40	26.45	26.46	26.44
<i>PT_MV2201046.0006</i>	26.45	26.41	26.45	26.44
<i>PT_MV2201046.0020</i>	26.41	26.44	26.45	26.43
<i>PT_MV2201046.0020</i>	26.39	26.3	26.43	26.37
<i>PT_MV2201046.0040</i>	26.44	26.45	26.47	26.45
<i>PT_MV2201046.0040</i>	26.42	26.39	26.45	26.42
<i>PT_MV2201046.0060</i>	26.45	26.41	26.4	26.42
<i>PT_MV2201046.0060</i>	26.44	26.45	26.45	26.45
<i>PT_MV2201046.0090</i>	26.44	26.36	26.45	26.42
<i>PT_MV2201046.0090</i>	26.46	26.34	26.48	26.43
<i>PT_MV2201046.0110</i>	26.41	26.48	26.49	26.46
<i>PT_MV2201046.0110</i>	26.47	26.46	26.43	26.45
<i>PT_MV2201046.0130</i>	26.42	26.42	26.46	26.43
<i>PT_MV2201046.0130</i>	26.44	26.41	26.43	26.43

Nota: Basado en los reportes del laboratorio SGS

En la siguiente tabla se calculó mediante el Real Statistics los valores de los indicadores de variación de intervalos, referente al patrón empresa y el patrón de ajuste para cobre, información basada en la data de la tabla 7.

Tabla 8.
Estadística descriptiva de control de cc. patrón de Cu

Patrón	A-1		A-2		A-3	
	Empresa	Ajuste	Empresa	Ajuste	Empresa	Ajuste
Promedio	34.593	26.431	34.440	26.412	34.695	26.450
Error estándar	0.042	0.006	0.067	0.013	0.006	0.006
Media	34.615	26.440	34.470	26.415	34.695	26.450
Desviación estándar	0.083	0.023	0.134	0.050	0.013	0.023
Variación de muestra	0.007	0.001	0.018	0.003	0.000	0.001
Tam. muestra	1	7	1	7	1	7
Confianza	95%	95%	95%	95%	95%	95%
Z	1.96	1.96	1.96	1.96	1.96	1.96
Alfa	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Intervalo de confianza						
- Límite inferior	34.452	26.423	34.208	26.378	34.670	26.433
- Límite superior	34.778	26.457	34.732	26.452	34.720	26.467
Nº Replicas	4	14	4	14	4	14
Incertidumbre tipo A	0.0415	0.0063	0.0668	0.0135	0.0065	0.0061

Nota: Elaboración propia mediante Real Statistics (Excel2019)

Para el recuento de las concentraciones de los patrones de Pb de empresa se emplearon 4 réplicas de la misma muestra valorada por 3 analistas, mientras que para el patrón de ajuste fueron 15 réplicas de la misma muestra registradas también por 3 analistas.

Tabla 9
Concentraciones de Pb por patrón

Patrón empresa	A-1	A-2	A-3	Promedio
PT_PB22	55.76	56.06	55.7	55.84
PT_PB22	55.68	55.76	55.72	55.72
PT_PB22	55.40	55.40	55.40	55.40
PT_PB23	56.04	56.04	56.04	56.04
Patrón de ajuste				
PT_MV2200798.12	63.32	63.01	63.15	63.16
PT_MV2200798.12	63.27	63.66	63.37	63.43
PT_MV2200798.12	63.62	63.58	63.5	63.57
PT_MV2200798.12	63.25	63.64	62.79	63.23
PT_MV2200798.12	63.48	63.66	62.99	63.38
PT_MV2200798.12	63.39	63.69	63.5	63.53

<i>PT_MV2200798.12</i>	63.69	63.58	63.49	63.59
<i>PT_MV2200798.12</i>	63.66	63.63	63.25	63.51
<i>PT_MV2200798.12</i>	63.36	63.65	63.48	63.50
<i>PT_MV2200798.12</i>	63.44	63.63	63.3	63.46
<i>PT_MV2200798.12</i>	63.57	63.56	63.46	63.53
<i>PT_MV2200798.12</i>	63.41	63.69	63.39	63.50
<i>PT_MV2200798.12</i>	63.55	63.61	63.39	63.52
<i>PT_MV2200798.12</i>	63.53	63.56	63.46	63.52
<i>PT_MV2200798.12</i>	63.36	63.55	63.62	63.51

Nota: Basado en los reportes del laboratorio SGS

En la siguiente tabla se calculó mediante el Real Statistics los valores de los indicadores de variación de intervalos, referente al patrón empresa y el patrón de ajuste para plomo, información basada en la data de la tabla 9.

*Tabla 10.
Estadística descriptiva de control de cc. patrón de Pb*

<i>Patrón</i>	<i>A-1</i>		<i>A-2</i>		<i>A-3</i>	
	<i>Empresa</i>	<i>Ajuste</i>	<i>Empresa</i>	<i>Ajuste</i>	<i>Empresa</i>	<i>Ajuste</i>
<i>Promedio</i>	55.720	63.460	55.815	63.580	55.715	63.343
<i>Error estándar</i>	0.133	0.036	0.155	0.042	0.132	0.057
<i>Media</i>	55.720	63.440	55.902	63.630	55.710	63.390
<i>Desviación estándar</i>	0.266	0.139	0.311	0.164	0.264	0.220
<i>Variación de muestra</i>	0.071	0.019	0.097	0.003	0.070	0.048
<i>Tam. muestra</i>	1	1	1	1	1	1
<i>Confianza</i>	95%	95%	95%	95%	95%	95%
<i>Z</i>	1.96	1.96	1.96	1.96	1.96	1.96
<i>Alfa</i>	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
<i>Intervalo de confianza</i>						
- <i>Límite inferior</i>	55.199	63.167	55.292	63.308	55.192	62.959
- <i>Límite superior</i>	56.241	63.713	56.511	63.952	56.228	63.821
<i>Nº Replicas</i>	4	15	4	15	4	15
<i>Incertidumbre tipo A</i>	0.133	0.036	0.155	0.042	0.132	0.057

Nota: Elaboración propia mediante Real Statistics (Excel2019)

Para el recuento de las concentraciones de los patrones de Zn de empresa se emplearon 4 réplicas de la misma muestra valorada por 3 analistas, mientras que para el patrón de ajuste fueron 15 réplicas de la misma muestra registradas también por 3 analistas.

*Tabla 11.
Concentraciones de Zn por patrón*

Patrón empresa	A-1	A-2	A-3	Promedio
<i>PT_CZN-4</i>	55.15	55.24	55.25	55.21
<i>PT_CZN-4</i>	55.03	55.04	55.05	55.04
<i>PT_CZN-4</i>	55.02	55.27	55.28	55.19
<i>PT_CZN-4</i>	55.11	55.24	55.25	55.20
Patrón de ajuste				
<i>PT_MV2200799.2</i>	58.89	59.03	59.08	59.00
<i>PT_MV2200799.2</i>	58.87	59.11	58.98	58.99
<i>PT_MV2200799.2</i>	58.88	59.16	59.15	59.06
<i>PT_MV2200799.2</i>	58.94	58.95	58.96	58.95
<i>PT_MV2200799.2</i>	58.95	59.12	59.09	59.05
<i>PT_MV2200799.2</i>	58.89	59.11	58.82	58.94
<i>PT_MV2200799.2</i>	58.9	59.13	59.1	59.04
<i>PT_MV2200799.2</i>	58.85	59.1	59	58.98
<i>PT_MV2200799.2</i>	58.87	59.04	58.96	58.96
<i>PT_MV2200799.2</i>	58.9	59.04	59.08	59.01
<i>PT_MV2200799.2</i>	58.9	59.09	59.04	59.01
<i>PT_MV2200799.2</i>	58.87	58.94	59.03	58.95
<i>PT_MV2200799.2</i>	58.93	59.17	59.12	59.07
<i>PT_MV2200799.2</i>	58.91	59.03	58.89	58.94
<i>PT_MV2200799.2</i>	58.89	59.13	59.00	59.01

Nota: Basado en los reportes del laboratorio SGS

En la siguiente tabla se calculó mediante el Real Statistics los valores de los indicadores de variación de intervalos, referente al patrón empresa y el patrón de ajuste para plomo, información basada en la data de la tabla 11.

Tabla 12.
Estadística descriptiva de control de cc. patrón de Zn

<i>Patrón</i>	<i>A-1</i>		<i>A-2</i>		<i>A-3</i>	
	<i>Empresa</i>	<i>Ajuste</i>	<i>Empresa</i>	<i>Ajuste</i>	<i>Empresa</i>	<i>Ajuste</i>
<i>Promedio</i>	55.078	58.896	55.198	59.077	55.208	59.020
<i>Error estándar</i>	0.031	0.007	0.053	0.018	0.053	0.023
<i>Media</i>	55.070	58.890	55.240	59.100	55.250	59.030
<i>Desviación estándar</i>	0.063	0.028	0.106	0.070	0.106	0.090
<i>Variación de muestra</i>	0.004	0.019	0.011	0.005	0.011	0.008
<i>Tam. muestra</i>	1	1	1	1	1	1
<i>Confianza</i>	95%	95%	95%	95%	95%	95%
<i>Z</i>	1.96	1.96	1.96	1.96	1.96	1.96
<i>Alfa</i>	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
<i>Intervalo de confianza</i>						
- <i>Límite inferior</i>	54.947	58.836	55.032	58.963	55.042	58.854
- <i>Límite superior</i>	55.193	58.944	55.448	59.237	55.458	59.206
<i>Nº Replicas</i>	4	15	4	15	4	15
<i>Incertidumbre tipo A</i>	0.031	0.007	0.053	0.018	0.053	0.023

Nota: Elaboración propia mediante Real Statistics (Excel2019)

4.2. Validación de Resultados Analíticos.

Los resultados de esta variable (Y) validaran los valores de los patrones de Cu, Pb y Zn, a través del rendimiento primario, secundario y el control de calidad del proceso, para el cual se empleó la data de concentración de muestras patrón para cada analito.

4.2.1. Rendimiento primario.

Para la validación analítica de los resultados a nivel de rendimiento primario se calculado los valores de Precisión, Exactitud, Límite de detección (LOD), Límite de detección instrumental

i. Precisión

La precisión para el patrón Cu es de 0.013, Pb empresa es de 0.266 y el Zn 0.063, por ser los valores más bajos, en su Desviación estándar muestral realizada entre los 3 analistas.

Tabla 13.
Precisión patrón empresa

Desv. Std. M.(SD)	A-1	A-2	A-3	Promedio
Cu	0.083	0.134	0.013	0.077
Pb	0.266	0.311	0.264	0.280
Zn	0.063	0.106	0.106	0.092

Nota: Elaboración propia

La precisión para el patrón ajuste del Cu es de 0.023, Pb es de 0.139 y Zn es de 0.028, por ser los valores más bajos, en su Desviación estándar muestral realizada entre los 3 analistas.

Tabla 14.
Precisión patrón ajuste Pb

Desv. Std. M.(SD)	A-1	A-2	A-3	Promedio
Cu	0.023	0.050	0.023	0.032
Pb	0.139	0.164	0.220	0.175
Zn	0.028	0.070	0.090	0.062

Nota: Elaboración propia

ii. Exactitud

Para el cálculo de la exactitud se tomaron los valores de concentración de elemento, considerando su media, límite superior e inferior.

