

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL



**FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS QUÍMICA Y AMBIENTALES**

PROYECTO DE TITULACIÓN

PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE:

**“MAGÍSTER EN GESTIÓN INTEGRAL DE LABORATORIOS DE
QUÍMICA”**

TEMA:

**VALIDACIÓN DE UN MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DE
COBRE EN MUESTRAS GEOLÓGICAS POR ESPECTROSCOPÍA
DE ABSORCIÓN ATÓMICA (EAA), PARA EL LABORATORIO
METALÚRGICO DE UNA EMPRESA MINERA DE CONCENTRADO
DE COBRE DE LA PROVINCIA DE ZAMORA CHINCHIPE.**

AUTOR:

MARIANA BELÉN ORTIZ GUAMÁN

Guayaquil - Ecuador

2025

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

RESUMEN

En este trabajo se validó un método analítico para determinar cobre en muestras geológicas mediante espectroscopía de absorción atómica. Los parámetros evaluados incluyeron selectividad, linealidad y rango de trabajo, sensibilidad, límite de detección, límite de cuantificación, exactitud, precisión y robustez. También se evaluaron las modificaciones realizadas al método normalizado GB/T 14353, destacando beneficios en términos de cantidad de reactivo, costos y eficiencia en la descomposición química de la muestra.

La metodología validada mostró que, para las tres gráficas realizadas en tres días, el método fue lineal, con valores de r^2 superiores a 0.995. La selectividad del método se evaluó mediante análisis del MRC, obteniendo un porcentaje de error inferior al sesgo máximo del 1%, considerado aceptable. El límite de detección fue de 0.00047 mg/L y el límite de cuantificación de 0.00473 mg/L. La sensibilidad se determinó con una pendiente de 0.0414, indicando que el método fue suficientemente sensible. Los valores de exactitud, expresados como porcentajes de recuperación, se encontraron dentro del rango aceptable de $100 \pm 15\%$. El estudio de precisión para la cuantificación de cobre mostró una variabilidad menor al 1%. La robustez se evaluó mediante un diseño de Plackett-Burman, demostrando que el método fue robusto para las variables Aa (Ácido clorhídrico) y Cc (Bifluoruro de amonio), pero no para la variable Bb (Ácido nítrico), ya que superó el límite de 0.1365.

Además, se destacó que el uso de bifluoruro de amonio en el método modificado aumentó la capacidad de disolución y extracción de cobre, mejorando las tasas de recuperación en comparación con el método normalizado. La implementación de agua destilada de manera más precisa contribuyó a un mejor control del proceso, garantizando mezclas más homogéneas. La reducción progresiva en el volumen de ácido clorhídrico demostró ser efectiva para obtener una digestión química más eficiente y controlada.

Palabras clave: Validación, Espectroscopía de Absorción Atómica, Cobre

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

ABSTRACT

In this work, an analytical method for determining copper in geological samples using atomic absorption spectroscopy was validated. The parameters evaluated included selectivity, linearity and working range, sensitivity, detection limit, quantification limit, accuracy, precision and robustness. Modifications made to the standardized method GB/T 14353 were also evaluated, highlighting benefits in terms of reagent quantity, costs and efficiency in the chemical decomposition of the sample.

The validated methodology showed that, for the three graphs made in three days, the method was linear, with r^2 values greater than 0.995. The selectivity of the method was evaluated by CRM analysis, obtaining an error percentage lower than the maximum bias of 1%, considered acceptable. The detection limit was 0.00047 mg/L and the quantification limit was 0.00473 mg/L. The sensitivity was determined with a slope of 0.0414, indicating that the method was sufficiently sensitive. Accuracy values, expressed as recovery percentages, were within the acceptable range of $100 \pm 15\%$. The precision study for copper quantification showed variability of less than 1%. Robustness was assessed using a Plackett-Burman design, showing that the method was robust for variables Aa (Hydrochloric acid) and Cc (Ammonium bifluoride), but not for variable Bb (Nitric acid), as it exceeded the limit of 0.1365.

In addition, it was highlighted that the use of ammonium bifluoride in the modified method increased the copper dissolution and extraction capacity, improving recovery rates compared to the standardized method. The implementation of distilled water in a more precise manner contributed to better process control, ensuring more homogeneous mixtures. The progressive reduction in the volume of hydrochloric acid proved to be effective in obtaining a more efficient and controlled chemical digestion.

Keywords: Validation, Atomic Absorption Spectroscopy, Copper

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

DEDICATORIA

A mis queridos padres,

Por ser mi pilar inalterable, por su incondicional amor y por todos sus sacrificios que hicieron para que este sueño se cumpla. Gracias por su apoyo, sus enseñanzas y por creer siempre en mí.

Este logro es tan suyo como mío.

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

AGRADECIMIENTO

A mis padres, por ser mi mayor inspiración y apoyo incondicional. Gracias por su amor, paciencia y sacrificio, que han sido fundamentales en cada paso de mi camino profesional y personal. Su esfuerzo y confianza en mí han sido el motor que me impulsó a alcanzar esta meta.

Al Dr. César, mi tutor de tesis, por su invaluable orientación, paciencia y compromiso durante todo este proceso. Sus enseñanzas y consejos no solo han enriquecido este trabajo. Le agradezco profundamente por su dedicación y por compartir sus conocimientos conmigo.

A todos quienes, de una u otra manera, contribuyeron a la realización de esta tesis, mi más sincero agradecimiento.

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

DECLARACIÓN EXPRESA

La responsabilidad por los hechos y doctrinas expuestas en este Proyecto de Titulación, me corresponde exclusivamente y ha sido desarrollado respetando derechos intelectuales de terceros conforme las citas que constan en el documento, cuyas fuentes se incorporan en las referencias o bibliografías. Consecuentemente este trabajo es de mi total autoría. El patrimonio intelectual del mismo, corresponde exclusivamente a la ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL.

En virtud de esta declaración, me responsabilizo del contenido, veracidad y alcance del Trabajo de Titulación referido.

Mariana Belén Ortiz Guamán

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

TRIBUNAL DE GRADUACIÓN

Joel Vielma Puente, PhD
PRESIDENTE

Cesar Augusto Araque Molina, PhD
TUTOR

Joan Vera Villalobos, PhD.
DOCENTE EVALUADOR

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

ABREVIATURAS O SIGLAS

EAA: Espectroscopía de Absorción Atómica.

ISO: International Organization for Standardization.

IEC: International Electrotechnical Commission.

Reglamento (CE): hace referencia a una norma jurídica vinculante emitida por la Unión Europea (UE) bajo el marco de la Comunidad Europea (CE).

AESAN: Guías de la Agencia Española de Seguridad Alimentaria y Nutrición.

USGS: United States Geological Survey, que en español se traduce como Servicio Geológico de los Estados Unidos.

HER: Reacción de Evolución de Hidrógeno.

OER: Reacción de Evolución de Oxígeno.

ORR: Reacción de Reducción de Oxígeno.

NRR: Reacción de Reducción de Nitrógeno.

CO₂RR: Reacción de Reducción de Dióxido de Carbono.

SAC: Catálisis de Átomo Único

AESAN: Guías de la Agencia Española de Seguridad Alimentaria y Nutrición.

OMS: Organización Mundial de la Salud.

FAO: Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura.

FAAS: Flame Atomic Absorption Spectroscopy, que en español se traduce como Espectroscopía de Absorción Atómica con Llama.

ETAAS: EAA de atomización electrotermal.

CVG-AAS: EAA de generación de vapor químico.

ICP-OES: Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy, que en español se traduce como Espectroscopía de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente.

ICP-MS: espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente.

HR-CS AAS: espectrometría de absorción atómica de fuente continua de alta resolución.

FDA: (por sus siglas en inglés) es la “Food and Drug Administration”, que en español se traduce como Administración de Alimentos y Medicamentos. Es una agencia del gobierno de los Estados Unidos que forma parte del Departamento de Salud y Servicios Humanos (HHS).

MRC: materiales de referencia certificados.

LD: Límite de detección.

LC: Límite de Cuantificación

ICP-MS: Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente.

%RSD: porcentaje de desviación estándar relativa.

ANOVA: Analysis of Variance, que en español se traduce como Análisis de Varianza, este método estadístico se llama así porque analiza las fuentes de variación en un conjunto de datos para determinar si las diferencias entre las

	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

medias de varios grupos son estadísticamente significativas o si simplemente se deben al azar.

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

TABLA DE CONTENIDO

CAPÍTULO 1	1
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Antecedentes.....	2
1.2. Descripción del problema.....	3
1.3. Objetivos.....	4
Objetivo general:	4
Objetivos específicos:	4
1.4. Hipótesis	4
1.5. Alcance	4
CAPÍTULO 2	5
2. MARCO TEÓRICO	5
2.1. Introducción a los metales y su relevancia en geología	5
2.1.1. Clasificación de los metales	5
2.1.1.1. Metales alcalinos:.....	5
2.1.1.2. Metales alcalinotérreos:	5
2.1.1.3. Metales de transición:	5
2.1.1.4. Metales de transición interna:.....	5
2.1.1.5. Metales representativos	6
2.1.1.6. Metales pesados y metales ligeros:.....	6
2.1.1.7. Metales preciosos:	6
2.1.1.8. Metales de aleación:	6
2.1.2. Importancia del cobre en la industria, economía y aplicaciones tecnológicas.....	6
2.1.3. Contenido de cobre en diferentes tipos de muestras geológicas y su implicancia en la minería.	7
2.2. Contaminación y regulación de metales en el medio ambiente	8
2.2.1. Efectos de la contaminación por metales pesados en el medio ambiente y la salud.....	8
2.2.2. Normativas y regulaciones que rigen el análisis de metales en muestras geológicas.....	9
2.3. Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA)	10
2.3.1. Principios y fundamentos de la técnica de EAA.....	10
2.3.2. Componentes y funcionamiento del espectrofotómetro de absorción atómica.	11

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

2.3.2.1.	Fuente de radiación:.....	11
2.3.2.2.	Atomizador:	11
2.3.2.3.	Monocromador:	13
2.3.2.4.	Detector:	13
2.3.2.5.	Sistema de lectura y procesamiento de Datos:.....	13
2.3.3.	Comparación con otras técnicas analíticas.....	13
2.4.	Validación de métodos analíticos	14
2.4.1.	Concepto de validación en el contexto de la química analítica.	14
2.4.2.	Importancia de la validación para asegurar la calidad y fiabilidad de los resultados analíticos.	14
2.4.3.	Parámetros de validación	14
2.4.3.1.	Selectividad.....	14
2.4.3.2.	Veracidad (sesgo)	15
2.4.3.3.	Linealidad.....	15
2.4.3.4.	Límite de detección (LD)	15
2.4.3.5.	Robustez o solidez	16
2.4.4.	Guías y estándares relevantes, especialmente ISO/IEC 17025:2017. 16	
2.4.4.1.	Norma ISO/IEC 17025:2017.....	16
2.4.4.2.	Guía de EURACHEM/CITAC para la Validación de Métodos Analíticos17	
2.4.4.3.	Guía ISO/IEC 17043 sobre Ensayos de Aptitud	17
2.4.4.4.	Guía para la Expresión de la Incertidumbre de Medida (GUM)	17
2.4.4.5.	ISO 15189 para Laboratorios Clínicos.....	18
2.5.	Desarrollo de un método robusto para la determinación de cobre	18
2.5.1.	Aspectos a considerar en el desarrollo de un método analítico	18
2.5.1.1.	Preparación de la muestra	18
2.5.1.2.	Calibración del equipo:.....	18
2.5.1.3.	Condiciones experimentales	18
2.5.1.4.	Especificidad y selectividad del método	18
2.5.1.5.	Control de calidad y validación del método	19
2.5.1.6.	Estimación y gestión de la incertidumbre	19
2.5.2.	Estrategias para optimizar la determinación de cobre en matrices geológicas, abordando interferencias potenciales y variabilidad de las muestras.....	19

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

2.6. Evaluación de requisitos de desempeño según ISO/IEC 17025:2017.....	20
2.6.1. Descripción de los requisitos establecidos por la norma para laboratorios de ensayo y calibración.....	20
2.6.1.1. Requisitos generales.....	20
2.6.1.2. Requisitos relativos a la estructura.....	20
2.6.1.3. Recursos Relativos a los Recursos:	20
2.6.1.4. Requisitos del proceso:	21
2.6.1.5. Requisitos del Sistema de Gestión.....	22
2.6.2. Relación entre la validación del método y la capacidad del laboratorio para obtener resultados precisos y reproducibles.....	22
2.6.3. Procedimientos para evaluar y documentar el cumplimiento de los requisitos de desempeño.....	23
CAPÍTULO 3	24
3. METODOLOGÍA.....	24
3.1. Enfoque de la investigación	24
3.1.1. Tipo de investigación.....	24
3.1.2. Diseño de investigación	24
3.2. Metodología.....	25
3.2.1. Variables	25
3.2.2. Diseño experimental.....	25
3.2.3. Recolección de datos	25
3.2.3.1. Métodos y técnicas	25
3.2.3.1.1. Procedimiento detallado de recolección de datos:	26
3.2.3.1.2. Estructura de los ensayos de la validación.....	27
Elaboración de la Curva de Calibrado.....	27
Preparación de la muestra.....	28
Selectividad	28
Linealidad y Rango de Trabajo	29
Sensibilidad	29
Límite de Detección y Límite de Cuantificación.....	29
Exactitud.....	29
Precisión.....	30
Robustez	30
3.2.3.2. Recursos.....	33
3.2.4. Análisis estadístico	34

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

3.2.4.1. Métodos de análisis.....	34
3.2.4.2. Justificación del análisis	37
3.2.4.3. Validación de resultados	37
CAPÍTULO 4	39
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	39
4.1. Desarrollo de un método robusto para la determinación de cobre en muestras geológicas utilizando Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA)..	39
4.2. Validación del método desarrollado de acuerdo con los requisitos de desempeño establecidos por las guías ISO/IEC 17025:2017	40
4.2.1. SELECTIVIDAD	40
4.2.2. LINEALIDAD	41
4.2.3. SENSIBILIDAD.....	42
4.2.4. LÍMITE DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN.....	43
4.2.5. EXACTITUD	43
4.2.6. PRECISIÓN.....	44
4.2.7. ROBUSTEZ.....	47
4.3. Evaluar la eficacia del método para la determinación cualitativa y cuantitativa de cobre.	50
4.3.1. Optimización en la cantidad de reactivos.....	50
4.3.2. Beneficios en costos.....	51
CAPÍTULO 5	53
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	53
5.1. Conclusiones	53
5.2. Recomendaciones	54
6. REFERENCIAS	55
7. APENDICES Y ANEXOS.....	58
APÉNDICE A: Análisis estadístico	58
LINEALIDAD Y SENSIBILIDAD	58
SELECTIVIDAD.....	62
LÍMITE DE DETECCIÓN Y LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN.....	62
EXACTITUD:	63
Prueba de Grubbs:	63
Prueba de homogeneidad.....	63
PRECISIÓN (Reproducibilidad):	64
ROBUSTEZ:	67

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

APENDICE B: COSTOS.....	68
Costos de reactivos entre métodos.....	68

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

LISTADO DE FIGURAS

Fig. 2.1. Componentes principales de un espectrofotómetro de absorción atómica. [22]	11
Fig. 2.2. Lámpara de cátodo hueco. [23]	11
Fig. 2.3. Sistema de nebulización del quemador. [23]	12
Fig. 2.4. Zonas de la llama en el quemador. [23]	12
Fig 3.1. Diagrama de flujo del proceso de preparación de la muestra de suelo. 27	
Fig. 4.1. Gráfica de calibración para determinar la linealidad del método.....	42
Fig. 4.2. Distribución de las concentraciones por día.	44
Fig. 4.3. Comparación de CV entre analistas	46
Fig. 4.4. Análisis de robustez por ensayo mediante diagrama de caja y bigotes.	49
Fig. 7.1. Curva de calibración obtenida a partir de los patrones de la tabla A1.	58
Fig. 7.2. Curva de calibración obtenida a partir de los patrones de la tabla A2.	59
Fig. A3. Curva de calibración obtenida a partir de los patrones de la tabla A3.	60

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

LISTADO DE TABLAS

Tabla 3.1. Parámetros de trabajo para la cuantificación de cobre.	28
Tabla 3.2. Variables según el diseño de placket y burman para determinar la robustez del método	31
Tabla 3.3. Criterio de decisión para cada variable	31
Tabla 3.4. Diferencia de respuestas para cada una de las variables.....	31
Tabla 3.5. Criterios de decisión de los parámetros de validación	32
Tabla 4.1. Porcentaje de concentración cobre del material de referencia de 3 días distintos	40
Tabla 4.2. Concentraciones de cobre de muestras fortificadas con distintos metales, para analizar la selectividad del método analítico.	41
Tabla 4.3. Lecturas de los estándares de cobre, para la obtención de la linealidad	42
Tabla. 4.4. Porcentajes de recuperación de la muestra fortificada a 5 ppm	43
Tabla. 4.5. Valores obtenidos para la determinación de la precisión a diferentes niveles de concentración.....	44
Tabla. 4.6. Cálculos por analista y concentración de cobre.....	45
Tabla 4.7. Valores del diseño de plackett-burman para determinar la robustez del método.....	47
Tabla 4.8. Cálculo de la diferencia de cada una de las variables	47
Tabla 4.9. Datos de los cálculos realizados para cada ensayo.	48
Tabla 4.10. Concentraciones de los análisis de los métodos.	50
Tabla 7.1. Absorbancias de los patrones utilizados en la curva de calibración realizadas en día 1.....	58
Tabla 7.2. Absorbancias de los patrones utilizados en la curva de calibración realizadas en día 2.....	58
Tabla 7.3. Absorbancias de los patrones utilizados en la curva de calibración realizadas en día 3.....	59
Tabla. 7.4. Resultado del análisis de regresión lineal de las curvas evaluadas.	61
Tabla 7.5. Concentraciones obtenidas del estándar de referencia de muestra	62
Tabla 7.6. Determinación de cobre en muestras de suelo	62
Tabla 7.7. Absorbancias de blanco de reactivo.....	62
Tabla 7.8. Parámetros obtenidos en la prueba de Grubbs de la tabla A5.....	63
Tabla 7.9. Resultado de la prueba de Levene.....	63
Tabla 7.10. Resultado del análisis ANOVA.	64

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

Tabla 7.11. Resultados de comparación de medias de Tukey.	64
Tabla 7.12. Resultados de reproducibilidad a 1ppm de concentración de cobre del analista 1 y 2.....	64
Tabla 7.13. Prueba de Levene para homogeneidad de varianza (centro = mediana), para la concentración de 1ppm	64
Tabla 7.14. Resultado de análisis de varianza ANOVA, para la concentración de 1ppm.....	65
Tabla 7.15. Resultados de reproducibilidad a 4ppm de concentración de cobre del analista 1 y 2.....	65
Tabla 7.16. Prueba de Levene para homogeneidad de varianza (centro = mediana), para la concentración de 4ppm	65
Tabla 7.17. Resultado de análisis de varianza ANOVA, para la concentración de 4ppm.....	66
Tabla 7.18. Resultados de reproducibilidad a 10 ppm de concentración de cobre del analista 1 y 2.....	66
Tabla 7.19. Prueba de Levene para homogeneidad de varianza (centro = mediana), para la concentración de 10 ppm.	66
Tabla 7.20. Resultado de análisis de varianza ANOVA, para la concentración de 10ppm.....	67
Tabla 7.21. Resultados de los ensayos de robustez.	67
Tabla 7.22. Resultados obtenidos en los ensayos para la determinación de robustez	67
Tabla 7.23. Resultados de análisis ANOVA.	67
Tabla 7.24. Comparaciones múltiples de medias de Tukey Nivel de confianza del 95 % por familia	68
Tabla 7.25. Costos de reactivos usados en el método normalizado y en el método modificado	68

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad la minería se enfatiza como una de las actividades económicas más relevantes, ya que de esta industria proviene gran parte de las materias primas necesarias para numerosas aplicaciones en la vida cotidiana. Por esta razón, la determinación de cobre, molibdeno y hierro en muestras geológicas es una tarea esencial en los laboratorios dedicados al control de calidad en minería. La cuantificación precisa y exacta de estos elementos es crucial, ya que se utiliza como herramienta para identificar con precisión la ubicación de depósitos de cobre.