La exactitud patrón Cu empresa se encuentra dentro de los límites permitidos, siendo la concentración mayor de 34.71 y la concentración menor de 34.26

Tabla 15.
Exactitud patrón Cu empresa

Analista	Cu (ppm)	Media	Límite superior	Límite Inferior
A-1	34.65	34.58	34.84	34.31
A-1	34.58	34.58	34.84	34.31
A-1	34.48	34.58	34.84	34.31
A-1	34.66	34.58	34.84	34.31
A-2	34.26	34.58	34.84	34.31
A-2	34.56	34.58	34.84	34.31
A-2	34.42	34.58	34.84	34.31

Tabla 16.
Exactitud patrón ajuste Cu

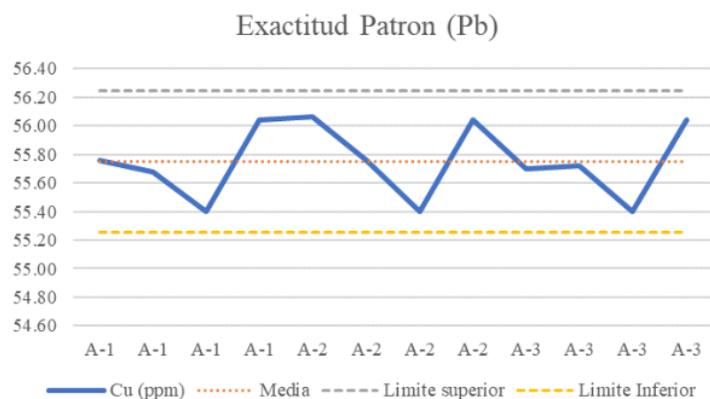
Analista	Cu (ppm)	Media	Límite superior	Límite Inferior
A-1	26.40	26.43	26.50	26.36
A-1	26.45	26.43	26.50	26.36
A-1	26.41	26.43	26.50	26.36
A-1	26.39	26.43	26.50	26.36
A-1	26.44	26.43	26.50	26.36
A-1	26.42	26.43	26.50	26.36
A-1	26.45	26.43	26.50	26.36
A-1	26.44	26.43	26.50	26.36
A-1	26.44	26.43	26.50	26.36
A-1	26.46	26.43	26.50	26.36
A-1	26.41	26.43	26.50	26.36
A-1	26.47	26.43	26.50	26.36
A-1	26.42	26.43	26.50	26.36
A-1	26.44	26.43	26.50	26.36
A-2	26.45	26.43	26.50	26.36
A-2	26.41	26.43	26.50	26.36
A-2	26.44	26.43	26.50	26.36
A-2	26.30	26.43	26.50	26.36
A-2	26.45	26.43	26.50	26.36
A-2	26.39	26.43	26.50	26.36
A-2	26.41	26.43	26.50	26.36
A-2	26.45	26.43	26.50	26.36
A-2	26.36	26.43	26.50	26.36
A-2	26.34	26.43	26.50	26.36
A-2	26.48	26.43	26.50	26.36
A-2	26.46	26.43	26.50	26.36
A-2	26.42	26.43	26.50	26.36
A-2	26.41	26.43	26.50	26.36
A-3	26.46	26.43	26.50	26.36
A-3	26.45	26.43	26.50	26.36
A-3	26.45	26.43	26.50	26.36
A-3	26.43	26.43	26.50	26.36
A-3	26.47	26.43	26.50	26.36

A-3	26.45	26.43	26.50	26.36
A-3	26.40	26.43	26.50	26.36
A-3	26.45	26.43	26.50	26.36
A-3	26.45	26.43	26.50	26.36
A-3	26.48	26.43	26.50	26.36
A-3	26.49	26.43	26.50	26.36
A-3	26.43	26.43	26.50	26.36
A-3	26.46	26.43	26.50	26.36
A-3	26.43	26.43	26.50	26.36

Nota: Elaboración propia

La exactitud patrón Pb empresa se encuentra dentro de los límites permitidos, siendo la concentración mayor de 56.06 y la concentración menor de 55.40.

*Figura 4.
Exactitud patrón Pb empresa*



*Tabla 17.
Exactitud patrón Pb empresa*

Analista	Pb (ppm)	Media	Límite superior	Límite Inferior
A-1	55.76	55.75	56.25	55.25
A-1	55.68	55.75	56.25	55.25
A-1	55.40	55.75	56.25	55.25
A-1	56.04	55.75	56.25	55.25
A-2	56.06	55.75	56.25	55.25
A-2	55.76	55.75	56.25	55.25

A-2	55.40	55.75	56.25	55.25
A-2	56.04	55.75	56.25	55.25
A-3	55.70	55.75	56.25	55.25
A-3	55.72	55.75	56.25	55.25
A-3	55.40	55.75	56.25	55.25
A-3	56.04	55.75	56.25	55.25

Nota: Elaboración propia

La exactitud patrón ajuste Pb se encuentra dentro de los límites permitidos, siendo la concentración mayor de 62.79 y la concentración menor de 63.69.

*Tabla 18.
Exactitud patrón ajuste Pb*

<i>Analista</i>	<i>Pb (ppm)</i>	<i>Media</i>	<i>Límite superior</i>	<i>Límite Inferior</i>
A-1	63.32	63.46	63.86	63.05
A-1	63.27	63.46	63.86	63.05
A-1	63.62	63.46	63.86	63.05
A-1	63.25	63.46	63.86	63.05
A-1	63.48	63.46	63.86	63.05
A-1	63.39	63.46	63.86	63.05
A-1	63.69	63.46	63.86	63.05
A-1	63.66	63.46	63.86	63.05
A-1	63.36	63.46	63.86	63.05
A-1	63.44	63.46	63.86	63.05
A-1	63.57	63.46	63.86	63.05
A-1	63.41	63.46	63.86	63.05
A-1	63.55	63.46	63.86	63.05
A-1	63.53	63.46	63.86	63.05
A-1	63.36	63.46	63.86	63.05
A-2	63.01	63.46	63.86	63.05
A-2	63.66	63.46	63.86	63.05
A-2	63.58	63.46	63.86	63.05
A-2	63.64	63.46	63.86	63.05
A-2	63.66	63.46	63.86	63.05
A-2	63.69	63.46	63.86	63.05
A-2	63.58	63.46	63.86	63.05
A-2	63.63	63.46	63.86	63.05

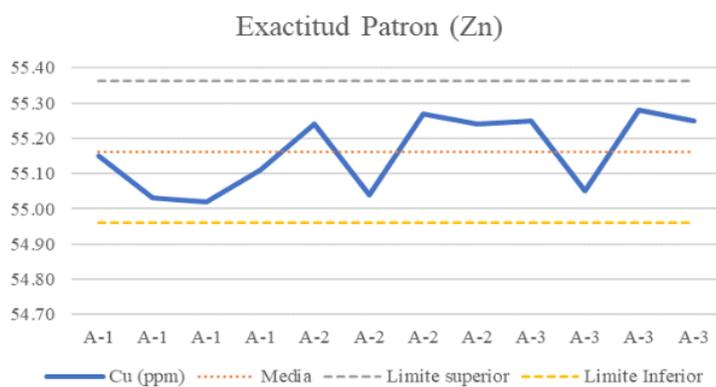
La exactitud patrón Zn empresa se encuentra dentro de los límites permitidos, siendo la concentración mayor de 34.71 y la concentración menor de 34.26.

Tabla 19.
Exactitud patrón Zn empresa

Analista	Zn (ppm)	Media	Límite superior	Límite Inferior
A-1	55.15	55.16	55.36	54.96
A-1	55.03	55.16	55.36	54.96
A-1	55.02	55.16	55.36	54.96
A-1	55.11	55.16	55.36	54.96
A-2	55.24	55.16	55.36	54.96
A-2	55.04	55.16	55.36	54.96
A-2	55.27	55.16	55.36	54.96
A-2	55.24	55.16	55.36	54.96
A-3	55.25	55.16	55.36	54.96
A-3	55.05	55.16	55.36	54.96
A-3	55.28	55.16	55.36	54.96
A-3	55.25	55.16	55.36	54.96

Nota: Elaboración propia

Figura 6.
Exactitud patrón Zn empresa



La exactitud patrón Zn empresa se encuentra dentro de los límites permitidos, siendo la concentración mayor de 59.16 y la concentración menor de 58.82.

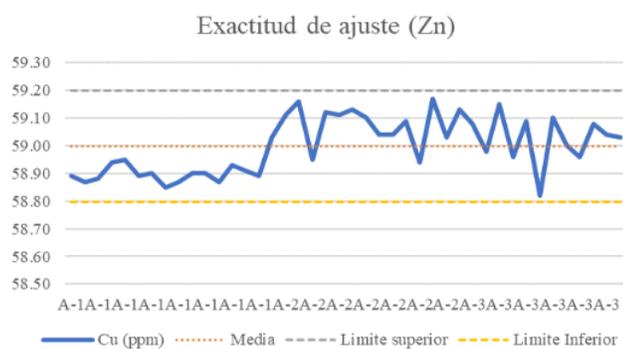
Tabla 20.
Exactitud patrón ajuste Zn

Analista	Zn (ppm)	Media	Límite superior	Límite Inferior
A-1	58.89	59.00	59.20	58.80
A-1	58.87	59.00	59.20	58.80
A-1	58.88	59.00	59.20	58.80
A-1	58.94	59.00	59.20	58.80
A-1	58.95	59.00	59.20	58.80
A-1	58.89	59.00	59.20	58.80
A-1	58.90	59.00	59.20	58.80
A-1	58.85	59.00	59.20	58.80
A-1	58.87	59.00	59.20	58.80
A-1	58.90	59.00	59.20	58.80
A-1	58.90	59.00	59.20	58.80
A-1	58.87	59.00	59.20	58.80
A-1	58.93	59.00	59.20	58.80
A-1	58.91	59.00	59.20	58.80
A-1	58.89	59.00	59.20	58.80
A-2	59.03	59.00	59.20	58.80
A-2	59.11	59.00	59.20	58.80
A-2	59.16	59.00	59.20	58.80
A-2	58.95	59.00	59.20	58.80
A-2	59.12	59.00	59.20	58.80
A-2	59.11	59.00	59.20	58.80
A-2	59.13	59.00	59.20	58.80
A-2	59.10	59.00	59.20	58.80
A-2	59.04	59.00	59.20	58.80
A-2	59.04	59.00	59.20	58.80
A-2	59.09	59.00	59.20	58.80
A-2	58.94	59.00	59.20	58.80
A-2	59.17	59.00	59.20	58.80
A-2	59.03	59.00	59.20	58.80
A-2	59.13	59.00	59.20	58.80
A-3	59.08	59.00	59.20	58.80
A-3	58.98	59.00	59.20	58.80
A-3	59.15	59.00	59.20	58.80

A-3	58.96	59.00	59.20	58.80
A-3	59.09	59.00	59.20	58.80
A-3	58.82	59.00	59.20	58.80
A-3	59.10	59.00	59.20	58.80
A-3	59.00	59.00	59.20	58.80
A-3	58.96	59.00	59.20	58.80
A-3	59.08	59.00	59.20	58.80
A-3	59.04	59.00	59.20	58.80
A-3	59.03	59.00	59.20	58.80

Nota: Elaboración propia

*Figura 7.
Exactitud patrón ajuste Zn*



iii. Límite de detección (LOD)

Para el cálculo de límite de detección considerada al 99% de confianza se empleó la siguiente fórmula por elemento:

$$LOD = \bar{X}_p + k \cdot SD$$

Donde

\bar{X}_p = promedio patrón

K = Constante igual a 3

SD = Desviación estándar

La siguiente tabla indica los valores mínimos de concentración por analito encontrados durante el proceso de ajuste de patrones.

*Tabla 21.
Cálculo del LOD durante el proceso de ajuste por analito*

<i>Método en proceso</i>	<i>Cu</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>
<i>LOD</i>	26.528	63.984	59.183

Nota: Elaboración propia (Registro de análisis de laboratorio)

iv. Límite de detección instrumental (LDI)

En el cálculo de límite de detección instrumental, los resultados están sujetos a los valores obtenidos de la desviación estándar (SD) multiplicado por 3 como amplitud de detección, para lo cual se empleó la siguiente fórmula por elemento:

$$LDI = 3 \times SD$$

La siguiente tabla indica los valores de concentración por analito encontrados para las concentraciones de analito en muestras patrón de empresa.

*Tabla 22.
Cálculo del LDI durante el proceso de control de patrón de empresa*

<i>Método en proceso</i>	<i>Cu</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>
<i>LDI</i>	0.2296	0.809	0.2748

Nota: Elaboración propia (Registro de análisis de laboratorio)

4.2.2. Rendimiento secundario.

Para la validación analítica de los resultados a nivel de rendimiento secundario se determinaron los valores del Límite de cuantificación (LDQ), Rango (R) y Linealidad durante el proceso de análisis de muestras patrones.

i. Límite de cuantificación (LDQ)

En el cálculo de límite de cuantificación, los resultados están sujetos al menor valor de incertidumbre o desviación estándar (SD) multiplicado por diez veces más su señal de cuantificación en la detección, para lo cual se empleó la siguiente fórmula por elemento:

$$LQD = \bar{X}_p + k.SD$$

La siguiente tabla indica los valores de concentración por analito encontrados para las concentraciones de analito en muestras de ajuste del patrón.