En la actualidad, la mayoría de los laboratorios que operan en el ámbito de la geología y minería emplean técnicas analíticas bien establecidas para medir cobre, molibdeno y hierro en muestras geológicas, utilizando digestiones con cuatro ácidos y análisis mediante Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA).

La validación de estos métodos analíticos es fundamental para asegurar la fiabilidad y la calidad de los resultados obtenidos, brindando un alto grado de confianza en los datos generados. Sin embargo, se ha identificado que en los registros del laboratorio no existen evidencias documentadas que respalden la validación de este procedimiento, lo cual es un aspecto crítico que debe ser atendido para garantizar la precisión de los resultados.

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

1.1. Antecedentes

Es un problema significativo la escasa confiabilidad de los resultados de análisis de cobre en los laboratorios de calidad y metrología de las empresas mineras de cobre, ya que afecta principalmente en la toma de decisiones en la industria minera. Es fundamental la precisión y fiabilidad de los análisis de cobre para detectar la calidad de los concentrados de cobre y para la mejora de los procesos de extracción y procesamiento en la empresa minera. Sin embargo, debido a una serie de factores los resultados de análisis de cobre pueden verse comprometidos, como errores de medición, contaminación de las muestras, o la falta de validación adecuada de los métodos de análisis usados.

Para abordar este problema, es importante revisar las investigaciones previas relacionadas con la validación del análisis cuantitativo de cobre por el método de Espectroscopía de Absorción Atómica de llama (EAA de llama) en muestras geológicas. Aunque existen numerosos estudios sobre técnicas de análisis de cobre, se debe prestar especial atención a aquellos que se centran en la validación de métodos analíticos para garantizar la precisión y fiabilidad de los resultados.

Smith y Brown [1] enfatizan la importancia de una calibración y mantenimiento riguroso de los equipos de EAA para asegurar la precisión y consistencia de los resultados analíticos. Ellos proponen una serie de prácticas recomendadas para mantener los equipos en condiciones óptimas.

Así mismo un estudio relevante es el realizado por Smith y Jones [2], quienes llevaron a cabo la validación del método de EAA de llama para el análisis cuantitativo de cobre en muestras de suelo. Los investigadores evaluaron la sensibilidad, precisión, exactitud y robustez del método, y encontraron que era adecuado para su aplicación en muestras de suelo con concentraciones variables de cobre. Este estudio proporciona una base importante para la validación del método de EAA de llama en muestras geológicas similares a las que se encuentran en la empresa minera de cobre en Zamora Chinchipe.

Por otro lado, González y Martínez [3] identifican y analizan los errores más comunes en la medición de metales. Su estudio ofrece soluciones prácticas para minimizar estos errores y mejorar la fiabilidad de los resultados.

En un contexto similar, Pérez [4] investiga las fuentes de contaminación en los laboratorios de análisis químico y su impacto en la precisión de los resultados. Su trabajo destaca la necesidad de protocolos estrictos de limpieza y manejo de muestras para evitar la contaminación.

Además, el trabajo de Vega y Vélez [5] es relevante ya que realizaron la validación del método de EAA de llama para el análisis de cobre en muestras de agua. Aunque el tipo de muestra difiere, los procedimientos de validación utilizados y los parámetros evaluados pueden ser aplicables al análisis de muestras geológicas.

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

Este estudio destaca la importancia de la validación del método en diferentes matrices de muestra para garantizar su aplicabilidad y fiabilidad.

Por otro lado, el estudio de López y Martínez [6] se centró en la comparación de diferentes técnicas analíticas para el análisis de cobre en muestras de mineral. Aunque no se centró específicamente en la validación del método de EAA de llama, proporciona información valiosa sobre las ventajas y limitaciones de diferentes técnicas analíticas, lo que puede ayudar en la selección del método más adecuado para la validación en el laboratorio metalúrgico de la empresa minera.

En resumen, existen investigaciones previas relevantes relacionadas con la validación del análisis cuantitativo de cobre por el método de Espectroscopía de Absorción Atómica de llama en diversas matrices de muestra. Estos estudios proporcionan una base importante para el desarrollo de la propuesta de validación en el Laboratorio Metalúrgico de la empresa minera de cobre en Zamora Chinchipe.

1.2. Descripción del problema

En la industria minera, la precisión y fiabilidad de los análisis de cobre son cruciales para evaluar la calidad de los concentrados de cobre y optimizar los procesos de extracción y procesamiento. Sin embargo, en algunos laboratorios de calidad y metrología de empresas mineras dedicadas al concentrado de cobre, se ha observado una baja confiabilidad en los resultados de los análisis de cobre. Esta situación presenta un grave problema para la toma de decisiones y la calidad del producto final, debido a varios factores [7].

En primer lugar, pueden surgir errores de medición debido a la falta de calibración adecuada de los equipos utilizados para los análisis de cobre. La falta de mantenimiento regular de los equipos también puede contribuir a la inconsistencia en los resultados. Además, la contaminación de las muestras durante el proceso de manipulación y preparación puede afectar la precisión de los análisis [5].

La ausencia de una adecuada validación de los métodos de análisis utilizados influye significativamente en la fiabilidad de los resultados. Los métodos de análisis de cobre deben ser validados para garantizar su precisión, exactitud y fiabilidad bajo diferentes condiciones de muestra y laboratorio. Sin una validación adecuada, existe el riesgo de obtener resultados incorrectos que pueden llevar a decisiones erróneas en la operación minera [5].

Además, la falta de estándares de calidad y protocolos de control de calidad en el laboratorio agrava el problema en el análisis de cobre. La ausencia de procedimientos estandarizados y la falta de capacitación del personal en técnicas de análisis adecuadas también son factores que influyen en la calidad de los resultados [8].

Por lo tanto, los resultados con alto grado de incertidumbre en el análisis de cobre en un laboratorio de calidad y metrología representan un desafío significativo que afecta la calidad del producto final y la toma de decisiones en la operación minera.

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

Es crucial abordar este problema mediante la implementación de medidas adecuadas de calibración, mantenimiento, validación y control de calidad para garantizar la precisión y fiabilidad de los análisis de cobre en el laboratorio [8].

En base a lo expuesto se plantea la siguiente interrogante:

¿Cómo se puede validar un método analítico para la determinación de cobre en muestras geológicas por Espectroscopía de Absorción Atómica, de manera que cumpla con los criterios de la norma ISO/IEC 17025:2017, asegurando precisión y fiabilidad en el laboratorio metalúrgico de una empresa minera de concentrado de cobre en la provincia de Zamora Chinchipe?”

1.3. Objetivos

Objetivo general:

Validar un método para la determinación de cobre en muestras geológicas por Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA) siguiendo los criterios de la norma ISO/IEC 17025:2017 en el laboratorio metalúrgico de una empresa minera de concentrado de cobre en la provincia de Zamora Chinchipe.

Objetivos específicos:

- Desarrollar un método robusto para la determinación de cobre en muestras geológicas utilizando Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA).
- Validar el método desarrollado de acuerdo con los requisitos de desempeño establecidos por las guías ISO/IEC 17025:2017.
- Evaluar la eficacia del método para la determinación cualitativa y cuantitativa de cobre, asegurando que sea efectivo, rápido y de bajo costo para el análisis rutinario.

1.4. Hipótesis

El método desarrollado para la cuantificación de cobre en muestras geológicas mediante Espectroscopía de Absorción Atómica con llama cumple con los criterios de precisión, exactitud, linealidad y reproducibilidad establecidos por la norma ISO/IEC 17025:2017, asegurando su idoneidad para el análisis rutinario en el laboratorio metalúrgico de una empresa minera de concentrado de cobre.

1.5. Alcance

El presente proyecto se centrará en la validación del método de análisis cuantitativo de cobre en muestras geológicas mediante Espectroscopía de Absorción Atómica con llama (EAA de llama) para el Laboratorio Metalúrgico de una empresa minera de concentrado de cobre en la provincia de Zamora Chinchipe. Este alcance incluye la determinación y optimización de los parámetros operativos, así como la evaluación de la sensibilidad, linealidad, precisión, exactitud y robustez del método. Además, se llevará a cabo la documentación exhaustiva y la validación de los procedimientos de análisis para garantizar la conformidad con la norma ISO/IEC 17025:2017.

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

CAPÍTULO 2

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Introducción a los metales y su relevancia en geología

Un metal se define químicamente como “una sustancia que conduce electricidad, tiene un brillo metálico, es maleable y dúctil, forma cationes y tiene óxidos básicos”

2.1.1. Clasificación de los metales

2.1.1.1. Metales alcalinos:

Los metales alcalinos son considerados como metales blandos, con una alta reactividad, en especial al ser combinado con agua. En la tabla periódica están ubicados en el grupo 1, usualmente poseen, en su capa más externa, un solo electrón, lo cual les da la característica de altamente reactivos. Dentro de esta clasificación se encuentran los elementos como el Litio (Li), Sodio (Na), Potasio (K), Rubidio (Rb), Cesio (Cs) y Francio (Fr) [9].

2.1.1.2. Metales alcalinotérreos:

Los metales alcalinotérreos son considerados menos reactivos a diferencia de los metales alcalinos. Usualmente son duros y poseen una densidad y punto de fusión más elevado en comparación a los alcalinos. En la tabla periódica están ubicados en el grupo 2 y poseen, en su capa externa, 2 electrones. Dentro de esta clasificación se encuentran los elementos como el Berilio (Be), Magnesio (Mg), Calcio (Ca), Estroncio (Sr), Bario (Ba) y Radio (Ra) [9].

2.1.1.3. Metales de transición:

Los metales de transición usualmente son duros, de buena conductividad eléctrica y disponen un alto punto de fusión y ebullición. Algunos metales de transición en reacción pueden resultar compuestos que poseen diferentes estados de oxidación y por otro lado tienen como característica de ser menos reactivos que los metales alcalinos y alcalinotérreos. La mayoría de ellos son de colores llamativos y usualmente son calzadores y usados en aleaciones. Incluyen los siguientes elementos del grupo 3 al 12 de la tabla periódica, como el Hierro (Fe), Cobre (Cu), Zinc (Zn), Oro (Au), entre otros. Donde el cobre que posee una alta conductividad térmica y también eléctrica. Su abreviado (Cu) se origina de la palabra latina cuprum, que alude a la isla de Chipre, que se conocía antiguamente por sus depósitos de mineral de cobre de gran tamaño [9].

2.1.1.4. Metales de transición interna:

Los metales de transición interna se conocen como tierras raras, que son los lantánidos, y como metales radiactivos a los actínidos. De los cuales los lantánidos se caracterizan por sus propiedades magnéticas y ópticas, por su parte en los actínidos están incluidos elementos radiactivos y usualmente tiene como aplicaciones nucleares. Dentro de los elementos lantánidos se encuentra el Cerio

	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

(Ce), Neodimio (Nd), Europio (Eu), mientras que en los elementos actínidos se encuentran el Uranio (U), Plutón (Pu), Torio (Th) [10].

2.1.1.5. Metales representativos

Dentro de los metales representativos pertenecen los del bloque p de la tabla periódica. De los cuales algunos de ellos son relativamente blandos y son usados en su mayoría en aleaciones. Dentro de esta clasificación se encuentran los elementos como el Aluminio (Al), Galio (Ga), indio (In), Estaño (Sn), Plomo (Pb), entre otros [10].

2.1.1.6. Metales pesados y metales ligeros:

Los metales pesados usualmente suelen ser tóxicos en altas dosis y son usados en baterías y materiales de blindaje, a diferencia de los metales ligeros que son buscados por su bajo peso y suelen ser usados en transporte y en construcción. Dentro de esta clasificación se encuentran como metales pesados el Plomo (Pb), Mercurio (Hg) y Uranio (U), mientras que los metales ligeros son el Aluminio (Al), Magnesio (Mg) y Titanio (Ti) [10].

2.1.1.7. Metales preciosos:

Los metales preciosos son usados en joyería, inversión y en algunos casos son aplicados en la industria y electrónica, ya que poseen conductividad y estabilidad. Dentro de los metales preciosos se encuentra el Oro (Au), Plata (Ag), Platino (Pt) y Paladio (Pd)[10].

2.1.1.8. Metales de aleación:

Los metales de aleación se caracterizan por su capacidad para formar mezclas estables con otros metales. Dichas aleaciones en conjunto con las propiedades de los elementos base, mejoran la resistencia, la conductividad o la durabilidad [10].

2.1.2. Importancia del cobre en la industria, economía y aplicaciones tecnológicas.

El cobre además de ser muy usado en la industria electrónica, la industria ligera, en fábrica de maquinaria, en el transporte, entre otros, es utilizado con amplitud en el campo de la construcción, la defensa nacional y la información y también en la comunicación. El consumo de cobre como materia prima, en particular, está en aumento en la industria ligera y eléctrica. Se menciona en el informe de estadística de minerales del Servicio de Estados Unidos (USGS), que los mayores contribuyentes se encuentran principalmente en Zambia, Congo, Sudáfrica, Chile, Perú, Argentina, Estados Unidos, Canadá, Australia, Indonesia, Filipinas, Mongolia, Kazajistán, Polonia, Rusia, entre otros países [11].

En un análisis realizado del patrón de comercio global de recursos mineros estratégicos, donde se enfoca principalmente en el cobre, donde los resultados se dividen por niveles de la cadena de suministros del cobre, que se divide en 3, donde **upstream** hace referencia a la extracción y producción de mineral y concentrado

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

de cobre, que desde 1994 a 2020, creó el comercio de productos iniciales de cobre, que hace relevancia China siendo el principal importador, y Chile con Perú lideran en exportaciones. Las redes comerciales denotan una alta densidad, en especial partiendo en 2005, ya que existe una notable participación de economías en el comercio del cobre. Mientras que el segundo nivel **midstream**, que hace referencia al procesamiento en productos como cobre refinado y aleaciones, en este nivel China es consolidado como el más grande importador y también exportador de productos intermedios. Desde 2008, China superó a EE UU siendo influyente en el mercado global ocupando un rol central en la refinación y exportación de cobre, con un incremento en su capacidad del control mercado de tránsito. Por otra parte, el nivel **downstream**, donde constan los productos terminados como alambres y láminas de cobre, siendo China, la Unión Europea y Estados Unidos líderes en el comercio de productos terminados. En 2020, Alemania y China se consideraban los exportadores principales, reflejando una creciente demanda global. Aunque China es la dominante en importaciones, su red comercial no muestra una gran dependencia de socios en específico, dando a conocer una alta autonomía en este mercado [11].

Dicho análisis nos da a conocer la creciente influencia de China en todos los niveles de la cadena de suministros de cobre, en particular en el comercio de los productos intermedios y terminados, que supera a economías tradicionales como EE UU y la Unión Europea [11].

A causa de la crisis del consumo energético y la alta contaminación ambiental que se da en la actualidad, se ve necesario el desarrollo de catalizadores de alta eficiencia y bajo costo y alta demanda. Entre ellos, el cobre y compuestos a base de cobre son investigados con amplitud, ya que poseen una variedad de propiedades importantes, como la capacidad de absorber luz visible, también la capacidad de ajuste electrónico, la gran eficiencia catalítica y su propiedad de reciclaje, de bajo costo, existe de manera abundante. Debido a estas propiedades se mencionan varias aplicaciones como en la Catálisis Plasmonica, la Reacción de Evolución de Hidrógeno (HER), Reacción de Evolución de Oxígeno (OER), Reacción de Reducción de Oxígeno (ORR), Reacción de Reducción de Nitrógeno (NRR), Reacción de Reducción de Dióxido de Carbono (CO₂RR) y en la Catálisis de Átomo Único (SAC) [11].

2.1.3. Contenido de cobre en diferentes tipos de muestras geológicas y su implicancia en la minería.

En las formaciones geológicas ecuatorianas, el cobre se encuentra en su mayoría en depósitos de disseminaciones, vetas polimetálicas y stockworks, de concentraciones variables dependiendo del tipo de roca y su historia geológica. Dentro de los principales tipos de depósitos de cobre se encuentran los depósitos de disseminación en complejos ígneos básicos, que son rocas que contienen cobre

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

junto a otros metales como hierro, níquel y cobalto, que se encuentran por lo general en bajas concentraciones. Es posible la acumulación de cobre el cual requiere varios procesos adicionales de concentración para que puedan ser viables económicamente. Por otro lado, se encuentran las instrucciones de tipo pórfido, denominadas dioritas y tonalitas, que albergan depósitos de cobre y molibdeno, que son de relevancia para la minería. En áreas como chaucha y otros sectores de Loja, se puede observar mineralización de cobre-molibdeno en este tipo de instrucción, lo que denota para una explotación a gran escala. Y por último se encuentran las vetas polimétricas que se asocian a rocas volcánicas terciarias, donde estas vetas poseen cobre en conjunto con más metales como oro, plomo y zinc, lo cual aumenta su valor económico y para distintos proyectos mineros [12].

En zonas como Loja y el sur del Ecuador tiene un alto potencial de desarrollo de mineras de cobre debido a su alta variedad de contenido de cobre en su sinnúmero de muestras geológicas. Debido a que estas zonas muestran mineralización de cobre en asociaciones que posiblemente serían económicamente viables, aprovechando la recuperación de demás metales asociados. Asimismo, la actividad volcánica y tectónica en los Andes ha influido enormemente en la formación de dichos depósitos [13].

2.2. Contaminación y regulación de metales en el medio ambiente

2.2.1. Efectos de la contaminación por metales pesados en el medio ambiente y la salud.

Existe una gran preocupación ambiental de suma importancia debido a la contaminación de la mayoría de ecosistemas con metales pesados tóxicos, ya que poseen además una gran capacidad de acumularse en el cuerpo de los seres vivos, por medio de la bioacumulación. En su mayoría, los metales pesados se originan de manera natural, pero en algunos casos se producen de fuentes antropogénicas, caracterizándose principalmente por su alta masa molecular y toxicidad para los seres vivos. Los cuales, al ser combinados con los elementos ambientales, aumenta su toxicidad, como con el suelo, agua y el aire. La causa de contaminación atmosférica y ambiental se debe a los metales pesados, donde los organismos vivos están expuestos indirectamente mediante la cadena alimentaria [14].

Algunos metales pesados como el mercurio, plomo y cadmio son provenientes principalmente de las actividades antropogénicas como la industria, la agricultura y también por el manejo de residuos, ya que estos metales no son biodegradables se produce su acumulación en el medio ambiente y en los organismos vivos [14].

El impacto en el aire y agua por los metales pesados se debe a la emisión industrial y mal manejo de los desechos agrícolas, provocando cambios en la calidad del agua y también provocando daño en la salud humana y animales, debido a la toxicidad del agua que se encuentra contaminada. Donde los animales presentan problemas como anemia, daño renal y algunas alteraciones genéticas, ya que

	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

existe acumulación de metales pesados en tejidos. Las plantas dejan de producir frutos y de crecer con normalidad, afectando en la fotosíntesis. También existe un gran impacto en el suelo alterando su calidad, reduciendo su microbiota, disminuyendo así su fertilidad, lo cual también reduce la producción agrícola e impactando de manera directa en la seguridad alimentaria [14].

2.2.2. Normativas y regulaciones que rigen el análisis de metales en muestras geológicas.

El análisis de metales en muestras geológicas está regulado por diversas normativas y directrices que aseguran la calidad y la fiabilidad de los resultados. Aquí te presento algunas de las normativas más relevantes:

1. Reglamentos de la Unión Europea

- **Reglamento (CE) nº 333/2007:** Establece métodos de muestreo y análisis para el control oficial de metales pesados en productos alimenticios, que también puede aplicarse a muestras geológicas en contextos de contaminación ambiental [15].
- **Reglamento (UE) 2024/1045:** Modifica el reglamento anterior y se centra en el control de niveles de níquel y otros metales en alimentos, lo que puede influir en el análisis de metales en muestras geológicas relacionadas con la agricultura [16].

2. Normativas Nacionales

- **Real Decreto 1424/1983:** Regula la obtención y venta de sal y salmueras, que puede incluir análisis de metales en muestras geológicas relacionadas con la salinidad [17].
- **Normativas de Acreditación:** La Entidad Nacional de Acreditación (ENAC) establece criterios para la validación de métodos analíticos, incluyendo aquellos utilizados para el análisis de metales en muestras geológicas [18].

3. Guías de Buenas Prácticas

- **Guías de la Agencia Española de Seguridad Alimentaria y Nutrición (AESAN):** Proporcionan directrices sobre el análisis de metales pesados y otros contaminantes en alimentos, que pueden ser aplicables a estudios geológicos en contextos de seguridad alimentaria [19].

	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

4. Organismos Internacionales

- **Organización Mundial de la Salud (OMS) y Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO):** Estas organizaciones ofrecen directrices sobre la seguridad alimentaria y la salud pública que pueden incluir recomendaciones sobre el análisis de metales en muestras geológicas [20].

5. Estándares de Calidad

- **ISO 17025:** Esta norma internacional especifica los requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración, incluyendo aquellos que realizan análisis de metales en muestras geológicas [21].

2.3. Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA)

2.3.1. Principios y fundamentos de la técnica de EAA.

La espectroscopía de absorción atómica es una de las técnicas más utilizadas para fines analíticos, debido a su rapidez, selectividad y alta sensibilidad, que permite análisis a bajas concentraciones de analito de ppm (mg/L) y ppb (ug/L), lo cual ocurre a través de la medición de la radiación absorbida por el elemento químico que es de interés. Lo cual es posible al interpretar los espectros que se dan al ser excitada la muestra por radiación. Donde los átomos absorben la luz visible o ultravioleta y hacen transiciones a niveles de energía más altos. En si los métodos de absorción atómica determinan la cantidad de energía a manera de fotones de luz que se absorben por la muestra [22].

Las muestras que se analizaran en el Espectrofotómetro de Absorción Atómica se deben encontrar en solución, ya que el proceso característico es la atomización, donde la muestra, de su forma molecular pasa a un átomo gaseoso libre, y en el estado fundamental[22].

“Se mide las longitudes de onda de la luz transmitida por la muestra a través de un detector y son comparadas con las longitudes de onda que pasaron originalmente a través de la muestra. Posteriormente un procesador de señales integra las modificaciones en la longitud de onda absorbida, que aparecen en la lectura como picos de absorción de energía a longitudes de onda discretas”[23]

“La energía requerida para que un electrón salga de un átomo se conoce como energía de ionización y es específica de cada elemento químico. Cuando un electrón se mueve de un nivel de energía a otro dentro del átomo, se emite un fotón con energía E. Los átomos de un elemento emiten una línea espectral característica. Cada átomo tiene su propio patrón distinto de longitudes de onda en

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR:
	VERSIÓN: 01	Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	FECHA: 05/10/2021	

las que absorberá energía, debido a la configuración única de electrones en su capa exterior. Esto permite el análisis cualitativo de una muestra”[23]

2.3.2. Componentes y funcionamiento del espectrofotómetro de absorción atómica.

El espectrofotómetro de absorción atómica está formado por varias partes que son claves para su funcionamiento, que se puede observar de manera general en la figura 2.1., donde cada parte cumple su función específica que contribuye al análisis de elementos a través de esta técnica[22], que son:

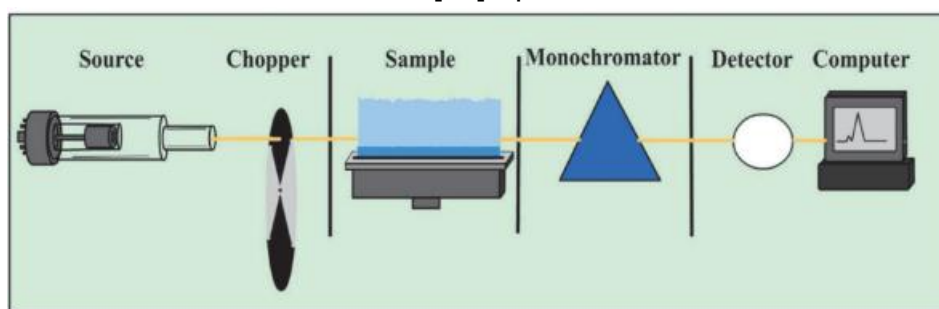


Fig. 2.1. Componentes principales de un espectrofotómetro de absorción atómica. [22]

Source: Fuente, Chopper: Modulador, Sample: Muestra, Monochromator: Monocromador, Detector: Detector, Computer: Computadora.

2.3.2.1. Fuente de radiación:

La fuente de radiación suele ser en su mayoría una lámpara de cátodo hueco (figura 2.2.) o una lámpara de descarga sin electrodos, que se encarga de emitir la longitud de onda específica del elemento a analizar. Dichas lámparas proveen de una radiación monocromática específica para cada elemento[23].

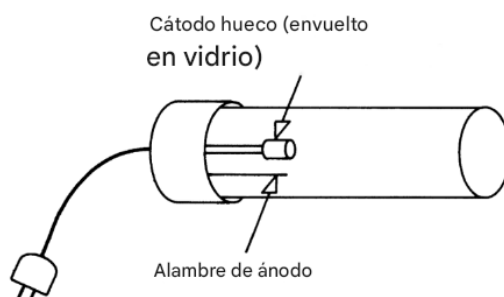


Fig. 2.2. Lámpara de cátodo hueco. [23]

2.3.2.2. Atomizador:

El atomizador es el encargado de transformar la muestra en átomos libres en estado gaseoso, lo cual permite la absorción de la radiación. El atomizador suele ser un horno de grafito o una llama. En el atomizador mediante llama, la muestra es nebulizada y transportada en una llama, que puede ser de acetileno y aire, donde

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

se da la atomización, donde el sistema de nebulización se presenta en la figura 2.3. En los hornos de grafito en cambio se usa un tubo de grafito que es calentado eléctricamente para que ocurra la atomización en ausencia de llama[22].

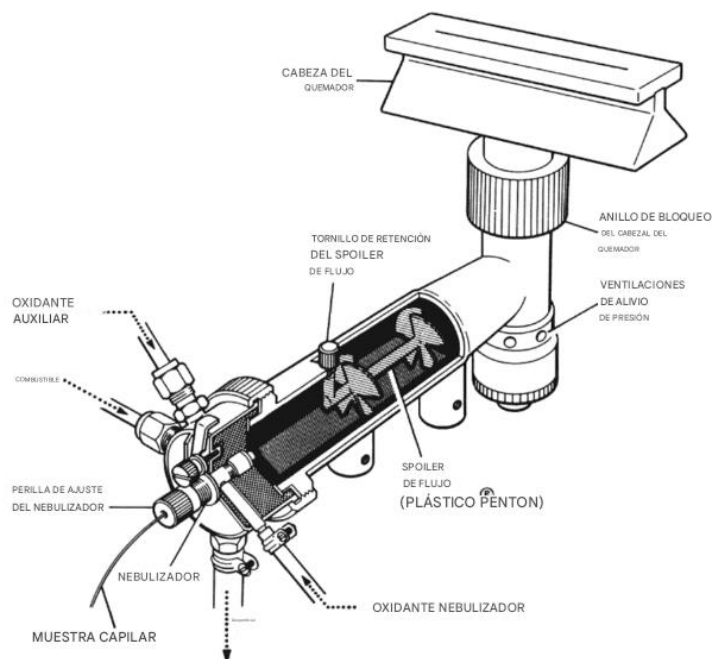


Fig. 2.3. Sistema de nebulización del quemador. [23]

Las llamas no son usualmente semejantes en relación a composición, sección transversal o longitud. La siguiente figura 2.4. muestra específicamente las tres zonas que se pueden observar en las llamas que arden en un quemador de premezcla: la zona de combustión primaria, la zona de combustión intermedia y la zona de combustión secundaria[23].

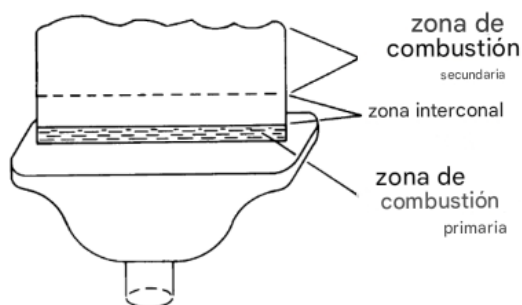


Fig. 2.4. Zonas de la llama en el quemador. [23]

	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

2.3.2.3. Monocromador:

La función del monocromador es aislar la línea espectral que es de interés, a través de la eliminación de otras ondas que interfieren en la medición, permitiendo así que solamente la longitud de onda del analito deseado llegue al detector[22].

2.3.2.4. Detector:

El detector es encargado de detectar la radiación que ha pasado a través de la muestra y transforma dicha señal en una señal eléctrica, donde la señal es directamente proporcional a la cantidad de luz absorbida, y, por consiguiente, a la concentración del analito. Normalmente los detectores incluyen fotomultiplicadores [22].

2.3.2.5. Sistema de lectura y procesamiento de Datos:

Este sistema suele ser análogo o digital y suministra una lectura directa de la absorbancia o concentración del componente a analizar, donde la señal del detector es procesada, mostrando la concentración del analito [22].

2.3.3. Comparación con otras técnicas analíticas.

La espectrometría de absorción atómica-EAA, es una de las técnicas más usadas en la determinación de elementos en variedad de matrices. A través de los años, se ha venido desarrollando una gran variedad de modelos de EAA, incluyendo la EAA de llama (FAAS), la EAA de atomización electrotermal (ETAAS) y la EAA de generación de vapor químico (CVG-AAS). Cada una de estas modalidades tienen su particularidad, presentando ventajas y desventajas que las hacen más o menos adecuadas según el tipo de muestra que se desea analizar y el analito de interés [24].

En comparación con la **espectroscopía de plasma acoplado a inductividad (ICO-OES)**, la EAA posee un costo más bajo y consume una menor cantidad de gas, lo cual lo convierte en una opción más adecuada para los laboratorios que no disponen de recursos. Sin embargo, ICP-OES tiene como ventaja de análisis múltiple simultáneo, lo cual permite detectar múltiples elementos en una sola corrida, lo que es una limitación en EAA. No obstante, la EAA sigue siendo la más utilizada ya que posee muchas aplicaciones debido a su simplicidad y eficacia en la detección de elementos específicos [24].

Por otro lado, al comparar la EAA con la **espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)**, se identifica que ICP-MS da una sensibilidad superior, donde permite la determinación de analito a concentraciones mucho más bajas. Aun así, el costo y complejidad operativa del ICP-MS son significativamente mayores, lo cual limita su uso en laboratorios que no necesitan la sensibilidad extrema que proporciona [24].

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

La espectrometría de absorción atómica (EAA) ha evolucionado para agregar técnicas de corrección de fondo, como la corrección Zeeman, que mejora la precisión en la medición de analitos deseados en matrices complejas. Lo cual lo posiciona como competitivo frente a otras técnicas que disponen de correcciones de fondo, como ICP-OES y ICP-MS [24].

Adicional, la introducción de la **espectrometría de absorción atómica de fuente continua de alta resolución (HR-CS AAS)** permite que la EAA se acople a métodos de determinación múltiple y secuencial, superando una de sus limitaciones más significativas. Dicha técnica permite además el uso de estandarización interna, lo que aumenta la precisión y la exactitud de los resultados analíticos [25].

2.4. Validación de métodos analíticos

2.4.1. Concepto de validación en el contexto de la química analítica.

La **validación** de un método da como referencia al proceso mediante el cual un laboratorio a través de un examen y evidencia objetiva que el método cumple con los requisitos específicos para su uso. Lo cual conlleva demostrar que el método puede detectar y, en algunos casos, cuantificar un analito en una o varias matrices [26].

2.4.2. Importancia de la validación para asegurar la calidad y fiabilidad de los resultados analíticos.

La validación es de suma importancia para asegurar la fiabilidad y calidad de los métodos analitos. Según el documento de la FDA, “la validación permite confirmar que los métodos cumplen con los requisitos específicos para su propósito, asegurando que puedan detectar y medir con precisión, sensibilidad y especificidad el analito en cuestión”. La validación, por otro lado, evalúa la reproductividad y robustez del método, lo cual es crucial para la constancia de los resultados, en especial dentro de sus aplicaciones regulatorias y seguridad alimentaria. Incluso permite establecer la comparativa con métodos de referencia, asegurando que los métodos alternativos cumplan e incluso superen los estándares establecidos [26].

2.4.3. Parámetros de validación

Dentro de los parámetros de validación se encuentra:

2.4.3.1. Selectividad

La **selectividad** es la capacidad del método analítico para discriminar otros elementos no deseados de la muestra, a pesar de algunos interferentes. Lo cual implica que el método no debe verse influenciado de manera significativa por interferencias de otras sustancias. Se identifican y cuantifican las posibles interferencias en la muestra y se prueban las condiciones experimentales para minimizar su impacto. Se proporciona pruebas con materiales en blanco y métodos de comparación con muestras de analito conocidas. Lo cual se hace mediante la adición de supuestos interferentes tanto a un blanco (muestra sin analito) como

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

también a una muestra fortificada (muestra con una cantidad conocida de analito) y se observan los resultados del método[27].

Los estudios realizados para determinar qué tan selectivo en el método analítico, se da demostrando que tan significativos con los interferentes en la práctica. No obstante, cuando hay interferencias que denoten cambios en la respuesta, esos datos se pueden usar para estimar la incertidumbre relacionada con las interferencias a un rango que se conoce de concentraciones del interferente[27].

2.4.3.2. Veracidad (sesgo)

La **veracidad** o sesgo de un método analítico esta “definido como la diferencia sistemática entre el valor promedio de las mediciones y el valor verdaderos o aceptado”. Es de suma importancia en la validación del método analítico para asegurar la trazabilidad de dichos resultados analíticos y puede ser expresado en términos de recuperación, el cociente entre el valor observado y el valor esperado. Para evaluar la veracidad se realizan estudios usando materiales de referencia certificados (MRC) o mediante el método de adición de estándar. El sesgo debe ser insignificante o corregido. Aun así, si es corregido, la incertidumbre asociada a dicha corrección debe ser tomada en cuenta en la evaluación de la incertidumbre total del método analítico[27].

2.4.3.3. Linealidad

La **linealidad** es uno de los parámetros esenciales que plantea la capacidad de un método analítico para obtener resultados directamente proporcionales a la concentración del elemento requerido en el rango de estudio. Es importante para asegurar que las mediciones sean factibles y que las respuestas del equipo analítico continúen una relación recta en un gráfico de señal junto a concentración. La linealidad se comprueba al construir la curva de calibración, en la cual se evalúan diferentes concentraciones del elemento en cuestión en estándares. Se utiliza el análisis de regresión lineal para el cálculo de la pendiente, la ordenada en el origen y el coeficiente de correlación (R^2). Un coeficiente de correlación apropiado, cercano a 1, sugiere una buena linealidad. Aun así, se deben valorar otras métricas para asegurar que la linealidad es la idónea, como los residuos de la regresión y la falta de ajuste. También se realizan pruebas de significación haciendo uso de pruebas estadísticas, como la prueba de falta de ajuste, para determinar si las desviaciones de la linealidad son estadísticamente significativas. Si se detecta una desviación significativa, se debe ajustar la función calibración, utilizando modelos no lineales, o limitar el rango lineal del método[28].

2.4.3.4. Límite de detección (LD)

El **límite de detección** se considera el nivel más bajo de la concentración del analito en cuestión que un método puede detectar, pero no específicamente cuantificar con precisión, que produce una señal analítica significativamente diferente del ruido de fondo. Es decir, es el punto donde se logra distinguir la

	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

presencia del elemento deseado, con una alta incertidumbre sobre su valor exacto. El LD es fundamental en la validación de los métodos analíticos ya que establece el lumbral más bajo al que se puede asegurar que se ha determinado la presencia del elemento a analizar. Es de suma importancia cuando se requieren valores de analito presentes en concentraciones muy bajas, como en análisis ambientales o seguridad alimentaria. Es posible calcular a través de métodos estadísticos mediante la desviación estándar del ruido de fondo, también comparando la señal analítica con un valor que sea varias veces el nivel de ruido, generalmente 3 veces, para afirmar que la señal sea distinguida del ruido aleatorio. A pesar que el LD es importante para determinar el rango de detección del método, no posee un impacto directo en la estimación de la incertidumbre para concentraciones significativamente superiores al límite de detección[27].

2.4.3.5. Robustez o solidez

La **robustez** está ampliamente relacionada con la capacidad de un método analítico para tolerar cambios moderados en sus parámetros operativos sin modificar significativamente los resultados, tales cambios como modificaciones en la matriz de la muestra a analizar o configuraciones del equipo, que producen efectos imprescindibles en los resultados[28].