*Tabla 23.
Cálculo del LQD durante el proceso de ajuste por analito*

<i>Método en proceso</i>	<i>Cu</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>
<i>LQD</i>	26.754	65.206	59.621

Nota: Elaboración propia (Registro de análisis de laboratorio)

Donde:

\bar{X}_p = Promedio patron

K = Constante igual a 10

SD = Desviación estándar

ii. Rango

Los valores de los rangos están definidos por los límites máximos y mínimos de las concentraciones de los analitos de las muestras patrón de empresa y de ajuste en el proceso.

Control empresa

Los valores del rango establecieron para el Cu es de 0.170, Pb de 0.652 y Zn 0.197.

*Tabla 24.
Rango de muestras de empresas patrón*

<i>Elementos</i>	<i>Rango</i>	<i>LCS</i>	<i>LCI</i>	<i>Cc Promedio(ppm)</i>
Cu	0.170	34.643	34.473	34.576
Pb	0.652	56.049	55.397	55.75
Zn	0.197	55.233	55.037	55.161

Nota: Elaboración propia (Registro de análisis de laboratorio)

Control ajuste

Los valores del rango establecieron para el Cu es de 0.117, Pb de 0.650 y Zn 0.220.

Tabla 25.
Rango de patrón de ajuste

Elementos	Rango	LCS	LCI	Cc Promedio(ppm)
Cu	0.117	63.667	63.017	26.431
Pb	0.650	63.667	63.017	63.461
Zn	0.220	59.090	58.870	58.998

Nota: Elaboración propia (Registro de análisis de laboratorio)

iii. Linealidad

La linealidad de los resultados está sujetos a la respuesta del analito frente a la concentración de la muestra, se asume mayor linealidad cuando el coeficiente de correlación (R^2) se acerca más a 1. Para cada elemento se emplearon 6 valores para la determinación de la curva de calibración respecto a la regresión lineal (tabla 26). La ecuación lineal está establecida por:

$$Y = mX + b$$

Donde:

Y= variable

m=pendiente

X = valor obtenido

b= ordenada de origen

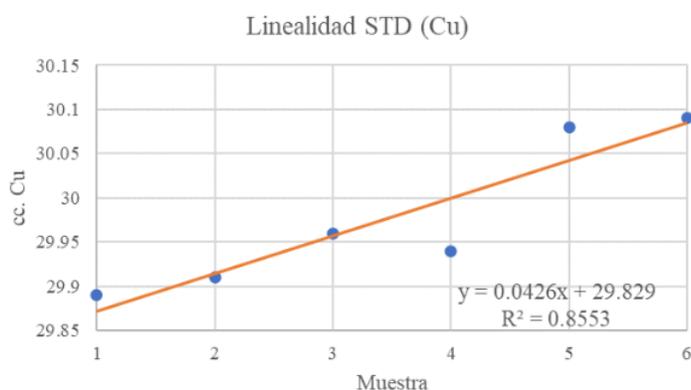
Tabla 26.
Concentración de elementos

STD	cc - Cu	cc - Pb	cc - Zn
1	29.89	61.24	49.15
2	29.91	61.22	49.16
3	29.96	61.26	49.18
4	29.94	61.28	49.19
5	30.08	61.32	49.24
6	30.09	61.33	49.31

Nota: Elaboración propia (Registro de análisis de laboratorio)

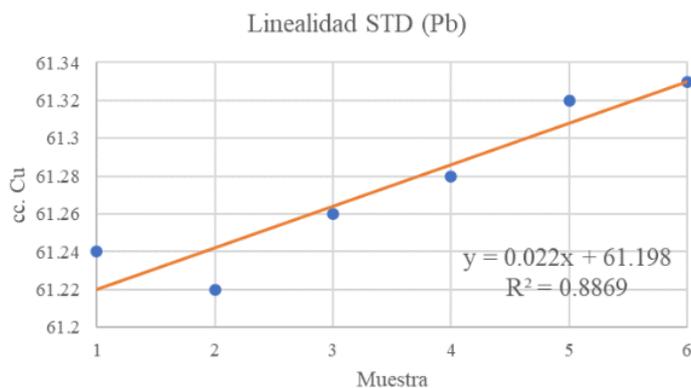
En la siguiente figura se observa la linealidad de la concentración de Cobre (STD), con un valor de $R^2 = 0.8553$, el cual se acerca a 1 por lo que cumple la condición de linealidad de curva.

Figura 8.
Linealidad de cc del Cu



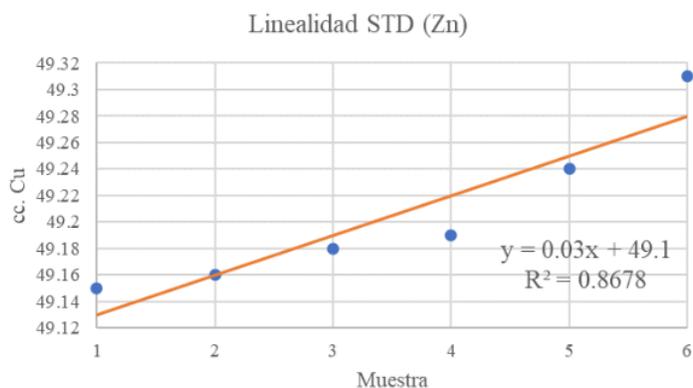
En la siguiente figura se observa la linealidad de la concentración de Plomo (STD), con un valor de $R^2 = 0.8869$, el cual se acerca a 1 por lo que cumple la condición de linealidad de curva.

Figura 9.
Linealidad de cc del Pb



En la siguiente figura se observa la linealidad de la concentración de Zinc (STD), con un valor de $R^2 = 0.8678$, el cual se acerca a 1 por lo que cumple la condición de linealidad de curva.

Figura 10.
Linealidad de cc del Zn



4.2.3. Control de calidad.

Dentro de las actividades de control de calidad para los intervalos de muestra patrón se debe considerar la validación del analito, el Control intra e inter- laboratorio y calibración de patrones.

i. Validación del analito

SGS cuenta con una estandarización internacional que le permite certificar las valoraciones de los analitos, de acuerdo al tipo de muestra y el nivel de confianza requerido, para ello cuenta OREAS 994 para cobre y OREAS 353 para plomo y zinc, que certifica los valores encontrados por el laboratorio y valida los métodos analíticos utilizados.

Tabla 27.
Certificación de resultados de acuerdo al método analítico.

OREAS 994					
<i>Analito</i>	Valor certificado	1SD	95% Límites de confianza bajo	95% Límites de confianza altos	Métodos
<i>Cu (wt.%)</i>	30	0.086	29.96	30.05	Classical Wet Chemistry

<i>Cu</i> (wt.%)	29.62	0.426	29.36	29.88	Peroxide Fusion ICP
<i>Cu</i> (wt.%)	30.22	0.841	29.59	30.85	4-Acid Digestion
OREAS 353					
<i>Analito</i>	Valor certificado	ISD	95% Límites de confianza bajo	95% Límites de confianza altos	Métodos
<i>Pb</i> (wt.%)	61.26	0.117	61.19	61.34	Classical Wet Chemistry
<i>Zn</i> (wt.%)	4.13	0.13	4.06	4.2	4-Acid Digestion

Nota: (SGS , 2023)

ii. Control intra e inter laboratorio

Los valores de control están sujetos a los registros de las lecturas de analito en muestra, las cuales son contra puestas con las lecturas de estándar nacional e internacional.

*Tabla 28.
Registro del control estándar inter e intra laboratorio.*

<i>Analito</i>	<i># Muestras</i>	<i># Lecturas</i>	<i># Analistas</i>	<i>Total</i>
<i>Estándar de ajuste</i>				
<i>Cu</i>	7	14	3	42
<i>Pb</i>	1	15	3	45
<i>Zn</i>	1	15	3	45
<i>Estándar empresa</i>				
<i>Cu</i>	1	4	3	12
<i>Pb</i>	1	4	3	12
<i>Zn</i>	1	4	3	12
<i>Estándar internacional</i>				
<i>Cu</i>	1	2	3	6
<i>Pb</i>	1	2	3	6
<i>Zn</i>	1	2	3	6

Nota: Basado en los reportes del laboratorio SGS

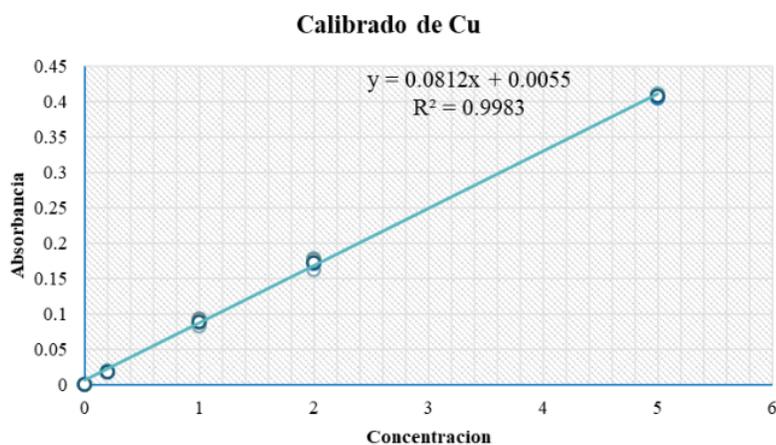
iii. Calibración de patrones.

Para la calibración se realizaron lecturas en 10 muestras blancas (STD y de proceso), para el patrón de estándar internacional (STD) se calculó el calibrado mediante la absorbancia de analito en 1 muestra blanca y 4 muestras estándar, en cada una de ella se realizó 2 réplicas por cada analista.

Tabla 29.
Cálculo de calibrado mediante absorbancia de Cu

Curva	cc - ppm	Absorbancia práctica - Cu						Promedio
		A-1		A-2		A-4		
Blanco	0.000	-0.0001	-0.0002	0.0003	0.0000	-0.0001	0.000	0.0000
STD1	0.20	0.0185	0.0195	0.0188	0.0182	0.0181	0.0179	0.0185
STD2	1.00	0.0906	0.0882	0.0866	0.0936	0.0826	0.0879	0.0883
STD3	2.00	0.1720	0.1789	0.1765	0.1771	0.1628	0.1711	0.1731
STD4	5.00	0.4111	0.4069	0.4112	0.4079	0.4101	0.4051	0.4087

Figura 11.
Calibración de Cu



Linealidad de la curva para Cu:

$$Y = mX + b$$

De acuerdo con la literatura a mayor acercamiento de R^2 a 1, mayor significancia de la linealidad de la muestra, en el caso del patrón de muestra se recomienda que:

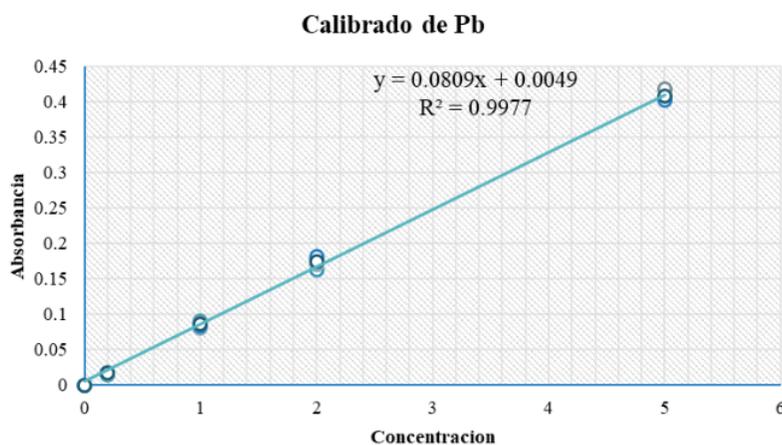
$$R^2 \geq 0.9950$$

Entonces según la ecuación $y = 0.0812x + 0.0055$ de la figura anterior el valor del coeficiente de correlación: $R^2 = 0.9983$, es aceptable para determinar la linealidad de la curva de calibración.