Estos análisis se diseñan para la identificación de manera eficaz los factores que podrían tener efectos significativos y comúnmente son implementados para la optimización del método analítico. Se utilizan los diseños multifactoriales en este contexto, ya que así es posible analizar las interacciones entre factores, en especial cuando incluyen variables categóricas como el tipo de muestra o el analista. Al ser detectado un factor significativo, por lo general es recomendable una investigación más a detalle. Por lo contrario, si se detecta que un factor no es significativo, la incertidumbre atribuida a ese factor se puede determinar inicialmente mediante los resultados del estudio de robustez [28].

De esta manera, la robustez es de gran importancia debido que se asegura que un método analítico persista su confiabilidad y precisión bajo condiciones ligeramente variables, facilitando un marco que permite evaluar si el método analítico es estable y sus posibles orígenes de incertidumbre. Este enfoque es crucial para métodos que se emplean a diferentes tipos de muestras o que son sensibles a variaciones en el entorno o en los equipos utilizados [28].

2.4.4. Guías y estándares relevantes, especialmente ISO/IEC 17025:2017.

2.4.4.1. Norma ISO/IEC 17025:2017

La **norma ISO/IEC 17025:2017** se aplica a la acreditación de laboratorios y está enfocada en los aspectos críticos como son la imparcialidad, la competencia

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

técnica, la confidencialidad y la confiabilidad de los resultados obtenidos. Por otro lado, incluyen pautas para la gestión de la calidad y las competencias técnicas de los laboratorios, que son aplicables en la validación de métodos cuantitativos como en métodos cualitativos [21].

Por otro lado, insta que todos los laboratorios deben validar métodos posteriores a su aplicación rutinaria para verificar que están cumpliendo con los requisitos específicos de los clientes. Lo cual incluye métodos estandarizados, no estandarizados y los desarrollados por el mismo laboratorio [21].

La norma hace énfasis en que la validación debe considerar parámetros como precisión, exactitud, sensibilidad, linealidad, límites de detección y cuantificación, selectividad y robustez [21].

Para garantizar que los resultados son confiables, ISO/IEC 17025:2017 requiere que los laboratorios utilicen materiales de referencia certificados y sistemas de control de calidad internos para comprobar la consistencia de sus métodos [21].

2.4.4.2. Guía de EURACHEM/CITAC para la Validación de Métodos Analíticos

La **guía de EURACHEM/CITAC** menciona orientación específica para el establecimiento de objetivos precisos de validación que se alineen con los usos conocidos de los métodos analíticos. Describe puntualmente como se debe evaluar cada uno de los parámetros de validación, conforme el tipo de método y su aplicación. También, menciona casos prácticos y métodos específicos que los laboratorios pueden aplicar adaptando a sus necesidades para la mejora de su validez y fiabilidad de los resultados obtenidos [28].

2.4.4.3. Guía ISO/IEC 17043 sobre Ensayos de Aptitud

La **Guía ISO/IEC 17043** complementa la validación de métodos admitiendo la evaluación de la competencia de los laboratorios a través de ejercicios de comparación interlaboratorial. Los laboratorios pueden ser partícipes en ensayos de aptitud para la aseguración de la precisión y consistencia de sus métodos junto a otros laboratorios y para la identificación de áreas de mejora en su desempeño [29].

2.4.4.4. Guía para la Expresión de la Incertidumbre de Medida (GUM)

La **Guía para la Expresión de la Incertidumbre de Medida** facilitan un marco para la evaluación cuantitativa de la incertidumbre en los resultados de los análisis, lo cual es un aspecto fundamental en la validación de métodos analíticos. También, menciona el uso de métodos estadísticos para aproximar la incertidumbre, lo que es clave en la validación y en la interpretación de los resultados analíticos [30].

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

2.4.4.5. ISO 15189 para Laboratorios Clínicos

La **ISO 15189** a pesar de ser específica para laboratorios clínicos también incluye algunas directrices útiles para la validación y verificación de métodos que es posible ser utilizadas en otros contextos de laboratorio. Reúne los principios de trazabilidad y control de calidad, los cuales son esenciales para la aplicación de métodos válidos y confiables en ensayos clínicos [31].

2.5. Desarrollo de un método robusto para la determinación de cobre

2.5.1. Aspectos a considerar en el desarrollo de un método analítico

En el desarrollo de un método analítico, es esencial considerar algunos aspectos para asegurar la precisión y confiabilidad de los resultados. Los primordiales puntos incluyen:

2.5.1.1. Preparación de la muestra

Una adecuada preparación de la muestra está constituida por procesos como la homogenización, secado, molienda, disolución y extracción, que son esenciales para obtener una muestra representativa. Algunos factores como la contaminación de la muestra o la derivación de compuestos pueden afectar significativamente los resultados a obtener [27].

2.5.1.2. Calibración del equipo:

La calibración correcta es esencial para reducir significativamente errores de medición. Lo cual incluye verificación de la precisión del equipo y el uso de materiales de referencia certificados para garantizar la trazabilidad de los resultados a obtener. Para asegurar mediciones exactas se debe identificar y corregir los errores de calibración [26].

2.5.1.3. Condiciones experimentales

Algunas condiciones experimentales como variaciones en la temperatura, presión y humedad pueden influenciar en las mediciones. Los procedimientos de medida deben especificar condiciones controladas para reducir estas variaciones y evitar efectos no anhelados en los análisis [27].

2.5.1.4. Especificidad y selectividad del método

Es esencial evaluar la selectividad del método, esto es, su capacidad para medir únicamente el analito de interés en presencia de interferentes. Los estudios de selectividad ayudarán a comprobar que los interferentes no provocan afección alguna en los resultados deseados, garantizando de esta manera la exactitud del método [27].

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

2.5.1.5. Control de calidad y validación del método

Para asegurar que el método cumpla con los requisitos de calidad y es acorde para su propósito, se debe efectuar estudios de validación para definir la precisión, repetibilidad, reproducibilidad, y veracidad del método [26].

2.5.1.6. Estimación y gestión de la incertidumbre

Es necesario identificar y cuantificar las fuentes de incertidumbre en cada sección del análisis. La incertidumbre se determina considerando factores como la precisión del equipo, la pureza de los reactivos, el efecto del operador y cualquier variabilidad en las condiciones experimentales. Dichos componentes se fusionan para calcular una incertidumbre global que se informa junto con los resultados [26].

2.5.2. Estrategias para optimizar la determinación de cobre en matrices geológicas, abordando interferencias potenciales y variabilidad de las muestras.

Para optimizar el análisis de cobre en matrices geológicas, se sugieren varias estrategias para el manejo de interferentes y la variabilidad de las muestras en **Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS)**, uno de ellos es la optimización de las condiciones del equipo como el flujo de gas nebulizador, profundidad del muestreo y potencia de radiofrecuencia, lo cual es posible reducir interferencias espectrales, como iones poliatómicos y doblemente cargados, mejorando así la precisión analítica sin sacrificar la sensibilidad multielemental. Por otro lado, también se debe tomar en cuenta la estrategia de ajuste de matriz específica (fine matrix-matching), lo cual permite abordar interferencias de elementos coexistentes, donde se usan soluciones de calibración con concentraciones de elementos estadísticamente similares a las muestras geológicas de referencia. De esta manera, minimizando los efectos de interferencias de óxidos de elementos coexistentes, en particular las tierras raras y otros elementos traza que perjudican la señal del cobre y otros analitos. También, se puede hacer uso de estándar interno, al adicionar el estándar interno, como el Indio y Rodio, ayudando así a compensar variaciones en la sensibilidad del instrumento y otros efectos de la matriz, mejorando la precisión y la exactitud en la determinación de elementos en el trascurso del rango de masas. Asimismo, es posible realizar la dilución de soluciones para reducir efectos matriz no espectroscópicos, al diluir las muestras se disminuye los sólidos disueltos totales, lo cual ayuda a reducir el impacto de elementos de elevada concentración que podrían afectar la señal del cobre, reduciendo de esta manera los efectos de supresión o potenciación de la señal debido a la matriz [32].

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

2.6. Evaluación de requisitos de desempeño según ISO/IEC 17025:2017

2.6.1. Descripción de los requisitos establecidos por la norma para laboratorios de ensayo y calibración.

2.6.1.1. Requisitos generales

- **Imparcialidad (4.1):** Los laboratorios deben actuar de manera imparcial, identificando y mitigando todo riesgo que pueda comprometer dicha imparcialidad, que incluye también relaciones que puedan influir en sus actividades[21].
- **Confidencialidad (4.2):** Mantener acuerdos que garanticen la confidencialidad de la información de los clientes y los datos en general durante las actividades de ensayo y de calibración [21].

2.6.1.2. Requisitos relativos a la estructura

- **Entidad Legal (5.1):** Los laboratorios deben de ser una entidad legal que tome la responsabilidad de todas sus actividades [21].
- **Responsabilidad y Estructura Organizativa (5.2-5.5):** Se requiere definir la estructura de gestión, documentar las responsabilidades, y asegurar que se tiene el personal competente para dichas tareas y con autoridad para conservar la calidad y coherencia en el proceso [21].

2.6.1.3. Recursos Relativos a los Recursos:

- **Personal (6.2):** Se debe contar con el personal competente y autorizado, definir cada una de sus funciones y conservar registros de sus capacitaciones y competencias [21].
- **Instalaciones y Condiciones Ambientales (6.3):** Las instalaciones deben estar adecuadas para todos los tipos de ensayos o calibraciones que se realizan, minimizando cualquier factor que pueda de una u otra manera afectar la eficacia de los resultados de los análisis, como puede ser el control de temperatura, humedad y otros factores ambientales [21].
- **Equipamiento (6.4):** El laboratorio debe disponer de equipos acorde a sus tareas y conservar un programa de calibración y verificación. Además, se debe asegurar la trazabilidad metrológica de todos los equipos de medición utilizados [21].
- **Trazabilidad Metrológica (6.5):** Los resultados de análisis deben ser trazables a patrones de referencia reconocidos y certificarse mediante procedimientos de calibración convenientes[21].
- **Productos y Servicios Externos (6.6):** Los proveedores externos de productos o servicios que afecten las actividades realizadas en el laboratorio deben ser evaluados para asegurar su calidad y competencia [21].

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

2.6.1.4. Requisitos del proceso:

- **Revisión de Solicitudes y Contratos (7.1):** Los laboratorios deben revisar y documentar todas las solicitudes, contratos y asegurar la comprensión de los requisitos de los clientes [21].
- **Selección, Verificación y Validación de Métodos (7.2):** Se deben usar métodos apropiados y validados para cada ensayo o calibración, y, en caso de métodos desarrollados por el laboratorio, validar su eficacia y precisión [21].
- **Muestreo (7.3):** Es necesario contar con un plan y método de muestreo detallado, documentar todos los datos y mantener registros de cada muestra [21].
- **Manipulación de Ítems de Ensayo o Calibración (7.4):** Los laboratorios deben implementar procedimientos de manejo seguro y adecuado para asegurar la integridad de las muestras y prevenir contaminaciones o pérdidas [21].
- **Registros Técnicos (7.5):** Cada actividad de laboratorio debe tener registros técnicos completos que faciliten su trazabilidad y repetición en caso de ser necesario [21].
- **Evaluación de Incertidumbre de Medición (7.6):** Se deben identificar y evaluar todas las fuentes de incertidumbre significativas, especialmente en calibraciones y ensayos [21].
- **Aseguramiento de la Validez de los Resultados (7.7):** Es necesario implementar procedimientos que permitan monitorear la validez de los resultados, utilizando materiales de referencia, control de calidad, y participando en comparaciones interlaboratorio [21].
- **Informe de Resultados (7.8):** Los resultados deben ser reportados de forma clara y objetiva. Existen requisitos específicos para informes de ensayo y certificados de calibración, que incluyen información sobre la incertidumbre y las condiciones de ensayo [21].
- **Quejas (7.9):** Se debe disponer de un proceso documentado para la recepción, tratamiento y resolución de quejas de los clientes [21].
- **Trabajo No Conforme (7.10):** En caso de que alguna actividad no cumpla los requisitos, debe haber un procedimiento para gestionar y documentar estos casos [21].
- **Control de Datos y Gestión de la Información (7.11):** Los sistemas de información del laboratorio deben estar validados, protegidos contra accesos no autorizados y manipulaciones indebidas, y permitir el almacenamiento seguro de los datos [21].

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

2.6.1.5. Requisitos del Sistema de Gestión

- **Opciones de Sistema de Gestión (8.1):** El laboratorio puede implementar un sistema de gestión independiente (Opción A) o uno basado en ISO 9001 (Opción B) [21].
- **Documentación y Control de Registros (8.2 - 8.4):** Se debe mantener una documentación actualizada de los procesos y procedimientos, asegurando el control de todos los registros que respalden la calidad del sistema [21].
- **Acciones para Abordar Riesgos y Oportunidades (8.5):** Se requiere planificar acciones para prevenir riesgos que afecten la validez de los resultados [21].
- **Mejora y Acciones Correctivas (8.6 - 8.7):** El laboratorio debe identificar oportunidades de mejora continua y aplicar acciones correctivas cuando se presenten no conformidades [21].
- **Auditorías Internas y Revisiones por la Dirección (8.8 - 8.9):** Las auditorías internas son necesarias para verificar la conformidad con los requisitos, y la alta dirección debe realizar revisiones periódicas del sistema de gestión para asegurar su eficacia [21].

2.6.2. Relación entre la validación del método y la capacidad del laboratorio para obtener resultados precisos y reproducibles.

La validación de métodos en un laboratorio es fundamental para garantizar la precisión y reproducibilidad de los resultados. Según la norma ISO/IEC 17025, la validación permite al laboratorio confirmar que un método es adecuado para el propósito específico, proporcionando datos de suma confianza y consistentes en cada aplicación. Esta validación involucra la evaluación de características de desempeño como la exactitud, precisión, límite de detección, incertidumbre de medición, selectividad y robustez del método [21].

Para obtener la reproducibilidad y precisión de los resultados, el laboratorio debe establecer procedimientos duros de verificación y validación de los métodos, así como controles de calidad incesantes. Lo cual incluye el uso de materiales de referencia, la implementación de estándares internos, la realización de comparaciones interlaboratorio y el análisis estadístico de los datos para monitorear tendencias y detectar posibles desviaciones. Asimismo, la trazabilidad de los resultados es esencial, asegurando que cada medición pueda vincularse a estándares nacionales o internacionales [26].

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

2.6.3. Procedimientos para evaluar y documentar el cumplimiento de los requisitos de desempeño.

Para evaluar y documentar el cumplimiento de los requisitos de desempeño en un laboratorio, de acuerdo con la norma ISO/IEC 17025:2017, se deben implementar los siguientes procedimientos esenciales:

- 1) *Auditorías internas:* La realización de auditorías periódicas para comprobar si el sistema de gestión del laboratorio da cumplimiento con los requisitos internos y de la norma ISO/IEC 17025, y confirma que el sistema es eficaz. Se deben planificar y ejecutar con base en un programa que considere la frecuencia, métodos, alcance y criterios de cada auditoría, y los resultados deben ser informados a la dirección y registrados [21].
- 2) *Control de trabajo no conforme:* Implementar procedimientos específicos para manejar trabajos que no cumplen con los requisitos acordados o con los procedimientos del laboratorio. Esto incluye evaluar el impacto del trabajo no conforme, tomar decisiones sobre su aceptabilidad y, si es necesario, notificar al cliente y registrar los resultados [21].
- 3) *Acciones correctivas:* Establecer y documentar operaciones correctivas para abordar las no conformidades. Estas acciones deben incluir tanto el análisis de la causa raíz, como la implementación de medidas para impedir recurrencias, y la revisión de la eficacia de las acciones tomadas. Todos los registros asociados deben mantenerse renovados [21].
- 4) *Revisión por la dirección:* La dirección debe revisar frecuentemente el sistema de gestión para afirmar su adecuación y eficacia. Esta revisión debe contener la evaluación de factores como el estado de las acciones de auditorías posteriores, el cumplimiento de los objetivos, la retroalimentación de clientes, y cualquier modificación en los recursos o el volumen de trabajo. Los resultados y decisiones tomadas deben documentarse para aprobar el seguimiento y la mejora continua [21].
- 5) *Aseguramiento de la validez de los resultados:* Utilizar procedimientos como el uso de materiales de referencia, controles de calidad y ensayos interlaboratorio para determinar que los resultados sean válidos y precisos. Estos procedimientos permiten detectar tendencias y aplicar técnicas estadísticas para el control de calidad de los resultados.
(Introducción a la norma) [21].

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

CAPÍTULO 3

3. METODOLOGÍA

3.1. Enfoque de la investigación

3.1.1. Tipo de investigación

La investigación es de tipo aplicada y experimental de laboratorio. Se centra principalmente en resolver un problema práctico específico: la validación de un método analítico para el análisis preciso de cobre en muestras geológicas, con una aplicación directa en la industria minera. El enfoque experimental se realiza en un entorno controlado de laboratorio, donde se desarrollan y validan métodos mediante la realización de experimentos detallados para evaluar parámetros críticos como la precisión, la exactitud y la linealidad del método de Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA).

El nivel de conocimiento de la investigación es tanto descriptivo como explicativo. Se describe de manera exhaustiva el procedimiento para la validación del método, detallando cada paso y asegurando que los análisis cumplan con los estándares de calidad requeridos. Además, se explica cómo este procedimiento asegura la confiabilidad de los resultados obtenidos y se justifican los factores que afectan dicha confiabilidad, mostrando la importancia de la validación y cómo influye en la calidad de los datos.

La elección de este tipo de investigación es especialmente relevante porque busca proporcionar datos confiables y precisos, cruciales para la toma de decisiones en la operación minera. Cumple con los criterios establecidos por la norma ISO/IEC 17025:2017, lo cual confiere al laboratorio una mayor credibilidad y reconocimiento a nivel internacional. Validar el método analítico no solo asegura la calidad de los análisis, sino que también optimiza los procesos rutinarios y mejora la competitividad.

3.1.2. Diseño de investigación

El diseño de la investigación es experimental, lo cual es apropiado porque permite manipular y controlar variables en un entorno de laboratorio para obtener datos precisos y confiables. Se llevan a cabo experimentos controlados para evaluar varios parámetros del método, como la precisión, exactitud y linealidad. La estructura del estudio se basa en una secuencia de experimentos, que incluye la preparación de estándares, la creación de curvas de calibración y el análisis repetido de muestras geológicas. Para asegurar la validez y confiabilidad de los

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

datos obtenidos, se implementan controles rigurosos, como el uso de estándares certificados, el monitoreo de las condiciones experimentales y la calibración regular de los equipos. Además, la trazabilidad de las mediciones se asegura mediante una documentación minuciosa de los procedimientos, lo que garantiza que el método validado cumple con los estándares requeridos y proporcione datos precisos y consistentes.

3.2. Metodología

3.2.1. Variables

- *Variable independiente:* Concentración de cobre en las muestras geológicas (sistema manipulable).
- *Variable dependiente:* Resultados obtenidos de la medición de la concentración de cobre mediante Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA).