Tabla 30.
Cálculo de calibrado mediante absorbancia de Pb

Curva	cc - ppm	Absorbancia práctica - Pb						Promedio
		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	
Blanco	0.000	-0.0004	0.0000	0.0003	0.0002	-0.0001	0.0002	0.0000
STD1	0.20	0.0145	0.0153	0.0163	0.0174	0.0177	0.0179	0.0165
STD2	1.00	0.0901	0.0899	0.0866	0.0873	0.0811	0.0829	0.0863
STD3	2.00	0.1626	0.1789	0.1765	0.1771	0.1698	0.1811	0.1743
STD4	5.00	0.4015	0.4041	0.4172	0.4179	0.4081	0.4021	0.4085

Figura 12.
Calibración de Pb



Linealidad de la curva para Pb:

De acuerdo con la literatura a mayor acercamiento de R^2 a 1, mayor significancia de la linealidad de la muestra, en el caso del patrón de muestra se recomienda que:

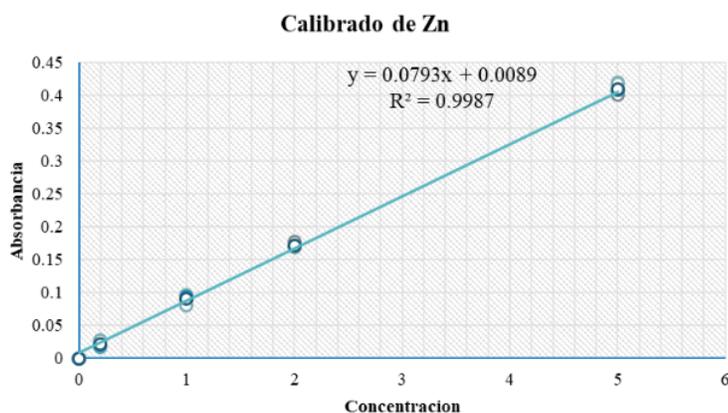
$$R^2 \geq 0.9950$$

Entonces según la ecuación $y = 0.0809x + 0.0049$ de la figura anterior el valor del coeficiente de correlación: $R^2 = 0.9977$, es aceptable para determinar la linealidad de la curva de calibración.

Tabla 31.
Cálculo de calibrado mediante absorbancia de Zn

Curva	cc - ppm	Absorbancia práctica - Zn						Promedio
		A-1		A-2		A-4		
Blanco	0.000	0.0003	0.0000	-0.0003	0.0001	0.0001	0.0000	0.0000
STD1	0.20	0.0168	0.0275	0.0193	0.0204	0.0277	0.0199	0.0219
STD2	1.00	0.0893	0.0922	0.0966	0.0903	0.0811	0.0929	0.0904
STD3	2.00	0.1711	0.1726	0.1689	0.1771	0.1698	0.1711	0.1718
STD4	5.00	0.4096	0.40259	0.4192	0.4001	0.4181	0.4081	0.4096

Figura 13.
Calibración de Zn



Linealidad de la curva para Zn:

De acuerdo con la literatura a mayor acercamiento de R^2 a 1, mayor significancia de la linealidad de la muestra, en el caso del patrón de muestra se recomienda que:

$$R^2 \geq 0.9950$$

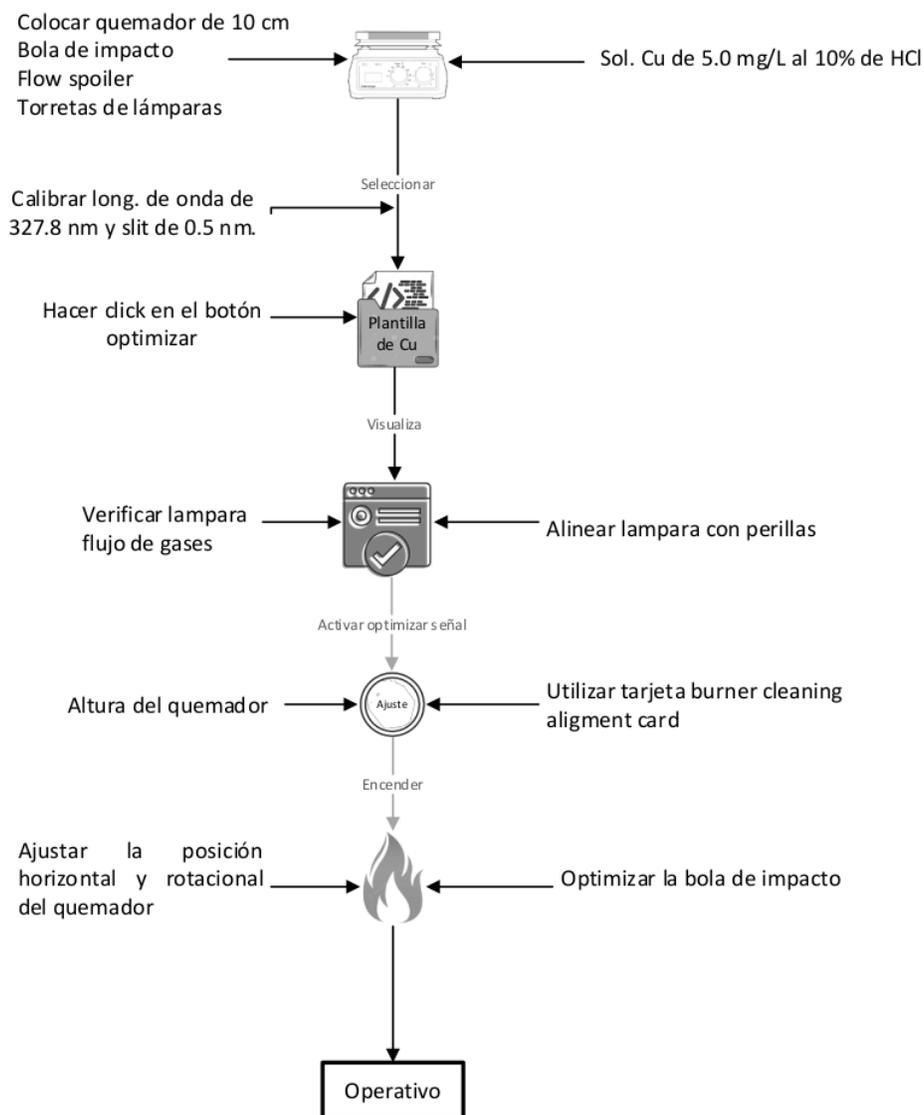
Entonces según la ecuación $y = 0.0793x + 0.0089$ de la figura anterior el valor del coeficiente de correlación: $R^2 = 0.9987$, es aceptable para determinar la linealidad de la curva de calibración.

iv. Procedimiento para Calibración de patrones.

Para la verificación de absorbancias la empresa tiene establecido un procedimiento de calibración por espectrofotómetro de absorción atómica, en el cual se emplea una

solución de Cu al 10% de HCl como ajuste con un valor mínimo de 0.333ABS, dicho ajuste es recomendable realizarlo diariamente, así como el uso del deflector de acuerdo a la lectura del elemento seleccionado.

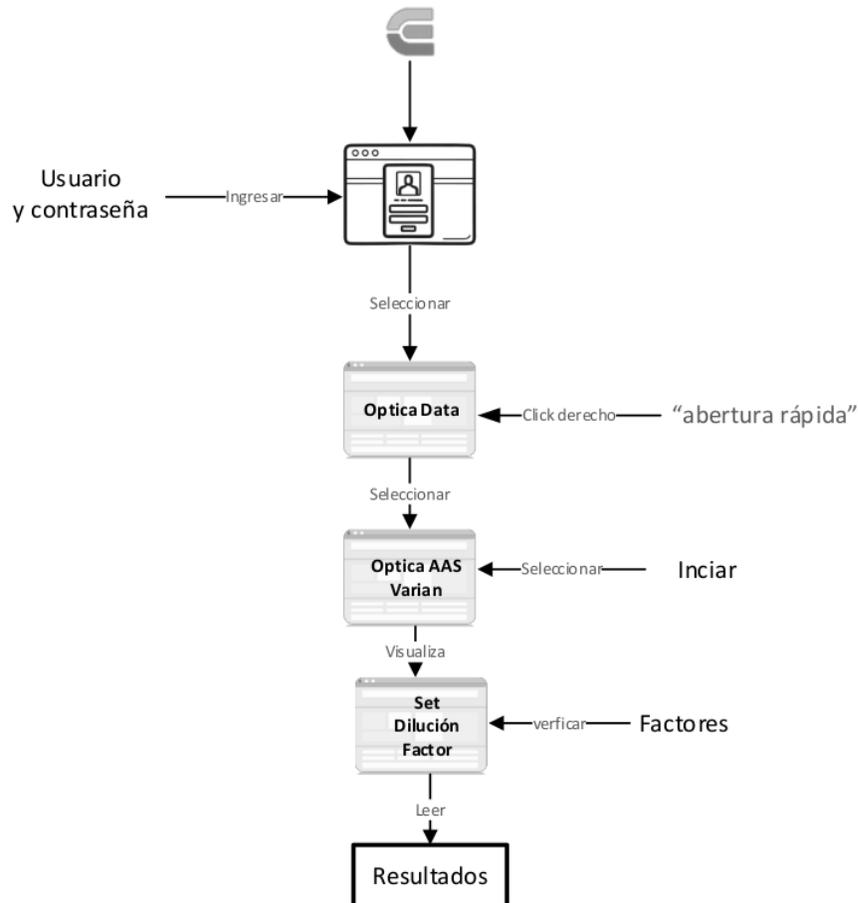
*Figura 14.
Verificación de las absorbancias*



Nota: Basado en la metodología analítica de SGS (2022)

En el caso de la verificación de lámparas, el proceso se realiza en el primer uso del día, del cual se toma registro de las condiciones iniciales para luego verificar algún descenso o ascenso en su comportamiento operativo.

*Figura 15.
Verificación de lámparas*



Nota: Basado en la metodología analítica de SGS (2022)

4.3. Contrastación de Hipótesis.

De acuerdo a la metodología de estudio se propuso hipótesis explicativas para establecer el nivel de importancia y/o incidencia del control de medición de los intervalos de la muestra patrón en la validación de los resultados analíticos de minerales polimetálicos,

donde a partir de una muestra de 54 lecturas de las muestras se pudo establecer la normalidad y significancia de las variables de estudio.

4.3.1. Hipótesis General.

H_x: La evaluación de los intervalos de la muestra patrón validará los resultados de análisis de minerales polimetálicos

H₀: La evaluación de los intervalos de la muestra patrón no validará los resultados de análisis de minerales polimetálicos

Para obtener la significatividad de la hipótesis, a través del software estadístico se estableció una confianza de 95%, lo que se deduce en un alfa de $\alpha = 0.05$, un $Z \geq Z_{(\alpha/2)} = +1.96$ (bilateral) y un p-valor = $0.00 \leq 0.05$, se puede rechazar la hipótesis nula.

Tabla 32
Valores de significancia K-S para las variables.

		<i>Intervalos de muestra patrón</i>	<i>Validación de resultados analíticos</i>
<i>N</i>		54	54
<i>Parámetros normales^{a,b}</i>	Media	514,5	101737,1
	Desv. Std	388,69	39560,19
<i>Máximas diferencias extremas</i>	Absoluta	0,281	0,310
	Positivo	0,281	0,195
	Negativo	-0,217	-0,310
<i>Estadístico de prueba (Z)</i>		0,281	0,310
<i>Sig. asin. (bilateral p-valor)^c</i>		<0,001	<0,001

a. La distribución de prueba es normal.

b. Se calcula a partir de datos.

De acuerdo a la tabla 32, obtenida mediante el TEST K-S, refiere que los datos son normales, estableciendo los valores de la media (μ) y SD (σ), para ser utilizado en la figura 16 (campana de Gauss), referente a la asíntota su cuantificación es a favor de la significancia conforme al p-valor = $0.001 \leq 0.05$, indicando un acercamiento de la curva a linealidad de resultados, por lo que los valores son más próximos a cero, de esta manera se puede afirmar que la hipótesis propuesta es válida con una confianza del 95%,

así mismo el valor $Z_{(X,Y)} \geq Z_{(\alpha/2)} = 0,281 \geq 0,310 \geq 1,96$ (bilateral) rechaza la hipótesis nula a través del método crítico.