3.2.2. Diseño experimental

El proceso de experimentación se estructurará de la siguiente manera:

1. Preparación de las muestras:

Se recogerán diferentes muestras geológicas que se espera contengan diferentes concentraciones de cobre. Se realizarán preparaciones homogéneas para garantizar representatividad.

2. Condiciones Experimentales: Se establecerán las condiciones óptimas para la EAA, incluyendo la selección de llama, longitud de onda y otros parámetros que afecten la absorción.

3. Ensayos de Validación:

- Se llevarán a cabo mediciones iniciales con estándares conocidos de cobre para calibrar el sistema y ajustar los parámetros necesarios.
- Se realizarán diversos ensayos con las muestras geológicas, donde cada muestra será analizada en múltiples repeticiones para evaluar la reproducibilidad.

4. Control Experimental: Se incluirán un grupo de control con soluciones estándares y muestras en blanco (sin cobre) para identificar y minimizar interferencias.

5. Análisis de Datos: Los datos obtenidos se analizarán estadísticamente para determinar variabilidad, precisión y exactitud. Se incluirán diagramas de calibración y análisis de error.

3.2.3. Recolección de datos

3.2.3.1. Métodos y técnicas

La recolección de datos se llevará a cabo utilizando un método experimental cuantitativo basado en técnicas de espectrofotometría de absorción atómica (EAA). El procedimiento se centra en la preparación y análisis de muestras geológicas para

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

medir la concentración de cobre. Los datos se obtendrán en forma de absorbancias, que posteriormente se transformarán en concentraciones utilizando una curva de calibrado.

3.2.3.1.1. Procedimiento detallado de recolección de datos:

Preparación de la curva de calibrado:

- Se utilizará una solución patrón de cobre de 1000 mg/L para preparar diluciones de 100 mg/L en medio de HNO₃ al 1%.
- Se crearán patrones de concentración de 1.0, 2.0, 4.0, 8.0 y 10 mg/L mediante alícuotas precisas de la dilución de 100 mg/L de cobre.
- Se realizarán tres mediciones por cada patrón, calculando las absorbancias medias y el porcentaje de desviación estándar relativa (%RSD).
- Se verificará la curva con un patrón de control al inicio y al final de cada sesión de análisis.

Tratamiento de la muestra de suelo:

1. Primero se recibe la muestra del tajo de mina de cobre en el laboratorio de calidad, la cual es seca a una temperatura de 105 ±2 °C por el lapso de 3-4 horas.
2. Posteriormente se procede a pulverizar en la pulverizadora de anillos, donde se coloca la muestra durante 2 min aproximado, o hasta obtener un polvo fino.
3. Luego se procede a cuartear la muestra pulverizada, de la cual se recolecta una cantidad aproximada de 300 gr, en bolsas de papel.
4. Seguidamente se realiza su pesado de 0,10 gr en la balanza analítica (con precisión de 0.0001g) en vasos de precipitado de 150 ml, para luego proceder su tratamiento químico.
5. A continuación, añadir 0,25-1 ml de solución de bifluoruro de amonio y lavar las paredes del vaso con agua destilada.
6. Añadir 10 ml de ácido clorhídrico, colocar en la plancha de calefacción y consumir hasta 1 ml aprox.
7. Agregar 10 ml de ácido nítrico, tapar y dejar secar completamente,
8. Añadir 5 ml de ácido clorhídrico y consumir totalmente.
9. Agregar 5 ml de ácido clorhídrico y 20 ml de agua destilada.
10. Hervir de 3 -5 min.
11. Aforar a 100 ml.
12. Crear la curva de cobre en el Espectrómetro de Absorción Atómica.
13. Leer en el EAA.
14. Realizar los cálculos respectivos.

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

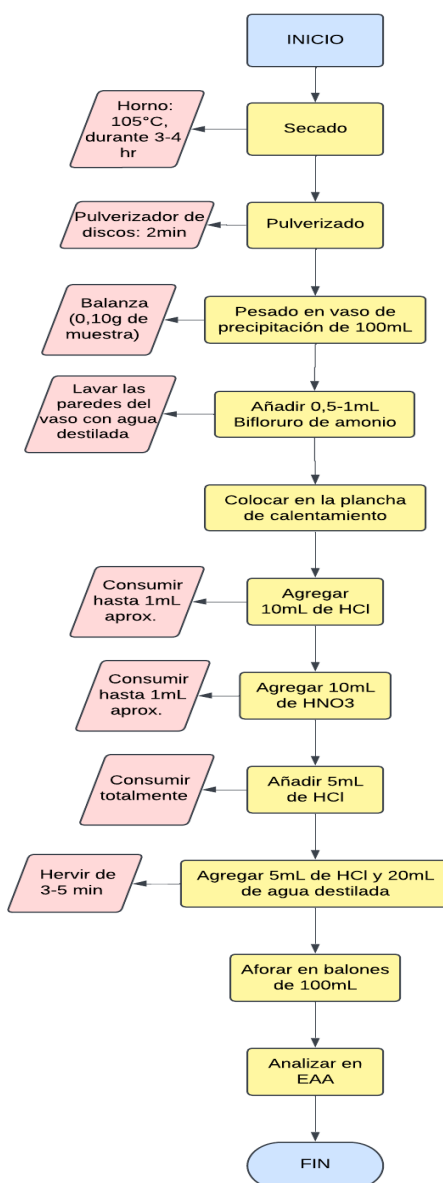


Fig 3.1. Diagrama de flujo del proceso de preparación de la muestra de suelo.

3.2.3.1.2. Estructura de los ensayos de la validación

Elaboración de la Curva de Calibrado

- Las curvas de calibración se realizan en tres días distintos, donde cada una está compuesta de un blanco de calibración y 5 patrones. Se realizaron 3 mediciones por cada patrón; obteniéndose las absorbancias medias y el %RSD. Para la verificación de la curva se utilizó un patrón de control al inicio y final del proceso de análisis.

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

- Para la preparación de la curva de calibrado se hizo uso de una solución patrón de Cu de concentración 1000 mg/L, a partir del cual se preparó diluciones de 100 mg/L en medio HNO₃ 1%.
- Se preparó los patrones de la curva de calibrado de Cu, 1,0; 2,0; 4,0; 8,0 y 10mg/L transfiriendo alícuotas de 1; 2; 4; 8; 10 mL de la dilución de 100 mg/L de Cu.

En la siguiente tabla 3.1. se mencionan los parámetros de trabajo para la cuantificación de cobre:

Tabla 3.1. Parámetros de trabajo para la cuantificación de cobre.

Longitud de onda, nm	324.7
Corriente de la lampara, mA	7,5
Banda de paso de monocromador, nm	1,3
Altura del quemador, nm	7,5
Presión de aire, MPa	0,16
Presión de acetileno, MPa	0,03
Flujo de acetileno, L/min	2,5
Flujo de aire, L/min	10

Dato: Se hace mención los parámetros utilizados durante la validación del método analítico.

Preparación de la muestra

La población de la presente investigación está constituida por mineral proveniente de mina de cobre, la cual es recibida y procesada en el área de preparación de muestra del laboratorio, donde es secada, pulverizada y homogenizada, hasta obtener una muestra representativa de 100 g a 150 g.

Selectividad

- Análisis de materiales de referencia certificado (MRC): Comparar los resultados obtenidos con los valores certificados del MRC para evaluar la exactitud del método.
- Se realiza a través de estudio de interferentes, donde se agregó cantidades conocidas de 4 metales, Zinc, Magnesio, Hierro y Plomo, en muestras geológicas de concentración conocida, para verificar su variabilidad de concentración.

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

Linealidad y Rango de Trabajo

Para su determinación se elaboró tres curvas de calibrado independientes (distinto día); cada curva contará con 5 niveles de concentración. Se realiza un análisis de regresión lineal (método de mínimos cuadrados) y se determina los estadísticos de regresión: pendiente, ordenada al origen (intercepto) y el coeficiente de correlación Pearson mediante la ecuación (1).

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (1)$$

Sensibilidad

La sensibilidad se evalúa mediante la respuesta del equipo en tres días a las concentraciones de nuestra curva de trabajo, donde se obtiene la pendiente de la curva de la ecuación lineal de la forma:

$$y = m \cdot x + b \quad (2)$$

Donde,

- x es la concentración
- y es la absorbancia
- m es la pendiente
- b es el intercepto

Dicha pendiente será la sensibilidad total.

Límite de Detección y Límite de Cuantificación

Los límites de detección y de cuantificación se estiman a partir de 10 lecturas del blanco de reactivo, obteniendo su desviación estándar, que se obtiene a partir de la formula (3):

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i + \mu)^2}{N}} \quad (3)$$

Donde:

- σ es la desviación estándar poblacional.
- X_i son los valores individuales del conjunto de datos.
- μ es la media poblacional $\mu = \frac{\sum x_i}{N}$
- N es el tamaño total del conjunto de datos (número de elementos).

Para luego obtener el LD y LC con las siguientes formulas (4) y (5):

$$LD = \mu_{blanco} + 3 \times \sigma_{blanco} \quad (4)$$

$$LC = \bar{X}_{blanco} + 10 \times \sigma_{blanco} \quad (5)$$

Exactitud

La exactitud se expresa en términos de porcentaje de error (%E) y/o como porcentaje de recuperación (%R).

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

Para analizar la exactitud se analizarán 3 veces las muestras geológicas sin fortificar por duplicado y fortificadas, con 10 réplicas, a una concentración de 5,00 mg/L Cu, durante 3 días distintos.

La exactitud expresada como el porcentaje de error, se calcula por la ecuación (6):

$$\%E = \left| \frac{X_i(\text{valor medido}) - X_t(\text{valor esperado})}{X_t(\text{valor esperado})} \right| * 100 \quad (6)$$

La exactitud expresada como porcentaje de recuperación, se calcula mediante la ecuación (7):

$$\%R = \left| \frac{X(\text{concentración del analito hallado})}{X_a(\text{concentración del analito añadido})} \right| * 100 \quad (7)$$

Precisión

La precisión se establece en términos de repetibilidad y reproducibilidad, medidos en función de 3 rangos de concentración: 1,00 mg/L Cu (rango bajo), 4,00 mg/L Cu (rango medio), 10,00 mg/L Cu (rango alto).

- *Repetibilidad:* Será el grado de concordancia entre los resultados de mediciones sucesivas del mismo mensurando bajo las mismas condiciones de medición (mismo analista mismo método) Para calcularlo en determinaciones cuantitativas se pueden tomar las siguientes consideraciones: Prepare estándares de referencia, blancos de muestra, muestras fortificadas a varias concentraciones del intervalo de trabajo, determine la desviación estándar a cada concentración, calcule el % CV para cada concentración, 3 veces en el mismo día por el mismo analista y equipo (1° analista)
- *Reproducibilidad:* Se analizan 3 veces cada una de los estándares correspondientes a los 3 niveles de concentración que cubren el intervalo lineal (bajo, medio y alto), los cuales fueron preparados y analizados bajo las mismas condiciones durante 3 día distintos al analista 1, por un analista diferente (analista 2)

Para determinar la repetibilidad de los datos obtenidos se expresarán en porcentaje de coeficiente de variación mediante la ecuación (8):

$$\%CV = \frac{S}{\bar{X}} * 100 \quad (8)$$

donde S es la desviación estándar y $\bar{X}$ es el promedio de las mediciones.

Para determinar la reproducibilidad los valores obtenidos se promedian entre el 1° analista con los datos del 2° analista y los resultados se expresarán en porcentaje de coeficiente de variación (%CV).

Robustez

Para su determinación se utiliza el diseño de Placket y Burman, que permite evaluar si las variables que se sometieron a pequeños cambios influyeron significativamente sobre el resultado. Se realizan 4 ensayos, por duplicado cada uno de ellos, de una misma muestra.

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

En la siguiente tabla 3.2. se muestra cómo se organiza todas las variables para cubrir todas las combinaciones de A, B y C:

Tabla 3.2. Variables según el diseño de placket y burman para determinar la robustez del método

Ensayo	A (HCl)	B (HNO ₃)	C (NH ₄ HF ₂)	Resultado
1	15 mL	15 mL	1 mL	s
2	15 mL	5 mL	0.25 mL	t
3	5 mL	15 mL	0.25 mL	u
4	5 mL	5 mL	1 mL	v

Dato: Se menciona el diseño de Placket-Burman para determinar la robustez del método.

Donde los ensayos serán de la siguiente manera:

Ensayo 1: Se usa **a** (15 mL HCl), **b** (15 mL HNO₃), **c** (1 mL NH₄HF₂).

Ensayo 2: Se usa **a** (15 mL HCl), **B** (5 mL HNO₃), **C** (0,25 mL NH₄HF₂).

Ensayo 3: Se usa **A** (5 mL HCl), **b** (15 mL HNO₃), **C** (0,25 mL NH₄HF₂).

Ensayo 4: Se usa **A** (5 mL HCl), **B** (5 mL HNO₃), **c** (1 mL NH₄HF₂).

Criterio de Decisión:

Para decidir si una variable tiene influencia significativa sobre el resultado, se compara la diferencia obtenida para el cambio efectuado sobre esa variable y el producto de la desviación estándar de repetibilidad (Sr) y raíz de 2 según la siguiente tabla:

Tabla 3.3. Criterio de decisión para cada variable

CRITERIO DE DECISIÓN	CONCLUSIÓN
$ V_i < S_r * \sqrt{2}$	El método es robusto para el cambio de variable "i"
$ V_i \geq S_r * \sqrt{2}$	El método no es robusto para el cambio de variable "i"

Nota: Se menciona el criterio de decisión para cada variable para verificar su robustez.

Cálculo de la diferencia de respuesta para cada variable

Tabla 3.4. Diferencia de respuestas para cada una de las variables

VARIABLE	DIFERENCIA
A-a	$V_A = \frac{1}{2}(s + t) - \frac{1}{2}(u + v)$
B-b	$V_B = \frac{1}{2}(s + u) - \frac{1}{2}(t + v)$

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

C-c	$V_c = \frac{1}{2}(s + v) - \frac{1}{2}(t + u)$
-----	---

Dato: se menciona el cálculo de la diferencia de respuestas para cada una de las variables

En la siguiente tabla 3.5. se muestran los criterios de decisión que realizan en cada parámetro de validación:

Tabla 3.5. Criterios de decisión de los parámetros de validación

Prueba	Criterio de decisión	Conclusión
Estadística de regresión		
Coeficiente de correlación (r)	$r > 0.9950$	El método es lineal en el rango de trabajo
	$r < 0.9950$	El método no es lineal en el rango de trabajo
Intercepto (a)	$ t_a > t_{tabla}$	Rechazar H_0 : "a" pasa por el origen
	$ t_a < t_{tabla}$	Aceptar H_0 : "a" no pasa por el origen
Pendiente (b)	$ t_b > t_{tabla}$	Aceptar H_0 : La correlación lineal no es significativa
	$ t_b < t_{tabla}$	Rechazar H_0 : La correlación lineal es significativa
Análisis de residuales	La distribución de los residuales es aleatoria	El método es lineal en el rango de trabajo
Análisis de varianza (ANOVA)	$F_{exp.} < F_{tabla} (\alpha=0.05)$	El método es lineal en el rango de trabajo
	$F_{exp.} > F_{tabla}$	El método no es lineal en el rango de trabajo
Selectividad	Señal del analito no está afectada por interferencias	El método es selectivo
	Fuera de rango	El método no es exacto

Prueba	Criterio de decisión	Conclusión
Límite de detección (LD)	$S/N > 3$	LD aceptable
Límite de cuantificación (LC)	$S/N > 10$	LC aceptable
Exactitud (recuperación)	95-105% de recuperación	El método es exacto dentro de los límites aceptables

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

Precisión		
Análisis de desviación estándar	Desviación estándar $\leq$ criterio establecido (por ejemplo, 2%) Desviación estándar $>$ criterio establecido	Precisión aceptable. Precisión inadecuada.
Prueba de Cochran	$C_{exp.} \leq C_{tabla}$ $C_{exp.} > C_{tabla}$	No hay valores atípicos, los datos son consistentes. Hay valores atípicos, los datos no son consistentes.
ANOVA para repetibilidad	$F_{exp.} < F_{tabla}$ $F_{exp.} \geq F_{tabla}$	La variabilidad está dentro de los límites aceptables, precisión adecuada. La variabilidad es significativa, precisión inadecuada.
Prueba de Grubbs	$G_{exp.} \leq G_{tabla}$ $G_{exp.} > G_{tabla}$	No hay valores extremos, datos confiables. Hay valores extremos, investigar causas.
Robustez		
ANOVA multifactorial	p-valor > 0.05 p-valor ≤ 0.05	Las variaciones en los factores no afectan significativamente los resultados (método robusto). Las variaciones son significativas, el método no es robusto.
t de Student (diferencia entre niveles)	$t_{exp.} < t_{tabla}$ $t_{exp.} \geq t_{tabla}$	Las diferencias entre condiciones no son significativas, el método es robusto. Las diferencias entre condiciones son significativas, el método no es robusto.
Prueba de rango amplio	Variación entre extremos $\leq 5\%$ Variación entre extremos $> 5\%$	El método es robusto. El método no es robusto.

Nota: Se describe los criterios de decisión utilizados en los parámetros de validación

3.2.3.2. Recursos

Equipos

- ❖ Espectrofotómetro de absorción atómica PinAAcle 900F
- ❖ Lámpara Perkin Elmer de cátodo hueco de Cu
- ❖ Plancha de calentamiento.

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

- ❖ Extractor de Gases y Humos.
- ❖ Extractor de vapores del quemador.
- ❖ Balanza analítica

Insumos y materiales

- ❖ Pipetas de 5–10 mL,
- ❖ Balones volumétricos de 25 ± 0.04 mL clase A, de vidrio.
- ❖ Balones volumétricos de 50 ± 0.06 mL clase A. de vidrio.
- ❖ Balones volumétricos de 100 ± 0.1 mL clase A. de vidrio.
- ❖ Vaso de precipitación de 100 mL, de Vidrio.
- ❖ Piseta

Reactivos

- ❖ Agua destilada.
- ❖ Ácido nítrico, (HNO_3); Thermo Fisher Scientific
- ❖ Ácido clorhídrico (HCl); Thermo Fisher Scientific
- ❖ Bifluoruro de Amonio (NH_4HF_2)
- ❖ Solución Patrón, de 1000 mg/L Cu

Elementos de seguridad

- Bata de laboratorio.
- Guantes de Nitrilo.
- Gafas de seguridad.
- Máscara de protección facial y/o respirador con filtros de vapores ácidos.

3.2.4. Análisis estadístico

3.2.4.1. Métodos de análisis

El análisis estadístico que se usará para evaluar los datos del método de análisis de cobre por Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA) incluye tanto análisis descriptivo como inferencial.

1. Análisis descriptivo:

- ✓ Se calcularán la media, desviación estándar y el coeficiente de variación (%CV) para evaluar la precisión en diferentes niveles de concentración (bajo, medio y alto).
- ✓ El porcentaje de recuperación (%R) y el porcentaje de error (%E) se utilizarán para determinar la exactitud del método, evaluando el desempeño en términos de cercanía a los valores esperados.
- ✓ Los límites de detección (LDI) y de cuantificación (LDM) se determinarán a partir de las desviaciones estándar de las mediciones de blancos y patrones en concentraciones bajas.