Las figuras 16 y 17, ubican la zona de asimetría positiva de las variables respecto a la hipótesis general, donde el valor $Z \geq Z_{(\alpha/2)} = 0,281 \geq 1,96$ de la variable X y el valor $Z \geq Z_{(\alpha/2)} = 0,310 \geq 1,96$ (bilateral), se encuentran en la región de rechazo respecto al valor de la media (μ).

Figura 16.
Zona de aceptación para el intervalo patrón (X)

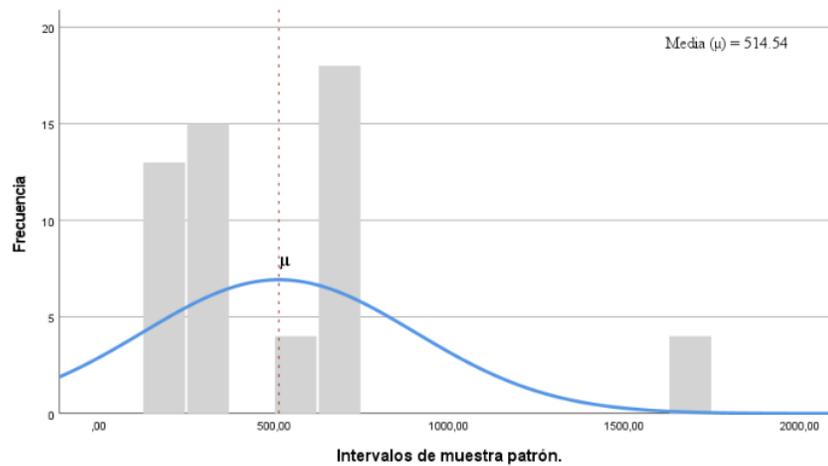
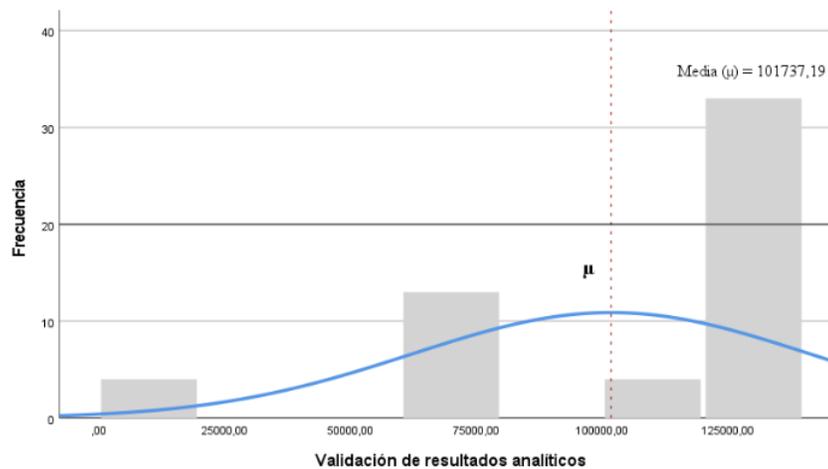


Figura 17.
Zona de aceptación para la validación de resultados analíticos (Y)



4.3.2. Hipótesis Específicas.

Mediante la aplicación del TEST K-S, sugerido para muestras mayores a 50, se encontró el valor del estadístico de Prueba Z mayor a 0.05, así como la media (μ); cuyas estimaciones consienten la significancia o no entre las variables.

*Tabla 33.
TEST K-S para las hipótesis específicas.*

		Rendimiento primario	Rendimiento secundario	Control de calidad
N		54	54	54
Parámetros normales ^{a,b}	Media	53332,88	48401,18	3,11
	Desv. Desviación	19320,39	20348,61	0,86
Máximas diferencias	Absoluta	0,285	0,332	0,311
	Positivo	0,186	0,204	0,311
extremas	Negativo	-0,285	-0,332	-0,226
Estadístico de prueba (Z)		0,285	0,332	0,311
Sig. asin. (bilateral p-valor) ^c		< 0,001	< 0,001	< 0,001

a. La distribución de prueba es normal.

b. Se calcula a partir de datos.

c. Corrección de significación de Lilliefors.

Hipótesis específica 1:

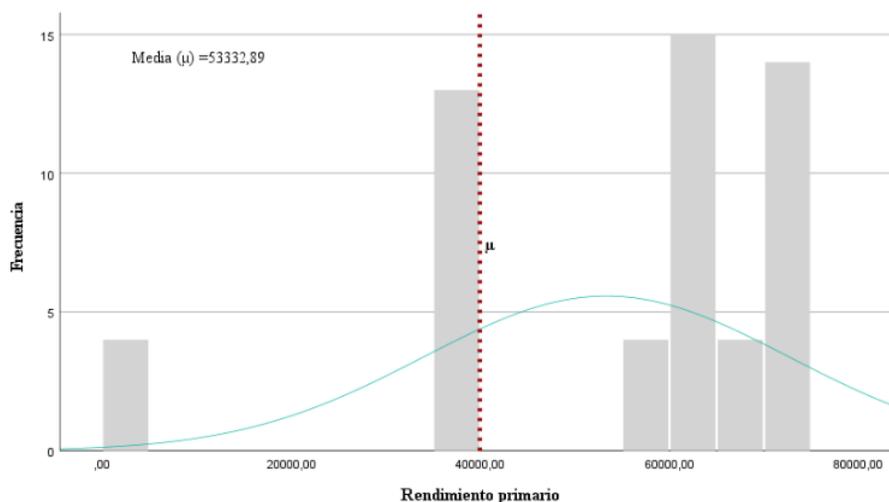
H₁: i. Los intervalos de la muestra patrón favorecerá al rendimiento primario de los resultados de validación para análisis de minerales polimetálicos

H₀: i. Los intervalos de la muestra patrón no favorecerá al rendimiento primario de los resultados de validación para análisis de minerales polimetálicos.

Conforme a la tabla 33, se determinó con ayuda del TEST K-S el valor de $Z = 0,285 \geq Z_{(\alpha/2)}$; el p-valor = $0.001 \leq 0.05$ (bilateral) y la media (μ) para la ubicación del área de aceptación en la campana de Gauss, por lo que rechaza la hipótesis nula, aludiendo una significancia de los intervalos de muestra patrón en el rendimiento primario de validación para análisis de minerales polimetálicos, puesto que los indicadores de Precisión, Exactitud, LOD y LDI son de alta consideración en la validación de un

resultado respecto a la concentración en este caso de los analitos de Cu, Pb y Zn, según refiere la literatura de los parámetros de confiabilidad en validación de análisis.

Figura 18.
Zona de aceptación para el rendimiento primario (Y_1)



La figura 18, ubica la zona de asimetría negativa de las variables respecto a la hipótesis general, donde el valor $Z \geq Z_{(\alpha/2)} = 0,332 \geq 1,96$ se encuentran en la región de rechazo respecto al valor de la media (μ).

Hipótesis específica 2:

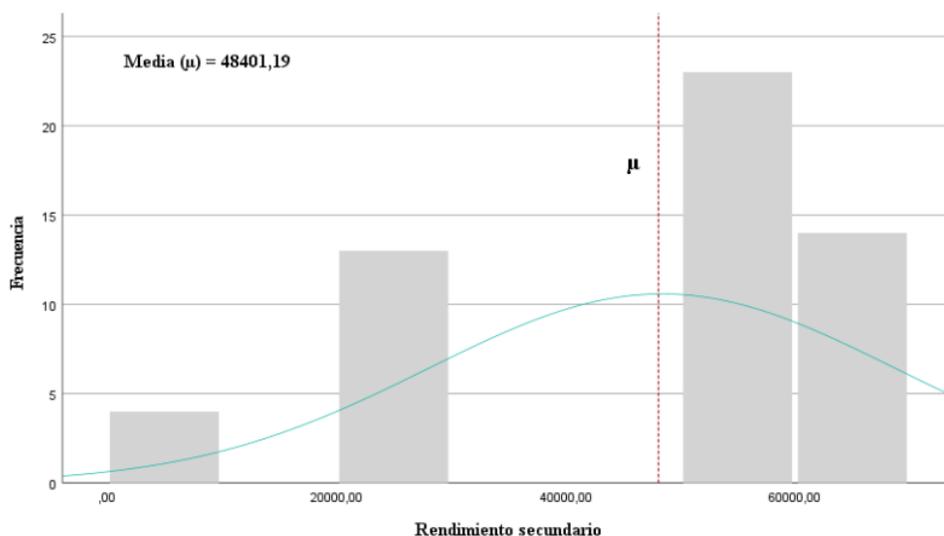
H_1 : Los intervalos de la muestra patrón favorecerá al rendimiento secundario de los resultados de validación para análisis de minerales polimetálicos

H_0 : Los intervalos de la muestra patrón no favorecerá al rendimiento secundario de los resultados de validación para análisis de minerales polimetálicos

Al igual que la hipótesis anterior los resultados de significancia están basados en la tabla 33 (TEST K-S), donde se encontraron el valor de $Z = 0,332 \geq Z_{(\alpha/2)}$; el p-valor = $0,001 \leq 0,05$ (bilateral) y la media (μ) para la ubicación del área de aceptación en la campana de Gauss, de acuerdo a estos resultados se rechaza la hipótesis nula, manifestando la existencia de significancia de los intervalos de muestra patrón en el rendimiento

secundario de validación para análisis de minerales polimetálicos, pues los indicadores de LDQ, Rango y Linealidad son de gran necesidad en la validación de resultados respecto a la concentración en este caso de los analitos de Cu, Pb y Zn, según refiere la literatura de los parámetros de confiabilidad en validación de análisis.

Figura 19.
Zona de aceptación para el rendimiento secundario (Y_2)



La figura 19, ubica la zona de asimetría negativa de las variables respecto a la hipótesis general, donde el valor $Z \geq Z_{(\alpha/2)} = 0,332 \geq 1,96$ se encuentran en la región de rechazo respecto al valor de la media (μ).

Hipótesis específica 3:

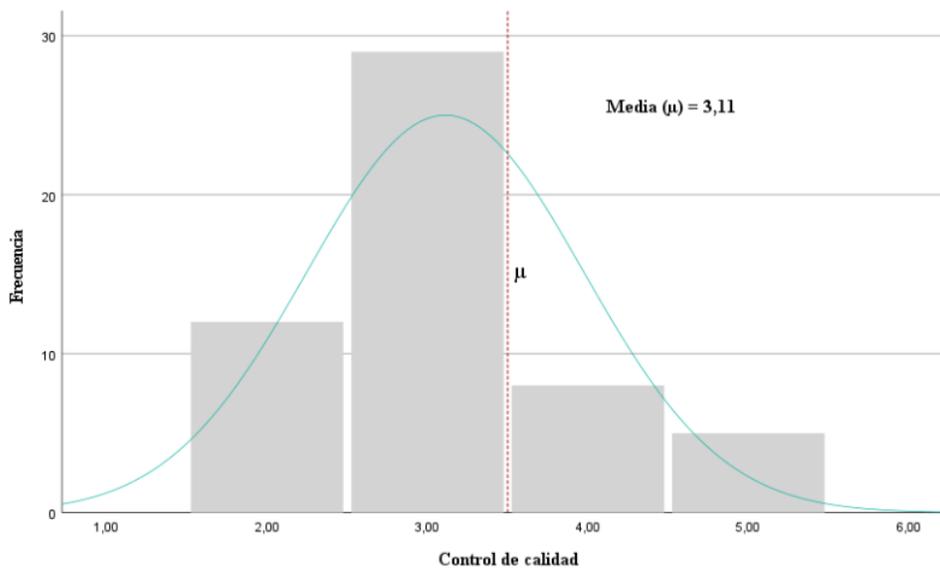
H_{iii} : Los intervalos de la muestra patrón favorecerá al control de calidad de los resultados de análisis para minerales polimetálicos.

H_0 : Los intervalos de la muestra patrón favorecerá al control de calidad de los resultados de análisis para minerales polimetálicos.

Por último respecto a la hipótesis 3, de acuerdo con la tabla 33 (TEST K-S), se obtuvo el valor de $Z = 0,311 \geq Z_{(\alpha/2)}$; el p-valor = $0,001 \leq 0,05$ (bilateral) y la media (μ) para la ubicación del área de aceptación en la campana de Gauss, por lo que se rechaza la

hipótesis nula, evidenciando la existencia de significancia de los intervalos de muestra patrón en el control de calidad de validación para análisis de minerales polimetálicos, ya que los indicadores de Validación del analito, Control intra e inter laboratorio y Calibración son de alta consideración en la validación de resultados de la concentración de los analitos de Cu, Pb y Zn, según refiere la literatura de los parámetros de confiabilidad en validación de análisis.

Figura 20
Zona de aceptación para el control de calidad (Y_3)



La figura 20, ubica la zona de simetría de las variables respecto a la hipótesis general, donde el valor $Z \geq Z_{(\alpha/2)} = 0.311 \geq 1,96$ se encuentran en la región de rechazo respecto al valor de la media (μ).

CAPÍTULO V

DISCUSIÓN

5.1. Discusión de Resultados.

Según lo expuesto en el capítulo IV, se afirma que la evaluación de los intervalos de muestra patrón puede validar los resultados de los análisis de minerales polimetálicos, respecto a ello, en la presente investigación se consideraron tres hipótesis específicas, que buscaron establecer la existencia de la significancia mediante el método crítico Z y la asíntota de p-valor $= 0.000 \leq 0.05$ (tabla 32) en razón de las dimensiones de rendimiento primario y secundario y control de calidad. Takayama, et al (2018) y Coimbra, et al (2021), señalan la importancia del método cuantitativo para la detección de analitos en solutos como en soluciones, para determinar el valor del sesgo, tipo de método y tipo de muestra.

La investigación obtuvo como resultados en el patrón (empresa) de cobre en la media (μ) = 34.59, en SD (σ) = 0.08, una variación de muestra de 0.008, un Rango de 0.17, precisión = 0.013, LDI = 0.23 y un $R^2 = 0.85$. Mientras que el plomo tuvo la media (μ) = 55.77, en SD (σ) = 0.03, una variación de muestra de 0.08, un Rango de 0.65, precisión = 0.26, LDI = 0.84 y un $R^2 = 0.99$. Por último, en zinc la media (μ) = 55.19, en SD (σ) = 0.09, una variación de muestra de 0.01, un Rango de 0.19, precisión = 0.063, LDI = 0.27 y un $R^2 = 0.87$.

Badl y Buitrón, et al (2021), manifiestan de qué manera los compuestos de alta pureza y materiales de referencia, con ayuda en la estandarización de resultados en patrones de como el coeficiente de correlación ($R^2 > 0.999$), la precisión, LDI, LOQ y LOD; favorecen los resultados de los análisis de elementos.

Chukiwanka (2018), afirma que el método cuantitativo es muy favorable en el cálculo de ppm de Cu, mencionan un ajuste en la linealidad de tipo aceptable ($r^2 > 0.995$), un LDQ de 3.316 ppm (Cu), con una exactitud de 85% y 0.20 de incertidumbre (Cu), del mismo modo

Ramos y Quispe (2018) señalan que dicho método una distribución normal, veraz, precisa y robusta por lo que valida el método de ensayo.

Mientras que los resultados de las muestras de ajuste patrón para Cu fueron de una media (μ) = 26.44, en SD (σ) = 0.03, una variación de muestra de 0.001, un Rango de 0.12, precisión = 0.023, LOD = 26.53, LQD = 26.75. Para el plomo se tuvo una media (μ) = 63.49, en SD (σ) = 0.18, una variación de muestra de 0.032, un Rango de 0.65, precisión = 0.26, LOD = 63.98, LQD = 65.21. Por último, en zinc la media (μ) = 59.01, en SD (σ) = 0.062, una variación de muestra de 0.01, un Rango de 0.22, precisión = 0.028, LOD = 55.44, LQD = 59.62.

Condori y Pacco (2019), mencionan que existe mayor confiabilidad en métodos cuantitativos como el de AAS, y que favorecen en el control de calidad por el uso de replicas y blancos en la calibración, dentro de sus cálculos estadísticos se indicó una consistencia aceptable en H y K de Cochran, además de un valor significativo de P-value > 0.05 dentro de la normalidad de datos, la validación fue aceptable, con una precisión de 3% de error (muestras gemelas), duplicados 7% de error, inter-laboratorio 5% de error, la exactitud tuvo un sesgo de 4% (aceptable). De igual forma Martínez (2019) testifica que la veracidad, exactitud y confiabilidad para establecer una repetibilidad a las muestras patrones y los límites de control, con una desviación estándar de Cu 0.0091, Pb 0.0010, Zn 0.0046, favorece a la optimización económica de los procesos analíticos, además que mejora la cantidad de lecturas de 60 a 220 en una hora.

Para finalizar este apartado los resultados encontrados cumplen los parámetros normales dentro de la estadística a través de Real Statistics (Excel) y SPSS, y rechazan la hipótesis nula con valor de $Z_{(X,Y)} = 0,281 \geq 0.310 \geq Z_{(\alpha/2)}$ y el p-valor = $0.001 \leq 0.05$ (bilateral) aun 95% de confiabilidad, admitiendo que la evaluación de los intervalos de la muestra patrón valida los resultados de análisis de minerales polimetálicos, siempre y cuando se cumpla con los protocolos establecidos.

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1. Conclusiones.

El objetivo de estudio fue evaluar en qué medida los intervalos de la muestra patrón validarían los resultados de análisis de minerales polimetálicos, para ello se empleó una población de 63 lecturas analíticas, de donde se obtuvo una muestra de 54 valoraciones de analitos (Cu, Pb y Zn), las cuales fueron procesadas para determinar la significancia entre las variables, dimensiones e indicadores, a través de Real Statistics (Excel) y SPSS se estableció la normalidad de los datos, y se rechazó la hipótesis nula general con valor de $Z_{(X,Y)} = 0,281 \geq 0.310 \geq Z_{(\alpha/2)}$ y el p-valor = $0.001 \leq 0.05$ (bilateral) aun 95% de confiabilidad, por lo que se admitido la hipótesis propuesta.

En la H_i , se verifico la normalidad de los datos, obteniendo valores de $Z = 0,285 \geq Z_{(\alpha/2)}$ y p-valor = $0.001 \leq 0.05$ (bilateral), determinando la existencia de significancia entre los intervalos de muestra patrón y el rendimiento primario de los resultados de validación para análisis de minerales polimetálicos, puesto que los indicadores de Precisión, Exactitud, LOD y LDI son de alta consideración en la validación de resultados respecto a la concentración de analitos.

De igual manera en la H_{ii} , los valores de $Z = 0,332 \geq Z_{(\alpha/2)}$ y el p-valor = $0.001 \leq 0.05$ (bilateral), manifestando la existencia de significancia entre los intervalos de muestra patrón y el rendimiento secundario de los resultados de validación para análisis de minerales polimetálicos, pues los indicadores de LDQ, Rango y Linealidad son de gran necesidad en la validación de resultados respecto a la concentración de los analitos

Por último, en la H_{iii} el valor de $Z = 0,311 \geq Z_{(\alpha/2)}$ y el p-valor = $0.001 \leq 0.05$ (bilateral), confirmaron la existencia de significancia entre los intervalos de muestra patrón y el control de calidad de los resultados análisis para minerales polimetálicos, ya que los indicadores de

Validación del analito, Control intra e inter laboratorio y Calibración son de alta consideración en la validación de resultados de la concentración de los analitos de Cu, Pb y Zn, según refiere la literatura de los parámetros de confiabilidad en validación de análisis.

6.2. Recomendaciones.

Las recomendaciones que se tiene para el siguiente estudio son los que se describirá a continuación:

Identificar antes de iniciar el proceso de análisis el método a emplear, y que este cumpla con el protocolo establecido.

Actualizar las plantillas del sistema para el control y recurrencia de los análisis de muestra patrón, y los de minerales polimetálicos.

Realizar permanentemente de 5 a 6 corridas analitos para determinar la linealidad de los resultados analíticos.

Mantener actualizado el estándar de medición internacional, de acuerdo al ajuste del patrón interno.

Conservar muestras testigos de los análisis de minerales polimetálico

Verificar la limpieza de los instrumentos antes de realizar a corrida de los patrones de muestra.

Establecer por adelantado que parámetros del rendimiento primario y secundario se ha de necesitar para evitar desperdiciar reactivos y horas hombre.

Realizar sin omisiones los controles de calidad de los ensayos realizados en la validación de analito, control intra e inter laboratorio y los de calibración de patrones.

CAPÍTULO VII

FUENTES DE INFORMACIÓN

7.1. Fuentes Bibliográficas.

- Badl, C. (2021). ¹ Optimisation and validation of an X-ray fluorescence method for the analysis of mineral sands oxides. ⁴¹ *Master of Applied Science in Chemistry*. Cape Peninsula University of Technology. Obtenido de https://etd.cput.ac.za/bitstream/20.500.11838/3324/1/Badla_Cramwell_207118060.pdf
- Beckhoff, B., Kamngießer, B., Langhoff, N., Wedell, R., & Wolff, H. (2005). ¹ *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. Berlin: Springer.
- Bernal, C. (2010). *Metodología de la investigación*. Bogota D.C: Pearson educación .
- Carrasco, S. (2010). *Metodología de la investigación científica*. Lima: San Marcos.
- Castro, A. (1998). Recuperación de metales preciosos, oro y plata, de los relaves de flotación por el método de segregación. ¹⁶ *Ingeniero Químico*. Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima. Obtenido de <https://hdl.handle.net/20.500.12672/7858>
- Chukiwanka, L. (2018). Validación de un método analítico por espectroscopía de absorción atómica para la determinación de cobre, molibdeno y hierro en muestras geológicas. *Tesis de título*. ¹³ Universidad Nacional de San Agustín, Arequipa. Obtenido de <http://repositorio.unsa.edu.pe/bitstream/handle/UNSA/5348/QUchqula.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Condori, J., & Pacco, A. (2019). Implementación de un sistema de aseguramiento de la calidad en ensayos por vía seca, para mejorar la confiabilidad de resultados de laboratorio químico de minerales. *Tesis de título*. ¹³ Universidad Nacional de San Agustín, Arequipa. Obtenido de <http://repositorio.unsa.edu.pe/bitstream/handle/UNSA/10507/IQpayaar%26covaji.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

- Enger, K. (2014). ²⁵ Validation, analysis and comparison of two chromatographic methods developed for analysis of amines in peat soil-water samples. *Master Thesis*. ²³ Norwegian University of Life Sciences. Obtenido de <https://nmbu.brage.unit.no/nmbu-xmlui/bitstream/handle/11250/221740/Dybendal%202014.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Grant, E., & Leavenworth, R. (1988). ⁴⁴ *Statistical Quality Control*. New York: McGraw-Hill.
- ⁴³ Harris, D. (2010). *Quantitative chemical analysis*. New York: Freeman.
- Hernandez, R., Fernandez, C., & Batista, P. (2014). *Metodología de la investigación*. CD Mexico: McGraw Hill Education.
- ³⁸ Hoffmann, E., & Stroobant, V. (2007). *Mass spectrometry: principles and applications*. Chichester: Wiley.
- ³⁹ Huber, L. (2007). *Validation and qualification in analytical laboratories*. Londres: Informa Healthcare.
- ³⁷ Huber, L. (2009). *Analytical Instrument Qualification and System Validation*. Alemania: Agilent Technologies.
- Martinez, M. (2019). Optimización económica en el proceso del análisis químico de minerales de cobre, plomo y zinc por espectroscopía de absorción atómica en la empresa SGS del Peru SAC. *Ingeniero Químico*. Universidad Nacional San Cristobal de Huamanga, Ayacucho. Obtenido de chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglefindmkaj/http://209.45.73.22/bitstream/UNSCH/3423/1/TESIS%20Q512_Mar.pdf
- Miller, J., & Miller, J. (2018). ¹ *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*. 7 ed. Harlow: Prentice Hall.
- Morales, E. (2016). Extracción de plata y oro del relave sulfurado de la Minera Santa Fe por lixiviación con adición de peróxido de hidrógeno y acetato de plomo. *Ingeniero*