2. Análisis inferencial:

- Regresión lineal: Se realizará un análisis de regresión para verificar la linealidad de la curva de calibrado. Se evaluarán los parámetros de la recta, como pendiente (b), intercepto (a), y el coeficiente de correlación (r).

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

- Pruebas de hipótesis para la pendiente e intercepto utilizando la t de Student ($\alpha = 0,05$; $n-2$ grados de libertad) para verificar si la recta pasa por el origen y si la correlación es significativa. Desglosando de la siguiente manera:

- **Prueba de hipótesis para la pendiente (m)**

Planteamiento de hipótesis:

H₀ (hipótesis nula): $m=0$ No existe relación lineal entre la variable independiente (x) y la dependiente (y).

H₁ (hipótesis alternativa): $m \neq 0$ Existe una relación lineal significativa entre x e y.

Cálculo del estadístico de prueba:

El estadístico t para la pendiente se calcula con la fórmula:

$$t = \frac{m}{SE_m} \quad (9)$$

Donde:

m es la pendiente estimada de la línea de regresión.

SE_m es el error estándar de la pendiente, obtenido como:

$$SE_m = \sqrt{\frac{SSE}{(n-2) \cdot S_{xx}}} \quad (10)$$

❖ SSE : Suma de los cuadrados del error.

❖ $S_{xx} = \sum (x_1 - \bar{x})^2$: Suma de los cuadrados de las desviaciones de x.

Criterio de decisión:

1. Determinar el valor crítico $t_{crítico}$ de la distribución t para $n - 2$ grados de libertad y $\alpha = 0,05$ (usualmente se consulta en tablas estadísticas o software).
2. Comparar el valor absoluto del estadístico $|t|$ con $t_{crítico}$:
 - ❖ Si $|t| > t_{crítico}$, se rechaza H_0 , concluyendo que la pendiente es significativamente distinta de cero.
 - ❖ Si $|t| \leq t_{crítico}$, no se rechaza H_0 .

Interpretación:

Si β_1 es significativa (H_0 rechazada), se concluye que existe una relación lineal significativa entre x e y.

Si H_0 no se rechaza, se interpreta que no hay suficiente evidencia estadística para afirmar que x e y están relacionadas linealmente.

- **Prueba de hipótesis para el intercepto (b)**

Planteamiento de hipótesis:

H₀ (hipótesis nula): $b=0$. La recta de regresión pasa por el origen.

H₁ (hipótesis alternativa): $b \neq 0$. La recta de regresión no pasa por el origen.

Cálculo del estadístico de prueba:

El estadístico t para el intercepto se calcula con la fórmula:

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

$$t = \frac{b}{SE_b} \quad (11)$$

Donde:

b es el intercepto estimado de la línea de regresión.

SE_b es el error estándar del intercepto, obtenido como:

$$SE_b = \sqrt{\frac{SSE}{n-2} \cdot \left(\frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{S_{xx}} \right)} \quad (12)$$

$\bar{x}$: Media de las observaciones de x .

Criterio de decisión:

Determinar el valor crítico $t_{crítico}$ como en la prueba anterior.

Comparar el valor absoluto del estadístico $|t|$ con $t_{crítico}$

- ❖ Si $|t| > t_{crítico}$, se rechaza H_0 , concluyendo que el intercepto es significativamente distinto de cero.
- ❖ Si $|t| \leq t_{crítico}$, no se rechaza H_0 .

Interpretación:

Si β_0 es significativamente distinto de 0, implica que hay un sesgo sistemático en la línea de regresión, y esta no pasa por el origen.

Si H_0 no se rechaza, la línea de regresión puede pasar razonablemente por el origen.

- **Verificación de la significancia de la correlación**

Planteamiento de hipótesis:

H_0 (hipótesis nula): $r=0$. No existe correlación lineal entre x e y .

H_1 (hipótesis alternativa): $r \neq 0$. Existe correlación lineal significativa entre x e y

Estadístico de prueba:

El estadístico t se calcula como:

$$t = \frac{r\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}} \quad (13)$$

Donde:

- r es el coeficiente de correlación entre x e y .

Criterio de decisión:

Se compara $|t|$ con el valor crítico $t_{crítico}$ para $n-2$ grados de libertad y $\alpha=0.05$:

- Si $|t| > t_{crítico}$, se rechaza H_0 , concluyendo que existe una correlación significativa.
- Si $|t| \leq t_{crítico}$, no se rechaza H_0 .

Interpretación:

Una correlación significativa indica que hay una relación lineal entre las variables x e y .

La magnitud de r también se evalúa: r^2 (coeficiente de determinación) muestra qué porcentaje de la variabilidad de y está explicada por x .

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

- Análisis de varianza (ANOVA): Se usará para confirmar que no hay diferencias significativas entre los niveles de concentración y que los datos son lineales dentro del rango de trabajo, tomando en cuenta lo siguiente:

- **Establecimiento de hipótesis:**

Hipótesis nula (H_0): Las diferencias entre las medias de los niveles de concentración no son significativas, y los datos son lineales.

Hipótesis alternativa (H_1): Existen diferencias significativas entre las medias de los niveles de concentración, indicando que los datos no son lineales

Criterio de decisión:

- ❖ Comparar el valor calculado de F con el valor crítico de la distribución F para $k-1$ y $n-k$ grados de libertad a un nivel de significancia $\alpha=0.05$.
- ❖ Si $F > F_{crítico}$, se rechaza H_0 , indicando que los datos no son lineales.

Resultados del ANOVA

Si no se rechaza H_0 , se concluye que no hay diferencias significativas entre los niveles de concentración y que la relación entre concentración y respuesta es lineal. Si se rechaza H_0 , los datos presentan desviaciones significativas de la linealidad y el método podría requerir ajustes o un rango de trabajo más limitado.

- Evaluación de residuales: Se analizarán los residuales de las curvas de calibración para confirmar que la distribución es aleatoria, asegurando la adecuación del modelo lineal.

3.2.4.2. Justificación del análisis

El enfoque estadístico seleccionado es fundamental para garantizar la validez y confiabilidad del método de análisis. Los análisis mencionados con anterioridad proporcionan una evaluación preliminar de la precisión y exactitud, mientras que los análisis inferenciales permiten tomar decisiones basadas en hipótesis estadísticamente fundamentadas.

La t de Student ayuda a validar los parámetros del modelo de regresión, asegurando que el método cumpla con la linealidad requerida.

El ANOVA es esencial para identificar posibles fuentes de variación y confirmar que las diferencias observadas no son estadísticamente significativas.

La evaluación de residuales garantiza que los errores no sistemáticos no están afectando los resultados.

3.2.4.3. Validación de resultados

Este análisis estadístico asegura que el método cumpla con los requisitos normativos y científicos:

- Confirma que el método es lineal, preciso y exacto dentro del rango de trabajo.
- Evalúa la robustez del método frente a cambios en las condiciones experimentales.

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

- Proporciona una base cuantitativa sólida para determinar la selectividad, sensibilidad y límites analíticos del método.

Estos análisis son consistentes con las directrices de EURACHEM y garantizan que los resultados obtenidos sean confiables y aplicables en el análisis rutinario de muestras geológicas.

	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Desarrollo de un método robusto para la determinación de cobre en muestras geológicas utilizando Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA).

A partir del método normalizado GB/T 14353.1 se realizaron modificaciones para que sea más óptimo, de la siguiente manera:

1. Comparación de Sustancias

En el método normalizado, se utilizaron principalmente ácido clorhídrico y ácido nítrico, y opcionalmente ácido fluorhídrico o fluoruro de amonio. Además, se empleó agua únicamente para humedecer la muestra, lavar el vidrio de reloj y diluir la solución en el matraz aforado. Sin embargo, en el método modificado, se usaron ácido clorhídrico, ácido nítrico y una solución de bifluoruro de amonio. El agua destilada se utilizó de manera más precisa para lavar y diluir, así como en el proceso de hervido.

2. Comparación de Implementación y Procedimiento

En el método normalizado, se menciona el uso de ácido fluorhídrico o fluoruro de amonio únicamente para disolver residuos negros en caso de necesidad. En cambio, en el método modificado, se incorpora directamente al inicio una cantidad de 0.25-1 ml de bifluoruro de amonio. Según la patente de Hu Zhaochu et al. [33], el uso de bifluoruro de amonio aumenta la dilución del cobre y otros metales, mejorando así las tasas de recuperación del cobre en comparación con los métodos de digestión tradicionales, lo que garantiza una mayor extracción del analito de la muestra.

Asimismo, para mejorar la capacidad de disolver la muestra y facilitar la extracción de metales al descomponer los compuestos presentes, como se menciona en el estudio de Wen Zhang [34], se realizaron cambios en el volumen de ácido clorhídrico. En el método normalizado, se utilizan 15 ml en un primer paso y 5 ml adicionales más adelante para disolver residuos y diluir. En el método modificado, se emplean inicialmente 10 ml, seguidos de dos adiciones de 5 ml más tarde, con un enfoque progresivo. Según Z Hu y L Qi [35], para muestras geológicas de calcopirita, se utiliza 5 ml de HCl como parte de la digestión química, combinándose frecuentemente con otros ácidos como HF y HClO₄ para garantizar un procesamiento eficiente bajo condiciones controladas de temperatura y presión.

Por otro lado, en el proceso de hervido y evaporación, el método normalizado menciona calentar en una placa eléctrica hasta la total descomposición de la muestra y luego evaporar hasta sequedad. En contraste, el método modificado introduce un paso de hervido de 3-5 minutos después de la adición final de agua

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

destilada y ácido clorhídrico, lo que puede favorecer una mezcla homogénea antes del aforo.

4.2. Validación del método desarrollado de acuerdo con los requisitos de desempeño establecidos por las guías ISO/IEC 17025:2017

4.2.1. SELECTIVIDAD

Para evaluar la selectividad del método de cobre, se realizaron la lectura del material de referencia certificado, obteniendo su concentración (%) por triplicado de 3 días distintos.

La tabla 4.1. muestra los porcentajes de concentración de cobre del material de referencia certificado.

Tabla 4.1. Porcentaje de concentración cobre del material de referencia de 3 días distintos

% cobre 1	% cobre 2	% cobre 3	% promedio
0,3117	0,3124	0,3120	0,3120
0,306	0,3142	0,3143	0,3115
0,3117	0,3133	0,3132	0,3127
MEDIA			0,3121
% recuperación			100,03
% error			0,03

Nota: Se muestran los porcentajes de concentración de cobre del material de referencia que se analizó por 3 días distintos.

Al evaluar la selectividad del método mediante la medición del porcentaje de concentración del material de referencia certificado (MRC), obtenido a través de la fórmula (14), se busca determinar si el método puede discriminar específicamente el analito de interés en presencia de otras sustancias en la matriz.

$$Cu (\%) = \frac{C*V*F}{m*10000} (14)$$

Donde:

C: Lectura en Espectrómetro de Absorción atómica, unidad mg/L;

V: Volumen de aforo, unidad ml.

F: Factor de dilución, en caso lo requiera.

m: La cantidad de muestra, unidad es gramo (g).

Esto puede expresarse como porcentaje de error relativo (% error), como se muestra en la tabla 3.1, donde se obtiene un valor bajo de porcentaje de error. La selectividad puede evaluarse utilizando criterios similares al sesgo del método. En un ejemplo proporcionado en la guía, se establece un sesgo máximo del 1% como referencia aceptable [28].

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

Para el análisis de selectividad del método también se efectuó el estudio de interferentes metálicos, como el hierro, Zinc, Manganese, Plomo, y el mixto de los 4 metales, obteniendo lo siguiente:

Tabla 4.2. Concentraciones de cobre de muestras fortificadas con distintos metales, para analizar la selectividad del método analítico.

N° Replicas	Cc. mg/L Cu				
	Fe	Zn	Mn	Pb	Mix
1	0,053	0,050	0,079	0,056	0,029
2	0,050	0,051	0,078	0,055	0,028
3	0,049	0,052	0,075	0,050	0,026
4	0,051	0,049	0,072	0,057	0,030
5	0,048	0,051	0,079	0,056	0,028
6	0,055	0,049	0,077	0,057	0,027
7	0,052	0,055	0,073	0,058	0,031
8	0,053	0,049	0,076	0,055	0,030
9	0,050	0,048	0,078	0,054	0,028
10	0,049	0,053	0,075	0,056	0,027
Media	0,051	0,051	0,076	0,055	0,028
DS	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
% RSD	4,335	4,266	3,203	3,996	5,555

Dato: Se hace mención las concentraciones de cobre en muestras fortificadas con distintos metales, para determinar la selectividad del método analítico.

Donde se puede observar que la mezcla de interferentes (Mix) se obtuvo un promedio más bajo (0,028 mg/L) a diferencia con los valores individuales de Fe, Zn, Mn y Pb, lo cual podría indicar un efecto sinérgico o competitivo entre los interferentes que disminuye la señal del cobre.

También, valores individuales de los metales interferentes son similares y están bien distribuidos, lo que sugiere que el método no se ve afectado de manera significativa por cada interferente cuando se encuentra solo, lo cual se puede decir que el método es selectivo.

4.2.2. LINEALIDAD

Para determinar la linealidad del método de cobre, se evaluó la gráfica de calibración con concentraciones conocidas, como se menciona en el capítulo anterior. Esta gráfica fue analizada por triplicado a una longitud de onda de 324,7 nm. En este estudio, la linealidad se determinó a través del coeficiente de correlación de Pearson (r), utilizando la ecuación (1) y el coeficiente de determinación.

Revisando la Figura 4.1., se observa que la linealidad es aceptable, los valores son mayores que 0.995 y por lo tanto corrobora que la linealidad obtenida es admisible.

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

Tabla 4.3. Lecturas de los estándares de cobre, para la obtención de la linealidad

Conc. mg/L	Abs. 1	Abs. 2	Abs. 3	Abs. Prom.	DS
0	0	0	0	0,0000	0,0000
1	0,0445	0,0472	0,0455	0,0457	0,0014
2	0,0878	0,0909	0,0894	0,0894	0,0016
4	0,1715	0,1764	0,1744	0,1741	0,0025
8	0,3311	0,3406	0,3397	0,3371	0,0052
10	0,4062	0,4195	0,4178	0,4145	0,0072

Dato: Lecturas de los estándares de cobre, para formar la curva de calibrado, para obtener la linealidad.

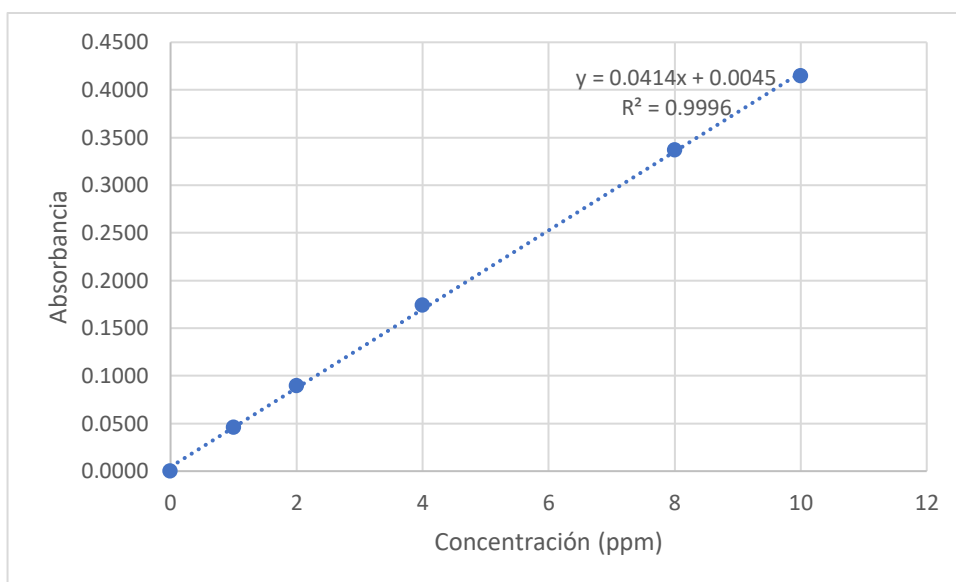


Fig. 4.1. Gráfica de calibración para determinar la linealidad del método.

Con la finalidad de evaluar si la relación entre variables es significativa, se empleó una prueba T de Student utilizando la fórmula (13) mencionada en el capítulo anterior, comparando con el valor t tabulado para los grados de libertad (df) y el nivel de significancia (α) requeridos. El valor t tabulado es 3.18 para 5 grados de libertad al 95% de confianza. Dado que el valor t calculado es mayor que el t tabulado, se concluye que existe una correlación lineal entre la concentración y la absorbancia.

4.2.3. SENSIBILIDAD

Para determinar la sensibilidad del método de cobre, se utilizó la curva de calibración, promediando las lecturas obtenidas durante 3 días distintos. Se tomó la pendiente de la ecuación lineal mencionada en la fórmula (2), basada en los

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

datos recolectados y presentados en la tabla 4.2, obteniendo así el siguiente modelo matemático:

$$y = 0,0414x + 0,0045$$

Donde el valor de la pendiente (m) 0,0414, lo cual refleja que el método es lo suficientemente sensible para detectar modificaciones graduales en la concentración del analito, y garantiza la confiabilidad en el rango de trabajo definido por los datos proporcionados, ya que la pendiente mínima considerada sensible para un análisis de cobre por EAA depende de las condiciones específicas del equipo (tabla 3.1.), la pendiente típica para cobre está en el rango de 0,02–0,05 absorbancia/ppm [33].

4.2.4. LÍMITE DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN

Se determinó el LD y LC mediante el promedio de las 10 lecturas del blanco de reactivo, obteniendo a partir de las fórmulas (4) y (5), resultando como LD el valor de 0,00047 y como LC el valor de 0,00473. Donde el LD es el valor mínimo de analito que puede ser detectado, pero no cuantificado con precisión, pero nos da a conocer una alta sensibilidad del método, mientras que el LC es el valor mínimo que puede ser cuantificado y detectado con exactitud. [27]

4.2.5. EXACTITUD

La exactitud es un parámetro de suma importancia en la validación de métodos analíticos. Donde se evaluó la confiabilidad de los resultados y se aseguró que el método sea capaz de medir correctamente las concentraciones en un rango definido. Para garantizar una validación adecuada, se deben considerar tanto la precisión como la veracidad en condiciones realistas y dentro del intervalo de trabajo [27]. Los resultados que se obtuvieron la exactitud mediante el porcentaje de recuperación determinado a partir de la ecuación (6) y como porcentaje de error de la ecuación (7), se presenta en la tabla 4.3. Como se puede visualizar, los valores obtenidos para el porcentaje de recuperación se encuentran dentro del rango $100 \pm 15\%$ considerado como aceptable.