- Metalúrgico*. ²⁰ Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima. Obtenido de https://cybertesis.unmsm.edu.pe/bitstream/handle/20.500.12672/5518/Morales_le.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- Palella, S., & Martins, F. (2012). *Metodología de la investigación cuantitativa*. Caracas: FIDUPEL.
- Ponce, A. (2022). *Optimización en la digestión de muestras para el análisis de cobre por absorción atómica en laboratorio geoquímico Cotabambas - Apurímac 2021*. Universidad Nacional del Altiplano, Puno. ¹⁶ Obtenido de <http://repositorio.unap.edu.pe/handle/UNAP/18365>
- ¹ Potts, P. (2013). *A Handbook of Silicate Rock Analysis. 1 ed.* New York: Springer.
- Ramos, E., & Quispe, J. (2018). Determinación del intervalo de confianza en análisis de minerales de plomo por métodos volumétricos y de absorción atómica. *Ingeniero químico*. Universidad Nacional del Centro del Perú, Huancayo. ³⁰ Obtenido de <https://repositorio.uncp.edu.pe/handle/20.500.12894/5077>
- ³ Taylor, J., & Oppermann, H. (1986). *Handbook for the Quality Assurance of Metrological Measurements*. Obtenido de NIST Technical Series Publications: <https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/Legacy/hb/nbshandbook145.pdf>
- Thomsomp , M., Ellison, S., & Wood , R. (2002). ¹⁰ Harmonized Guidelines for Single-Laboratory Validation of Methods of Analysis. *IUPAC*, 835 - 855. Obtenido de <https://publications.iupac.org/pac/2002/pdf/7405x0835.pdf>
- ¹⁰ Trujillo, E. (2006). Validation of Qualitative Analytical Methods. *Tesis doctoral*. Universitat Rovira i Virgili. Obtenido de <https://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/9004/EstherTrullols.pdfProf?sequence=1>
- Villadiego, M. (2022). Validación de un método analítico para la determinación de cobre (Cu) por espectroscopia de absorción atómica de llama en agua potable, natural y residual en

el Laboratorio de Aguas de la Universidad de Córdoba. *Título de Químico*. Universidad de Córdoba, Córdoba. ³⁶ Obtenido de <https://repositorio.unicordoba.edu.co/handle/ucordoba/3899>

¹⁷ 5.1. Fuentes Hemerográficas

¹⁷ Boqué, R., Maroto, A., Riu, J., & Rius, F. (2002). Validation of Analytical Methods. *Grasas Y Aceites*, 128-43. doi:10.3989/gya.2002.v53.i1.295.

Buitrón, D., Barona, D., Iturra, F., & León, J. (2021). Validación del método para la determinación de oro por ensayo al fuego combinado con espectrometría de absorción atómica en muestras geológicas mineras metalúrgicas. *InfoAnalítica*, 119-136. doi:DOI: <https://doi.org/10.26807/ia.v9i1.188>

Coimbra, R., Rocha, F., Immenhauser, A., Olòriz, F., Terroso, D., & Horikx, M. (2021). Minerales de arcilla alojados en carbonato: una reevaluación crítica de los métodos de extracción y su posible sesgo en la información paleoambiental. *Reseñas de Ciencias de la Tierra*, 214, 1-21. doi:<https://doi.org/10.1016/j.earscrev.2021.103502>

²⁸ Davies, D. (1970). A method of gas chromatography for quantitative analysis of blood-gases. *British Journal of Anaesthesia*, 19 - 31. ²⁷ Obtenido de <https://pdf.sciencedirectassets.com/318044/1-s2.0-S0007091217X67135/1-s2.0-S0007091217506248/main.pdf?X-Amz-Security-Token=IQoJb3JpZ2luX2VjEBsaCXVzLWVhc3QtMSJGMEQCIFXDX3G7zhFQdMI FYA6JnzwxCHfTRM%2Fyeb1u3Fe1%2Bm9sAiB1V8eG5B%2BXt2gAwadKksIqIQ pZ%2F91UzkzWr2cb>

³³ Horwitz, W. (1995). Protocol for the Design, Conduct and Interpretation of method-Performance Studies. *Pure & Appl. Chem*, 331-343. Obtenido de <https://publications.iupac.org/pac/1995/pdf/6702x0331.pdf>

- Hund, E., Massart, D., & Smeyers-Verbeke, J. (2000). Inter-laboratory studies in analytical chemistry. *Analytica Chimica Acta*, 145–165. doi:10.1.1.541.7677&rep=rep1&type=pdf
- Massart, D., Vandeginste, B., Buydens, L., De Jong, S., Lewi, P., & Smeyers-Verbeke, J. (1997). Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A. *Data Handling in Science and Technology Volume 20A*, 867. doi:https://doi.org/10.1021/ci980427d
- Prichard, E., & Barwick, V. (2007). *Quality Assurance in Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons Ltd, 70-73. doi:http://dx.doi.org/10.1002/9780470517772
- Takayama, T., Murao, R., & Kimura, M. (2018). Quantitative Analysis of Mineral Phases in Iron-ore Sinter by the Rietveld Method of X-ray Diffraction Patterns. *ISIJ International*, 58(6), pp. 1069-1078. doi: https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2017-717

5.2. Fuentes Documentales

- Eurachem . (1998). *The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*. Obtenido de EURACHEM : <https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/valid.pdf>
- Eurachem. (2014). *The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A laboratory guide to method validation and related topics. 2 ed.* Teddington: Copyright LGC.
- ISO. (1989). *Certification of reference materials-General and statistical principles*. Obtenido de ISO: <https://www.iso.org/standard/19741.html>
- ISO 9000. (2005). *Sistemas de gestión de la calidad Fundamentos y Vocabulario*. doi:10.1111/j.1365-2125.1994.tb05705.x
- ISO/EC. (1997). *Proficiency testing by interlaboratory comparison. Part 1: Development and operation of proficiency testing schemes*. Obtenido de Infostore:

https://infostore.saiglobal.com/preview/293463072807.pdf?sku=131157_SAIG_AS_A_S_277849

MARLAP. (2015). ³⁵ *Manual Volume I: Chapter 6, Selection and application of an analytical method.* EPA. ¹⁸ Obtenido de <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-05/documents/402-b-04-001a-06-final.pdf>

¹ Willis, J., Turner, K., & Pritchard, G. (2011). *XRF in the Workplace: A Guide to Practical XRF Spectrometry. PAnalytical.*

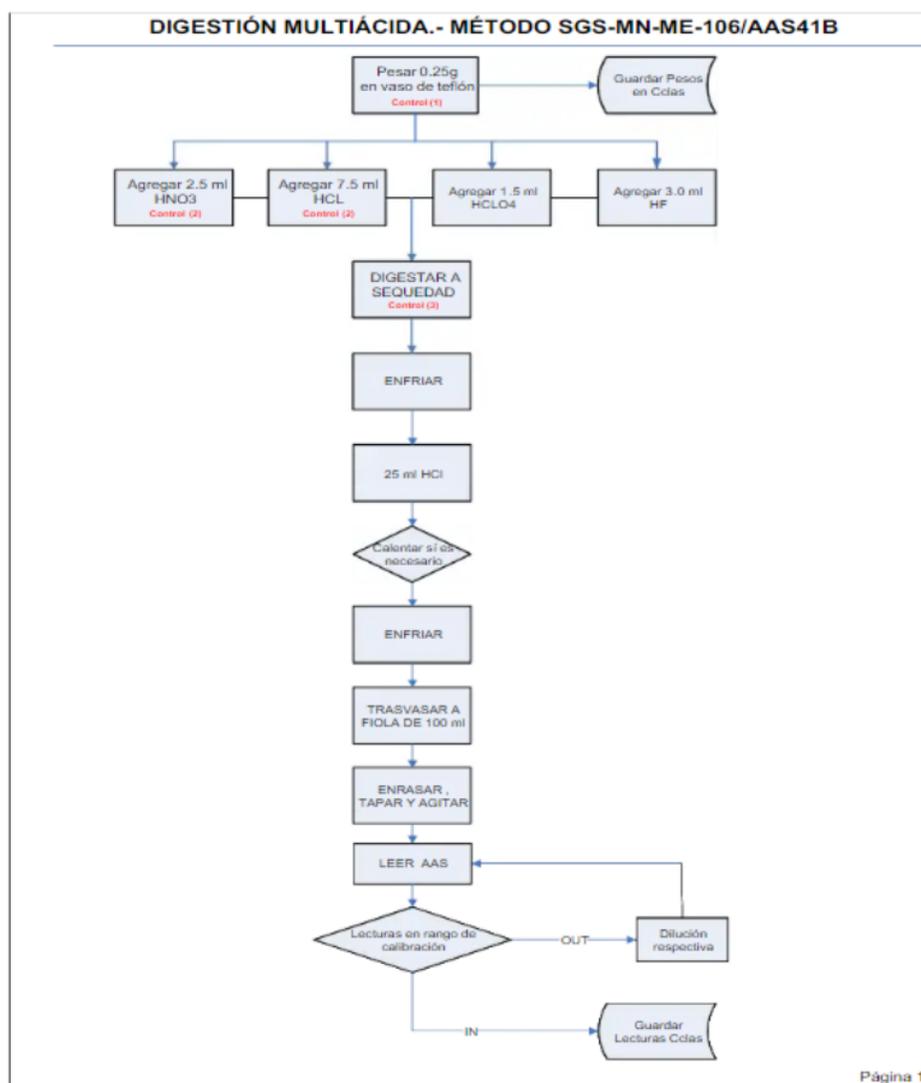
5.3. Fuentes Electrónicas

AOAC. (2002). *Method Validation Programs. Peer Verified Programs.* Obtenido de AOAC: [http://aoac.org/vmeth/peerverimtd\[1\].htm](http://aoac.org/vmeth/peerverimtd[1].htm).

ANEXOS

Anexo 1: Digestión multiácida - AAS

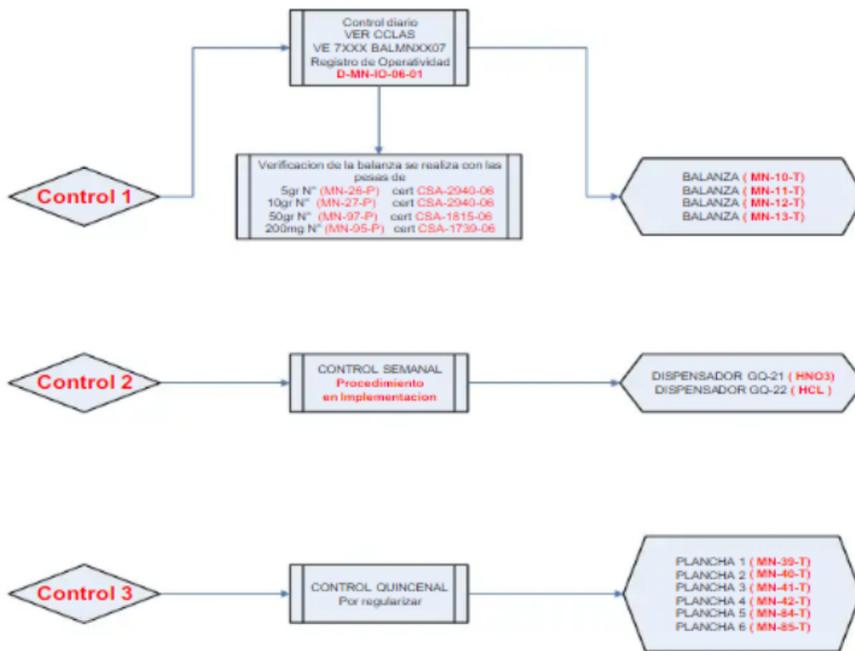
	MÉTODO DE ENSAYO SISTEMA DE GESTIÓN DE LA CALIDAD	Código : SGS-MN-ME-106 Revisión : 03 Página : 4 de 5 Fecha : Febrero 2007 Revisado : EZ, CZ, CM Aprobado : CP, MR
	Título: MUESTRAS MENAS: DIGESTIÓN MULTIÁCIDA - ABSORCIÓN ATÓMICA	
Copia Asignada a:		



Anexo 2. Digestión multiácida SGS

	MÉTODO DE ENSAYO SISTEMA DE GESTIÓN DE LA CALIDAD	Código : SGS-MN-ME-106 Revisión : 03 Página : 5 de 5 Fecha : Febrero 2007 Revisado : EZ, CZ, CM Aprobado : CP, MR
	Título: MUESTRAS MENAS: DIGESTIÓN MULTIÁCIDICA - ABSORCIÓN ATÓMICA	
Copia Asignada a:		

DIGESTIÓN MULTIÁCIDICA.- MÉTODO SGS-MN-ME-106/AAS41B



Anexo 3 -a. Validación operacional AAS

VERIFICACION OPERACIONAL

Cliente:	SGS DEL PERU
Contacto - Responsable:	
Instrumento:	ESPECTRÓMETRO DE ABSORCIÓN ATÓMICA
Modelo:	SPECTRAA 55B
Número de serie:	EL07033630
Identificación interna del equipo:	INIGQ-90T
Fecha actual / Fecha próximo mantenimiento:	DE ENERO DE 2022 / JULIO DE 2022

Ponga una marca en la sección correspondiente, después de haber realizado la verificación respectiva.