Tabla. 4.4. Porcentajes de recuperación de la muestra fortificada a 5 ppm

Muestra fortificada	Conc. mg/L	% Recuperación	% Error
1	5,037	100,73	0,733
2	5,037	100,75	0,747
3	5,090	101,81	1,807
4	5,105	102,09	2,093
5	5,064	101,28	1,280
6	5,038	100,76	0,760
7	5,147	102,93	2,933
8	5,094	101,89	1,887

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN		
	CÓDIGO:	FT-	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	21-V01		
	VERSIÓN: 01		
	FECHA: 05/10/2021		

9	5,103	102,07	2,067
10	5,058	101,16	1,160
Promedio	5,077	101,55	1,547
DS	0,0366	0,69	0,732

Dato: Se hace mención los porcentajes de recuperación de la muestra que se fortificó a 5 ppm.

Posteriormente se realizó la prueba de Grubbs donde se obtuvo un $G_{min.}$ y $G_{max.}$ que son menores al valor de G crítico, lo cual confirma que no hay presencia de datos atípicos, como se muestra en el apéndice A1, tabla A6.

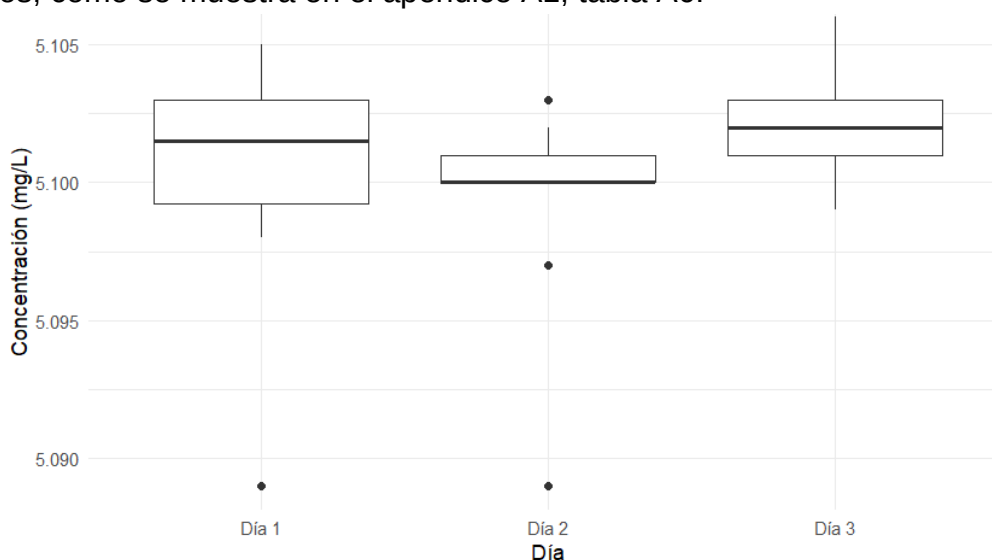


Fig. 4.2. Distribución de las concentraciones por día.

En la figura 4.2. se muestra que las concentraciones para los días 1, 2 y 3 son muy similares, con pequeñas diferencias en las medianas y variaciones mínimas. Las cajas indican una baja variabilidad en los datos.

4.2.6. PRECISIÓN

La precisión del método, en términos de **repetibilidad**, se obtuvo a través de 10 réplicas, con 3 niveles de concentración, bajo (1ppm), medio (4ppm) y alto (10ppm) por el lapso de 3 días, lo cual lo realizó el analista 1, obteniendo los siguientes resultados:

Tabla. 4.5. Valores obtenidos para la determinación de la precisión a diferentes niveles de concentración.

Replicas	Cc 1 ppm	Cc 4 ppm	Cc 10 ppm
1	1,0930	4,1227	10,5500
2	1,1063	4,1460	10,5933
3	1,0940	4,1350	10,5767
4	1,0790	4,1233	10,6867
5	1,0743	4,2067	10,5300

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

6	1,0973	4,1860	10,4833
7	1,0823	4,1623	10,6433
8	1,0940	4,1767	10,6333
9	1,0707	4,1907	10,5033
10	1,0690	4,1837	10,4733
Promedio	1,0860	4,1633	10,5673
DS	0,0127	0,0300	0,0721
% RSD	1,1654	0,7200	0,6825

Conforme a los resultados del porcentaje de desviación estándar relativo (%RSD) o coeficiente de variación CV (%), calculado a través de la ecuación (8), se obtuvo 1,1654% (1 ppm), 0,72% (4ppm) y 0,6825% (10 ppm) lo cual es muy bajo, lo que indica una excelente repetibilidad del método.

El autor Pierre Hennebert en su artículo sugiere un objetivo de variabilidad intralaboratorio del $C_v = 1\%$. Esto significa que, dentro del mismo laboratorio, la variabilidad de los resultados de la misma muestra no debe superar el 1% para garantizar mediciones fiables y consistentes [34].

La precisión mejora a medida que aumenta la concentración, lo cual es típico en métodos analíticos, ya que las bajas concentraciones suelen tener mayor impacto de ruido o efectos instrumentales.

Para la **reproducibilidad** que realizó el mismo procedimiento que se usó en la repetibilidad, lo cual fue desarrollado por el analista 1 y analista 2, para evaluar la consistencia de los dos analistas y la confiabilidad del método analítico en diferentes días, mencionados en la tabla 4.5.

Tabla. 4.6. Cálculos por analista y concentración de cobre.

Analista	Conc. ppm	Promedio	σ	% RSD
Analista 1	1	1,0878	0,0174	1,5969
Analista 1	4	4,1314	0,0646	1,5634
Analista 1	10	10,5780	0,1125	1,0635
Analista 2	1	1,0854	0,0220	2,0249
Analista 2	4	4,1661	0,0320	0,7692
Analista 2	10	10,5660	0,0937	0,8870

Dato: Se mencionan los resultados obtenidos por analista y concentración de cobre

El **Analista 2** muestra mejor precisión en general (menor %RSD) en dos de los tres niveles de concentración, 4 ppm y 10 ppm, mientras que el **Analista 1** tiene mejor precisión en la concentración más baja, 1 ppm.

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

En términos de reproducibilidad global, ambos analistas presentan %RSD aceptables, por lo general un %RSD inferior al 20% es considerado adecuado para muchas aplicaciones[33].

El analista 1 presenta valores de %RSD similares para las concentraciones de 1 ppm y 4 ppm, con una ligera mejora en 10 ppm, mientras que el analista 2 tiene un %RSD más alto en 1 ppm, pero mejora significativamente en 4 ppm y 10 ppm, mostrando mejor precisión en concentraciones más altas, lo cual se puede observar en la figura 4.3., que a concentraciones más bajas son más desafiantes para mantener la precisión entre diferentes analistas.

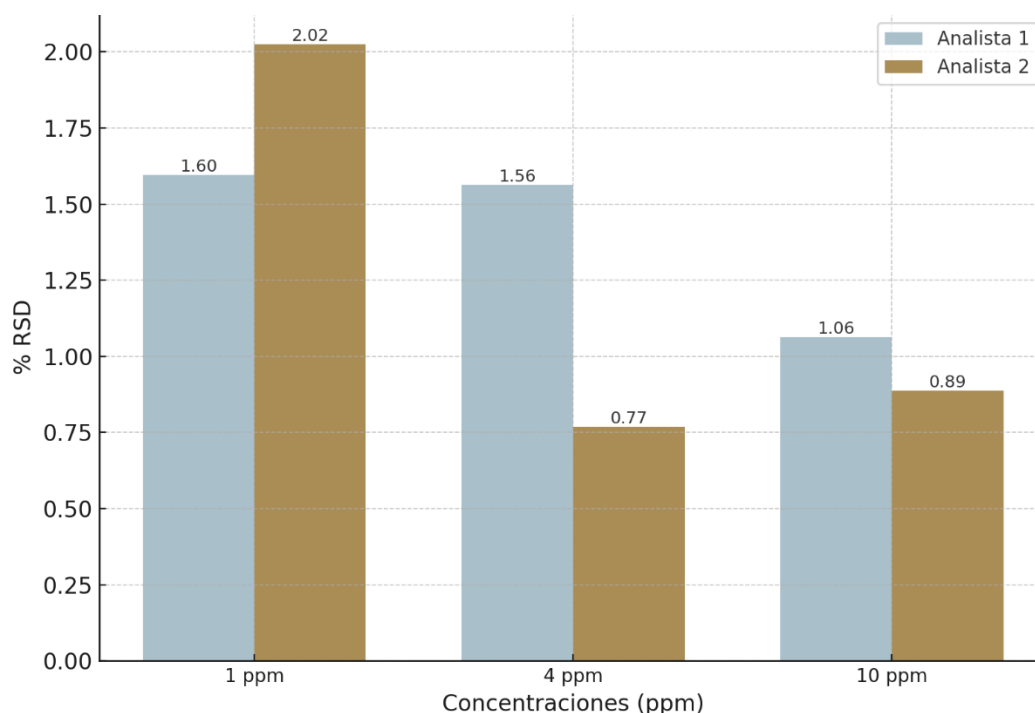


Fig. 4.3. Comparación de CV entre analistas

Para el análisis de varianza ANOVA se determinó lo siguiente:

- La reproducibilidad en términos de precisión no se ve significativamente afectada por el factor "Analista" ($p=0.938$), lo que indica que ambos analistas son igualmente precisos.
- El factor "Concentración" tiene un efecto significativo ($p<2\times 10^{-16}$), lo que refleja que las mediciones varían de manera esperada con los diferentes niveles de concentración.
- Este análisis refuerza la conclusión de que las mediciones son reproducibles entre analistas y están significativamente influenciadas por la concentración nominal, como era esperado.

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

4.2.7. ROBUSTEZ

La robustez del método se determinó a partir de 4 ensayos, ejecutando el diseño de Placked-Burman mencionado en el capítulo anterior en la tabla 3.2. Las variables que se evaluaron fueron los siguientes reactivos durante la digestión química:

-Ácido Clorhídrico

-Ácido Nítrico

-Bifluoruro de amonio

En la tabla 4.6. se dan a conocer las concentraciones de los resultados de los ensayos realizados a una concentración conocida de muestra.

Tabla 4.7. Valores del diseño de plackett-burman para determinar la robustez del método

Ensayo	A (HCl)	B (HNO ₃)	C (NH ₄ HF ₂)	Cc. (ppm). Prom.
1	15 mL	15 mL	1 mL	2,0873
2	15 mL	5 mL	0.25 mL	2,0145
3	5 mL	15 mL	0.25 mL	2,0784
4	5 mL	5 mL	1 mL	1,9438

Dato: Se mencionan las concentraciones de las lecturas realizadas para determinar la robustez.

Para concluir si una variable tiene en influencia significativa en el en resultado, se lo hace determinando que tan dispersos se encuentran los resultados, a través de la desviación estándar relativa S_r de las mediciones, multiplicándolo por el factor $\sqrt{2}$ para comparar la diferencia de conjunto de datos, dándonos la diferencia el valor de 0.1365.

Tabla 4.8. Cálculo de la diferencia de cada una de las variables

VARIABLE	DIFERENCIA
A-a	$V_A = \frac{1}{2}(2.132 + 2.015) - \frac{1}{2}(2.107 + 1.920) = 0.06 $
B-b	$V_B = \frac{1}{2}(2.132 + 2.107) - \frac{1}{2}(2.015 + 1.920) = 0.152 $
C-c	$V_C = \frac{1}{2}(2.132 + 1.920) - \frac{1}{2}(2.015 + 2.107) = -0.035 $

Dato: Se hace mención del cálculo realizado para determinar la diferencia de cada variable.

Tomando en cuenta el criterio de decisión de la tabla 3.3. se puede determinar que para V_A el método es robusto para la variable Aa (Ácido Clorhídrico), para V_B el método no es robusto para la variable Bb (Ácido nítrico), ya que supera el límite del valor 0.1365, y para V_C el método es robusto para la variable Cc (Bifluoruro de amonio). Es decir, los resultados del método no son muy significativos al realizar pequeños cambios en la concentración de ácido clorhídrico y bifluoruro de amonio. No obstante, cuando se modifica la concentración de ácido nítrico, los resultados

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

de recuperación de cobre incrementan a medida que se aumenta la cantidad de ácido nítrico.

Para cada ensayo de análisis, se mencionan a continuación los valores promedio, desviación estándar y RSD (% de desviación estándar relativa):

Tabla 4.9. Datos de los cálculos realizados para cada ensayo.

Ensayo	Promedio	Desviación estándar	Depresión relativa (%)
1	2,09	0,053	2,54
2	2,01	0,0082	0,407
3	2,08	0,0415	2
4	1,94	0,029	1,49

Dato: Se hace mención los resultados de los cálculos de los ensayos.

Como se menciona en el ensayo 2 un valor de 0,407 % nos indica que existe mayor precisión en las mediciones bajo dichas condiciones en específico, a diferencia del ensayo 1 donde el RSD es el más alto con un valor de 2,54 dándonos a conocer una menor precisión o una variabilidad en las mediciones. A pesar de estos valores de RSD son inferiores al 5%, lo cual indica que el método es consistente y preciso en todas las condiciones.

En análisis de varianza ANOVA se evaluó el efecto de las tres variables independiente, variable a, b y c, sobre las concentraciones medidas. Donde los resultados fueron para la variable **a (HCl)** un valor p de 0,00161 (**significativo), indicando que el cambio en el volumen de HCl, de 15 mL a 5 mL, tiene un efecto significativo en las concentraciones medidas. Mientras que para la variable **b (HNO₃)** se obtuvo un valor p de 1,31e-10 (***) altamente significativo), el cual es el factor mayormente significativo teniendo un alto efecto sobre las concentraciones medidas. También para la variable **c (NH₄HF₂)** se obtuvo un valor de p de 0,01192 (*significativo), menos fuerte que las variables antes mencionadas, este factor tiene un efecto estadísticamente significativo. Es decir, el efecto del volumen de HNO₃ es el más pronunciado, seguido del HCl y finalmente el NH₄HF₂.

Se realizó las comparaciones múltiples de Tukey HSD, donde la variable **a** (5 mL HCl frente a 15 mL HCl) se obtuvo una diferencia media de -0,0398 con un intervalo de confianza de [-0.0635, -0.0161] y un p valor ajustado de 0,0016, es decir que al reducir el volumen de HCl de 15 mL a 5 mL disminuyendo significativamente las concentraciones medidas, mientras que la variable **b** (5 mL de HNO₃ frente a 15 mL de HNO₃) se obtuvo una diferencia media de 0,1037, un intervalo de confianza de : [-0.1274, -0.0800] y un valor p ajustado de 0.0000, lo cual nos da a conocer que al disminuir el volumen de HNO₃ de 15 mL a 5 mL disminuye significativamente las medidas. Lo cual se puede decir que es el efecto más pronunciado entre las tres variables. Por otro lado, la variable **c** (1 mL de NH₄HF₂ frente a 0,25 mL de

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

NH_4HF_2) se obtuvo una diferencia media de -0,0309, un intervalo de confianza de [-0.0546, -0.0072] y un valor p ajustado de 0.0119, es decir que al reducir el volumen de NH_4HF_2 de 1 mL a 0.25 mL también disminuye significativamente las concentraciones, aunque el efecto es menor en comparación con las otras dos variables.

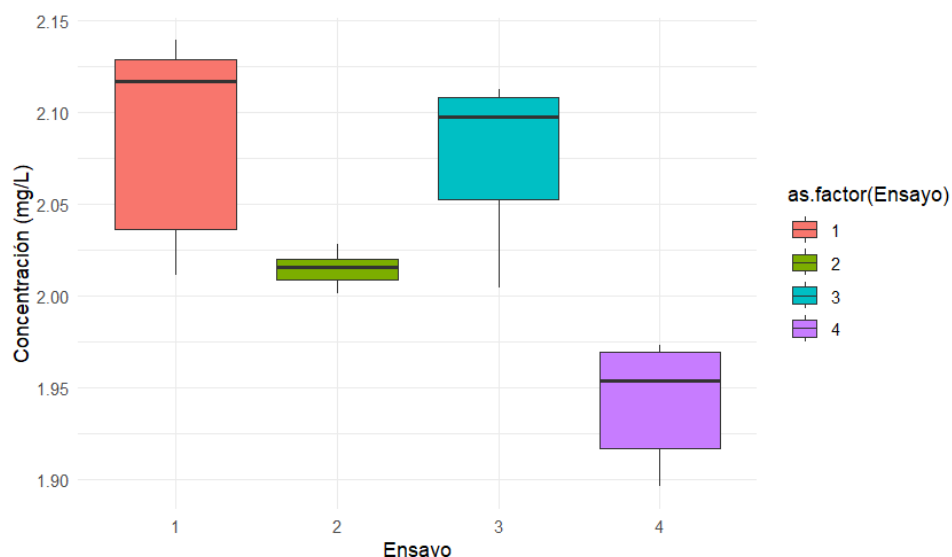


Fig. 4.4. Análisis de robustez por ensayo mediante diagrama de caja y bigotes.

Mediante el diagrama de cajas y bigotes podemos concluir que, en la variabilidad entre ensayos, el ensayo 1 y 3, presentan concentraciones promedio más altas, cercanas a 2,10-2,15 mg/L, donde ambos tiene mayor dispersión en comparación de lo demás ensayos, a diferencia del ensayo 2 donde tiene la menor dispersión y un promedio más bajo, aproximadamente 2,01 mg/L, lo que muestra que las mediciones son consistentes y precisas bajo estas condiciones experimentales. Por otro lado, el ensayo 4 presenta la concentración promedio más baja, aproximadamente 1,94 mg/L, y una dispersión moderada, pero menor que los ensayos 1 y 3.

Mientras que en el efecto de las condiciones experimentales existe una clara variación en las concentraciones entre los ensayos, lo que refleja que los cambios en las condiciones experimentales, variaciones en HCl, HNO_3 y NH_4HF_2 , afectan significativamente los resultados, donde el ensayo 2 y 4 presentan menor dispersión y valores más consistentes en comparación con Ensayo 1 y Ensayo 3. Al mostrar mayor dispersión el ensayo 1 y 3, sugiere una mayor sensibilidad del método bajo esas condiciones específicas, mientras que el ensayo 2 y 4, al tener menos dispersión, podría representar condiciones más robustas o estables para el método

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

4.3. Evaluar la eficacia del método para la determinación cualitativa y cuantitativa de cobre.

Se analizaron las modificaciones del método GB/T 14353 al método ya modificado, destacando los beneficios en términos de cantidad de reactivo, costos y eficiencia en la descomposición química de la muestra:

4.3.1. Optimización en la cantidad de reactivos

Para mejorar la recuperación de analito se vio la necesidad de optimizar la cantidad de reactivo del método normalizado GB/T14353, obteniendo los resultados de la tabla 4.9. comparando el método normalizado con el ya modificado.

Tabla 4.10. Concentraciones de los análisis de los métodos.