Agregue una descripción de lo realizado en la sección "Comentarios", si es necesario; cuando se realice alguna acción correctiva o cuando se observa una discrepancia menor que no amerita que sea tomada una acción correctiva.

Si se requiere espacio adicional, escriba los comentarios en hojas extras e incluya esas páginas en esta lista de verificación.

1. VERIFICACION DE LA ABSORBANCIA

Se usa una lámpara de cobre y una solución de Cu de 5 ppm para determinar la absorbancia del equipo de acuerdo a las siguientes especificaciones:

TEST DE ABSORBANCIA (SE ADJUNTA RESULTADOS DEL SOFTWARE SPECTRAA AL FINAL)

Llama	WL	F. SPOILER	SPEC	MEDIDO	PASA
Aire/Acet	324.75 nm	■	> 0.5	0.57	■

VELOCIDAD DE TOMA DE MUESTRA DEL NEBULIZADOR

MEDIDO	SPEC	PASA
8 ml/min	5 - 8 ml/min	■

COMENTARIOS

El equipo queda en el modo de alto sólido. El ruido instrumental del equipo es 0.0001UA, el cual esta dentro de la especificación, especificación: < 0.001UA.

1. VERIFICACION MEDIANTE SOFTWARE DE DIAGNOSTICO SVD (SE ADJUNTA REPORTE)

PASA

Verificación de la frecuencia	■
Verificación del suministro de energía	■
Verificación del balance del haz	■
Pependicularidad del grating (lámpara codificada de cobre)	■

Anexo 4 – a. Validación operacional AAS

<i>Repetibilidad de longitud de onda</i>	■
<i>Verificación mecánica</i>	■
<i>Motor de Longitud de onda</i>	■
<i>Motor de ranura</i>	■
<i>Motor de la torreta</i>	■
<i>Motor de ajuste automático del quemador</i>	■
<i>Misceláneos</i>	■
<i>Linealidad de procesamiento de señal</i>	■
<i>Sensores de seguridad</i>	■
<i>Quemador fijado</i>	■
<i>Quemador de N2O fijado</i>	■
<i>Puerta de seguridad de llama</i>	■
<i>Control de gases fijado</i>	■
<i>Tapón de alivio de presión</i>	■
<i>Trampa de líquido fijada</i>	■
<i>Detector de llama</i>	■
<i>Unidad de control de gases activa</i>	■
<i>Presión de oxidante</i>	■
<i>Cambio de oxidante de aire a N2O</i>	■
<i>Ignición</i>	■
<i>Auto reconocimiento de lámparas</i>	■
<i>Monitorización de la temperatura GTA</i>	■

COMENTARIOS

Los test realizados desde el software de diagnóstico SVD arrojaron resultados satisfactorios.

CONCLUSIONES, OBSERVACIONES, RECOMENDACIONES FINALES

Ingeniero de Servicio:		-----
Cliente:	SGS DEL PERU	conforme

El equipo se encuentra en condiciones estándares de operación.

Coloque esta lista de verificación y una copia de todos los test y anexos, realizados en la verificación operacional, en el historial del instrumento.

Anexo 5. Formato de validación de analito de Cu.

VALIDACION DE CU46

cu %	cobre por volumetria		
patron de empresa			
	A-1	A-2	A-3
PT CU45	34.65	34.26	34.71
PT CU45	34.58	34.56	34.68
PT CU45	34.48	34.42	34.69
PT CU45	34.66	34.52	34.70
VCV	34.67		
min	34.3199		
max	35.0201		

PT CU46	A-1	A-2	A-3
PT MV2201046.0006	26.40	26.45	26.46
PT MV2201046.0006	26.45	26.41	26.45
PT MV2201046.0020	26.41	26.44	26.45
PT MV2201046.0020	26.39	26.3	26.43
PT MV2201046.0040	26.44	26.45	26.47
PT MV2201046.0040	26.42	26.39	26.45
PT MV2201046.0060	26.45	26.41	26.4
PT MV2201046.0060	26.44	26.45	26.45
PT MV2201046.0090	26.44	26.36	26.45
PT MV2201046.0090	26.46	26.34	26.48
PT MV2201046.0110	26.41	26.48	26.49
PT MV2201046.0110	26.47	26.46	26.43
PT MV2201046.0130	26.42	26.42	26.46
PT MV2201046.0130	26.44	26.41	26.43

patron estandar internacional			
STD OREAS994	29.89	29.96	30.08
STD OREAS994	29.91	29.94	30.09
VCV %	30.00		
min	29.91		
max	30.09		

Anexo 6: Formato de validación de analito de Pb

VALIDACION DE Pb			
ESQUEMA	PB % por volumetria		
	A-1	A-2	A-3
PT_PB22	55.76	56.06	55.7
PT_PB22	55.68	55.76	55.72
PT_PB22	55.40	55.40	55.40
PT_PB23	56.04	56.04	56.04
VCV	55.72		
MIN	55.40		
MAX	56.06		
Patron de ajuste			
a	A-1	A-2	A-3
PT_MV2200798.12	63.32	63.01	63.15
PT_MV2200798.12	63.27	63.66	63.37
PT_MV2200798.12	63.62	63.58	63.5
PT_MV2200798.12	63.25	63.64	62.79
PT_MV2200798.12	63.48	63.66	62.99
PT_MV2200798.12	63.39	63.69	63.5
PT_MV2200798.12	63.69	63.58	63.49
PT_MV2200798.12	63.66	63.63	63.25
PT_MV2200798.12	63.36	63.65	63.48
PT_MV2200798.12	63.44	63.63	63.3
PT_MV2200798.12	63.57	63.56	63.46
PT_MV2200798.12	63.41	63.69	63.39
PT_MV2200798.12	63.55	63.61	63.39
PT_MV2200798.12	63.53	63.56	63.46
PT_MV2200798.12	63.36	63.55	63.62
STD_OREAS353	61.24	61.26	61.32
STD_OREAS353	61.22	61.28	61.33
VCV %	61.26		
MIN	61.19		
MAX	61.34		

Anexo 7. Formato de validación de analito de Zn

VALIDACION DE ZNC4			
ESQUEMA	ZN % Volumetrica		
	A-1	A-2	A-3
PT_CZN-4	55.15	55.24	55.25
PT_CZN-4	55.03	55.04	55.05
PT_CZN-4	55.02	55.27	55.28
PT_CZN-4	55.11	55.24	55.25
VCV	55.24		
min	55.02		
max	55.28		
PT_ZNC4	A-1	A-2	A-3
PT_MV2200799.2	58.89	59.03	59.08
PT_MV2200799.2	58.87	59.11	58.98
PT_MV2200799.2	58.88	59.16	59.15
PT_MV2200799.2	58.94	58.95	58.96
PT_MV2200799.2	58.95	59.12	59.09
PT_MV2200799.2	58.89	59.11	58.82
PT_MV2200799.2	58.9	59.13	59.1
PT_MV2200799.2	58.85	59.1	59
PT_MV2200799.2	58.87	59.04	58.96
PT_MV2200799.2	58.9	59.04	59.08
PT_MV2200799.2	58.9	59.09	59.04
PT_MV2200799.2	58.87	58.94	59.03
PT_MV2200799.2	58.93	59.17	59.12
PT_MV2200799.2	58.91	59.03	58.89
PT_MV2200799.2	58.89	59.13	59.00
		PT_MV2200799.12	PT_MV2200799.22
	A-1	A-2	A-3
STD_OREAS354	49.31	49.15	49.16
STD_OREAS354	49.24	49.18	49.19
VCV	49.30%		

"EVALUACIÓN DE LOS INTERVALOS DE MUESTRA PATRON PARA VALIDAR LOS RESULTADOS DE ANÁLISIS DE MINERALES POLIMETÁLICOS"

INFORME DE ORIGINALIDAD

18% EN

INDICE DE SIMILITUD

17%

FUENTES DE INTERNET

6%

PUBLICACIONES

6%

TRABAJOS DEL ESTUDIANTE

FUENTES PRIMARIAS

1	etd.cput.ac.za Fuente de Internet	6%
2	static02.nmbu.no Fuente de Internet	3%
3	ijpijournals.com Fuente de Internet	2%
4	www.apvma.gov.au Fuente de Internet	1%
5	Esther Trullols, Itziar Ruisánchez, F.Xavier Rius. "Validation of qualitative analytical methods", TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2004 Publicación	1%
6	www.researchgate.net Fuente de Internet	<1%
7	Submitted to Higher Education Commission Pakistan Trabajo del estudiante	<1%

8	eprints.usm.my Fuente de Internet	<1 %
9	www.jstage.jst.go.jp Fuente de Internet	<1 %
10	Submitted to University of Wales Swansea Trabajo del estudiante	<1 %
11	repositorio.une.edu.pe Fuente de Internet	<1 %
12	www.effichem.com Fuente de Internet	<1 %
13	repositorio.uma.edu.pe Fuente de Internet	<1 %
14	etd.hu.edu.et Fuente de Internet	<1 %
15	Submitted to University of Lincoln Trabajo del estudiante	<1 %
16	repositorio.ucv.edu.pe Fuente de Internet	<1 %
17	nportal0.urv.cat:18080 Fuente de Internet	<1 %
18	wattsupwiththat.com Fuente de Internet	<1 %
19	ijpsr.com Fuente de Internet	<1 %

20	apuntesuniversitarios.upeu.edu.pe Fuente de Internet	<1 %
21	1library.co Fuente de Internet	<1 %
22	Submitted to University of Kent at Canterbury Trabajo del estudiante	<1 %
23	czasopisma.up.lublin.pl Fuente de Internet	<1 %
24	www.tandfonline.com Fuente de Internet	<1 %
25	brage.bibsys.no Fuente de Internet	<1 %
26	repositorio.upse.edu.ec Fuente de Internet	<1 %
27	Submitted to North East Scotland College Trabajo del estudiante	<1 %
28	Submitted to Staffordshire University Trabajo del estudiante	<1 %
29	docs.neu.edu.tr Fuente de Internet	<1 %
30	repositorio.unsch.edu.pe Fuente de Internet	<1 %
31	López, M. Isabel, M. Pilar Callao, and Itziar Ruisánchez. "A tutorial on the validation of	<1 %

qualitative methods: From the univariate to the multivariate approach", *Analytica Chimica Acta*, 2015.

Publicación

32

link.springer.com

Fuente de Internet

<1 %

33

onlinelibrary.wiley.com

Fuente de Internet

<1 %

34

www.intechopen.com

Fuente de Internet

<1 %

35

19january2021snapshot.epa.gov

Fuente de Internet

<1 %

36

Franklin Torres-Bejarano, Jesús García-Gallego, Javier Salcedo-Salgado. "Numerical modeling of nutrient transport to assess the agricultural impact on the trophic state of reservoirs", *International Soil and Water Conservation Research*, 2022

Publicación

<1 %

37

Submitted to University of College Cork

Trabajo del estudiante

<1 %

38

etheses.whiterose.ac.uk

Fuente de Internet

<1 %

39

www.frontiersin.org

Fuente de Internet

<1 %

www.medcraveonline.com

40

Fuente de Internet

<1 %

41

www.grafiati.com

Fuente de Internet

<1 %

42

www.navylabs.navy.mil

Fuente de Internet

<1 %

43

www.gri.ipt.pt

Fuente de Internet

<1 %

44

Christoph Fischbacher. "Quality Assurance in Analytical Chemistry", Wiley, 2006

Publicación

<1 %

45

Traceability in Chemical Measurement, 2005.

Publicación

<1 %

46

repository.ub.ac.id

Fuente de Internet

<1 %

47

bictel.ulg.ac.be

Fuente de Internet

<1 %

Excluir citas

Apagado

Excluir coincidencias

Apagado

Excluir bibliografía

Apagado