Replicas	Cc. mg/L	
	M. Modificado	M. Normalizado
1	3,117	3,019
2	3,121	3,017
3	3,118	3,018
4	3,116	3,015
5	3,122	3,016
6	3,12	3,022
7	3,119	3,015
8	3,116	3,013
9	3,118	3,018
10	3,122	3,019
Promedio	3,119	3,017
DS	0,0023	0,0026
% Recuperación	99,96	96,71

Dato: Se menciona las concentraciones de los análisis de los dos métodos.

No obstante, el consumo total de ácido clorhídrico se mantiene en 20 mL (igual que en el método normalizado), la distribución en el método modificado (10 mL + 5 mL + 5 mL) admite una aplicación más controlada y gradual, de esta forma proporciona reacciones más homogéneas y minimiza posibles pérdidas de analito debido a reacciones bruscas o descontroladas [34].

En el método modificado, se duplica la cantidad de ácido nítrico de 5 mL a 10 mL, este ajuste no incrementa innecesariamente el consumo total de reactivo, sino que responde a la necesidad de acelerar la descomposición de la muestra y mejorar la eficiencia del método, lo cual es especialmente útil en matrices complejas o muestras con componentes difíciles de descomponer [34].

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

En el método normalizado, se hace uso de fluoruro de amonio o Acido fluorhídrico de manera opcional, mientras que en el método modificado se incluye de manera obligatoria en pequeñas cantidades de bifluoruro de amonio (0.25 - 1 mL), ya que el bifluoruro de amonio tiene la ventaja de ser más eficaz en la descomposición de minerales refractarios y en la digestión completa de las muestras, lo que puede favorecer una mayor recuperación de metales como el cobre, de esta manera mejora la solubilización de residuos difíciles desde el inicio del procedimiento, reduciendo el tiempo y la cantidad de otros reactivos que podrían ser necesarios para tratar estos residuos [34].

El método modificado usa el agua destilada no solo para diluir, sino también para lavar mejor el vaso y transferir el analito, asegurando que no haya pérdidas de muestra. Esto representa un uso más racional del recurso.

- Razones por las que se modificó la cantidad de reactivo:

Eficiencia: Se desea maximizar el rendimiento del análisis con la cantidad mínima necesaria de reactivos.

Precisión: La redistribución y el ajuste en la cantidad de reactivos aseguran que el analito se recupere de manera más completa y que las reacciones químicas sean más controladas.

Recuperación mejorada: El método modificado mostró un porcentaje de recuperación del 99.96%, significativamente superior al 96.71% del método normalizado. Esto indica que los ajustes en los reactivos lograron minimizar pérdidas.

Adaptabilidad: La inclusión de NH_4HF_2 y el aumento de HNO_3 se enfocan en manejar muestras complejas y residuos difíciles, lo que hace que el método sea más versátil.

En conclusión, los ajustes realizados en el método modificado optimizan la cantidad y distribución de los reactivos, mejorando la eficiencia, precisión y recuperación del análisis químico.

4.3.2. Beneficios en costos

El método modificado incrementa significativamente la recuperación del analito (99.96% vs. 96.71%), lo que compensa el costo adicional, como se observa en el apéndice B en la tabla 7.25., con una mayor eficiencia y menos necesidad de repeticiones.

Los beneficios en costo del método modificado, basado en las mejoras en eficiencia, recuperación y uso racional de reactivos, incluyen:

- Reducción de la aplicación de reactivos críticos:

Si bien el método modificado incluye bifluoruro de amonio (NH_4HF_2), se utiliza en pequeñas cantidades (0.25-1 mL), lo cual minimiza el costo relacionado con este reactivo especializado.

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

Se conserva el consumo total de ácido clorhídrico (HCl) en 20 mL, redistribuyéndolo en pasos controlados, lo que evita el desperdicio.

- Ahorro en el tiempo del análisis:

Al mejorar la eficiencia en la descomposición de la muestra (por ejemplo, con NH_4HF_2 y mayor HNO_3), el tiempo requerido para completar el procedimiento se reduce de 40 min a 20 min. Esto disminuye los costos operativos asociados al consumo de energía y al uso prolongado de equipos.

- Reducción de pérdidas de analito:

El mayor porcentaje de recuperación del método modificado (99.96% frente al 96.71% del método normalizado) significa que se obtiene más analito útil por muestra analizada. Esto incrementa el valor del análisis y minimiza la necesidad de repetir procedimientos.

- Uso racional de agua destilada:

El método modificado asegura que el agua destilada sea utilizada no solo para diluir, sino también para lavar eficazmente el vaso y transferir el analito. Esto reduce desperdicios y gastos relacionados con este recurso.

- Minimización de reactivos secundarios:

Al mejorar la descomposición inicial de residuos complejos con NH_4HF_2 , se reducen los volúmenes adicionales de reactivos necesarios para tratar residuos problemáticos en etapas posteriores.

- Menores costos asociados a errores o repeticiones:

El ajuste de reactivos y el control más homogéneo en el método modificado minimizan errores o pérdidas de muestra, reduciendo el riesgo de tener que repetir análisis y, por ende, disminuyendo costos indirectos.

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Conclusiones

- El método desarrollado es robusto y eficiente, permitiendo una determinación precisa y confiable del cobre en muestras geológicas. Las modificaciones realizadas al método normalizado, como la incorporación de bifluoruro de amonio y ajustes en los volúmenes de ácido clorhídrico y nítrico, mejoraron significativamente la eficiencia en la descomposición de la muestra y la recuperación del analito. La implementación de agua destilada de manera más precisa aporta a un mejor control del proceso, evitando contaminaciones y garantizando mezclas más homogéneas y la reducción progresiva en el volumen de ácido clorhídrico demuestra ser efectiva para obtener una digestión química más eficiente y de manera controlada.
- El método validado cumple con los requisitos de desempeño establecidos por la norma ISO/IEC 17025:2017. Los parámetros de validación, como la selectividad, linealidad, sensibilidad, límite de detección, límite de cuantificación, exactitud, precisión y robustez, fueron satisfactorios. La selectividad mostró un porcentaje de error relativo bajo, la linealidad presentó coeficientes de correlación superiores a 0.995, y los límites de detección y cuantificación indicaron una alta sensibilidad del método. La selectividad del método es correcta, con un porcentaje de error relativo bajo (0.03%), lo que garantiza la capacidad del método para identificar el analito de interés en presencia de interferencias. Los límites de detección y cuantificación ($LD=0.00047$ y $LC=0.00473$) indican una alta sensibilidad del método, permitiendo detectar y cuantificar con precisión bajas concentraciones de cobre. El volumen de HNO_3 tiene el efecto más significativo sobre las concentraciones medidas, seguido del HCl y finalmente el bifluoruro de amonio. El método presenta variabilidad aceptable en las mediciones (RSD menor al 5%), lo que indica que es robusto y consistente bajo diferentes condiciones. La menor precisión se observó con el ensayo 1 (RSD=2.54%), mientras que el ensayo 2 presentó la mayor precisión (RSD=0.407%), destacando la importancia de optimizar las condiciones de los reactivos.
- El método es eficaz para la determinación cualitativa y cuantitativa de cobre, demostrando ser efectivo, rápido y de bajo costo. La optimización en la cantidad de reactivos y la mejora en la recuperación del analito (99.96% en el método modificado frente al 96.71% en el método normalizado) destacan los beneficios en términos de costos y eficiencia. Además, el uso racional de

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

agua destilada y la reducción de pérdidas de analito contribuyen a la eficacia del método en el análisis rutinario.

5.2. Recomendaciones

- Optimizar el volumen de ácido clorhídrico de acuerdo con el tipo de muestra para garantizar una digestión química adecuada sin un exceso de reactivos.
- Realizar pruebas periódicas de selectividad utilizando materiales de referencia certificados para asegurar la confiabilidad continua del método.
- Ampliar el rango de concentración evaluado para confirmar la robustez de la linealidad en diferentes condiciones experimentales.
- Usar el método para aplicaciones que requieran alta sensibilidad en detección y cuantificación de concentraciones bajas, especialmente en muestras geológicas.
- Priorizar la optimización del volumen de HNO_3 , dado su impacto significativo en las concentraciones medidas, ajustándolo según el tipo de muestra analizada.
- Ejecutar ensayos adicionales con variaciones controladas de HCl y bifluoruro de amonio para refinar la robustez del método.
- Aplicar diseños experimentales como Plackett-Burman para identificar factores críticos y mejorar la precisión general del método en condiciones operativas variables.
- Realizar un estudio del efecto matriz con la finalidad de evaluar la selectividad del método analítico, lo que permite identificar y corregir posibles interferencias de la matriz de la muestra que puedan afectar la exactitud y precisión de los resultados, de esta manera se asegura una cuantificación más precisa del analito de interés en diferentes condiciones de matriz.
- Para garantizar la robustez de mejor manera se recomienda evaluar la influencia de variaciones en parámetros clave como las condiciones del equipo (lotes de reactivos, ajustes del detector), temperatura de trabajo, pH de la solución y tiempo de reacción, ya que al analizar estos factores permite determinar la estabilidad y fiabilidad del método bajo condiciones normales de uso, asegurando resultados reproducibles y confiables.

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

6. REFERENCIAS

- [1] J. & B. P. Smith, "Calibración y mantenimiento de equipos de laboratorio: Guía práctica," *Editorial Científica*, 2010.
- [2] J. & J. A. Smith, "Validation of Flame Atomic Absorption Spectroscopy for the Quantitative Analysis of Copper in Soil Samples," *Journal of Analytical Chemistry*, vol. 46, pp. 789–795.
- [3] R. & M. A. González, "Errores comunes en la medición de metales: Factores y soluciones," *Revista de Análisis Químico*, vol. 28, no. 4, pp. 123–135, 2015.
- [4] L. Pérez, "Contaminación de muestras en laboratorios de análisis químico," *Revista Internacional de Ciencias de la Salud*, vol. 22, no. 2, pp. 89–102, 2018.
- [5] A. VEGA ARCINIEGAS and P. VÉLEZ VALENCIA, "DETERMINACIÓN DE COBRE Y ZINC POR ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA DE LLAMA EN AGUA," UNIVERSIDAD TENOLÓGICA DE PEREIRA, Pereira, 2011.
- [6] F. & M. A. López, "Comparison of Analytical Techniques for Copper Analysis in Mineral Samples," *Journal of Metallurgical Analysis*, vol. 28, pp. 456–468, 2020.
- [7] M. M. Raja, V. Vijayakumar, and R. Udhayakumar, "Results on the existence and controllability of fractional integro-differential system of order $1 < r < 2$ via measure of noncompactness," *Chaos Solitons Fractals*, vol. 139, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.chaos.2020.110299.
- [8] M. Thompson, *Guidelines for validation of qualitative and quantitative analytical methods*, 5th ed., vol. 74. 2002.
- [9] A. G. Sharpe and C. E. Housecroft, *Química Inorgánica*, 2nd ed. Madrid, 2006.
- [10] Atkins, Overton, and otro, *Química inorgánica*, 4th ed., vol. 1. España, 2008.
- [11] Y. Huang, "Evolution of global strategic mineral resources trade pattern: a case study of copper," 2022.
- [12] P. J. Goossens, "Metallogeny in Ecuadorian Andes," *Economic Geology*, vol. 67, pp. 458–468, 1972.
- [13] J. DROBE, D. LINDSAY, H. STEIN, and J. GABITES, "Geology, Mineralization, and Geochronological Constraints of the Mirador Cu-Au Porphyry District, Southeast Ecuador," *Society of Economic Geologists, Inc. Economic Geology*, vol. 108, pp. 11–35, Apr. 2013.
- [14] M. J. Lubal, "Impact of Heavy Metal Pollution on the Environment," *UTTAR PRADESH JOURNAL OF ZOOLOGY*, vol. 45, no. 11, pp. 97–105, May 2024, doi: 10.56557/upjoz/2024/v45i114074.
- [15] G. Morales López, P. Morales Gómez, and A. I. Haza Duaso, "Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) (I): Medidas de prevención y control," *Revista*

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

- Complutense de Ciencias Veterinarias*, vol. 10, no. 1, Feb. 2016, doi: 10.5209/rev_rccv.2016.v10.n1.51870.
- [16] “REGLAMENTO DE EJECUCIÓN (UE) 2024/1045 DE LA COMISIÓN de 9 de abril de 2024,” *Diario Oficial de la Unión Europea*, Apr. 2024.
- [17] J. Carlos, R. El, M. De La Presidencia, J. Moscoso, D. Prado, and Y. Muñoz, “I. Disposiciones generales PRESIDENCIA DEL GOBIERNO.”
- [18] “Procedimiento de Acreditación PAC-ENAC_Rev7,” vol. 0, Apr. 2024.
- [19] “Guías de la Agencia Española de Seguridad Alimentaria y Nutrición (AESAN),” *revista del comité científico*, vol. 38, Dec. 2023.
- [20] Grupo de estudio de la OMS, “LÍMITE DE EXPOSICIÓN PROFESIONAL A LOS METALES PESADOS QUE SE RECOMIENDAN POR RAZONES DE SALUD,” *Organización mundial de la salud*, 1980.
- [21] “NORMA ISO/IEC-17025-2017,” 2017
- [22] M. A. Farrukh, *ATOMIC ABSORPTION SPECTROSCOPY*. 2011.
- [23] J. Van Loo, *Analytical Atomic Absorption Spectroscopy*. Canada, 1980. Accessed: Nov. 09, 2024. [Online]. Available: [https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=c8UId82ZCG0C&oi=fnd&pg=PP1&dq=Atomic+Absorption+Spectroscopy+\(AAS\),+comparison+with+other+analytical+techniques&ots=D1fdnHvKBU&sig=XpT5hJtr47qrH-QDXaEPjMFibJM#v=onepage&q&f=false](https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=c8UId82ZCG0C&oi=fnd&pg=PP1&dq=Atomic+Absorption+Spectroscopy+(AAS),+comparison+with+other+analytical+techniques&ots=D1fdnHvKBU&sig=XpT5hJtr47qrH-QDXaEPjMFibJM#v=onepage&q&f=false)
- [24] S. L. C. Ferreira *et al.*, “Atomic absorption spectrometry – A multi element technique,” Mar. 01, 2018, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.trac.2017.12.012.
- [25] A. H. Uddin, R. S. Khalid, M. Alaama, A. M. Abdulkader, A. Kasmuri, and S. A. Abbas, “Comparative study of three digestion methods for elemental analysis in traditional medicine products using atomic absorption spectrometry,” *J Anal Sci Technol*, vol. 7, no. 1, Dec. 2016, doi: 10.1186/s40543-016-0085-6.
- [26] C. Burgess, *Valid Analytical Methods and Procedures*. The Royal Society of Chemistry, 2000.
- [27] D. A. Ahumada, C. Paredes, J. Abella, and I. González, “VALIDACIÓN MÉTODOS ANÁLISIS QUÍMICO CUANTITATIVO,” Apr. 2023, *Colombia*. [Online]. Available: www.inm.gov.co
- [28] U. S L R Ellison (LGC and A Williams (UK), Eds., *Guía CG 4 EURACHEM / CITAC Cuantificación de la Incertidumbre en*, 1st ed. España, 2012.
- [29] “NORMA INTERNACIONAL ISO/ICE 17043,” Suiza, 2010. [Online]. Available: www.iso.org
- [30] “Evaluación de datos de medición-Guía para la Expresión de la Incertidumbre de Medida,” España, Sep. 2008.
- [31] “ISO 15189:2012 para Laboratorios Clínicos,” Madrid, 2013. [Online]. Available: www.aenor.es

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

- [32] V. Balaram, “Strategies to overcome interferences in elemental and isotopic geochemical analysis by quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry: A critical evaluation of the recent developments,” May 30, 2021, *John Wiley and Sons Ltd.* doi: 10.1002/rcm.9065.
- [33] P. Silva Trejos, “Cobre en alimentos de consumo básico por espectroscopía de absorción atómica modalidad de llama, Costa Rica,” *Revista Costarricense de Salud Pública*, vol. 21, no. 2, pp. 92–95, 2012, Accessed: Jan. 10, 2025. [Online]. Available: http://www.scielo.sa.cr/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1409-14292012000200009&lng=en&nrm=iso&tlng=es
- [34] P. Hennebert, A. F. Stoffel, M. Hubner, D. Fortmann, P. Merdy, and G. Beggio, “THE INHERENT VARIABILITY OF SOME ENVIRONMENTAL ANALYTICAL METHODS HAMPERS THE CIRCULAR ECONOMY OF MATERIALS,” *Detritus*, vol. 21, pp. 17–26, Dec. 2022, doi: 10.31025/2611-4135/2022.16225.
- [35] Z. Hu and L. Qi, “Sample Digestion Methods,” in *Treatise on Geochemistry: Second Edition*, vol. 15, Elsevier Inc., 2013, pp. 87–109. doi: 10.1016/B978-0-08-095975-7.01406-6.

7. APENDICES Y ANEXOS

APÉNDICE A: Análisis estadístico

LINEALIDAD Y SENSIBILIDAD

Tabla 7.1. Absorbancias de los patrones utilizados en la curva de calibración realizadas en día 1.

Conc. mg/L	Abs.	% RSD
0	0	91,77
1	0,0445	2,22
2	0,0878	1,38
4	0,1715	0,79
8	0,3311	0,62
10	0,4062	0,35

Dato: Se muestran las absorbancias de los patrones de cobre utilizados para la curva de calibración.

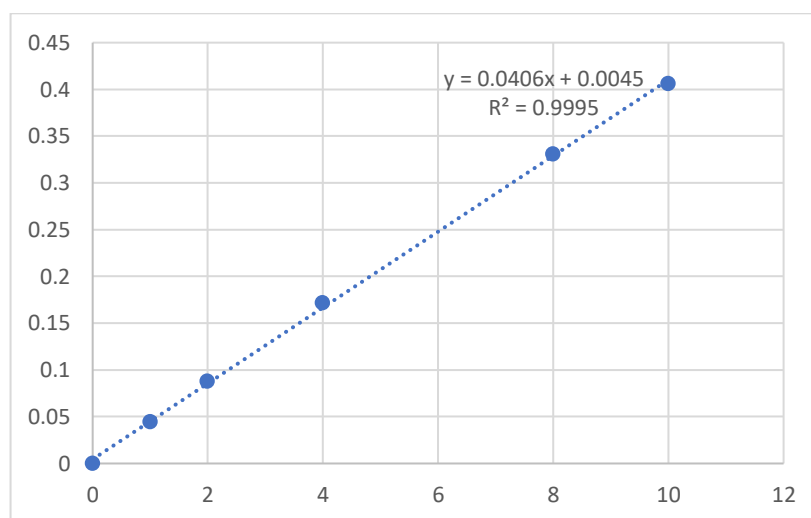


Fig. 7.1. Curva de calibración obtenida a partir de los patrones de la tabla A1.

Tabla 7.2. Absorbancias de los patrones utilizados en la curva de calibración realizadas en día 2.

Conc. mg/L	Abs.	% RSD
0	0	21,52
1	0,0472	2,92
2	0,0909	1,45
4	0,1764	0,79
8	0,3406	0,68

10	0,4195	0,09
----	--------	------

Dato: Se hace mención la absorbancia de los patrones utilizados en la curva de calibración en el día 2.

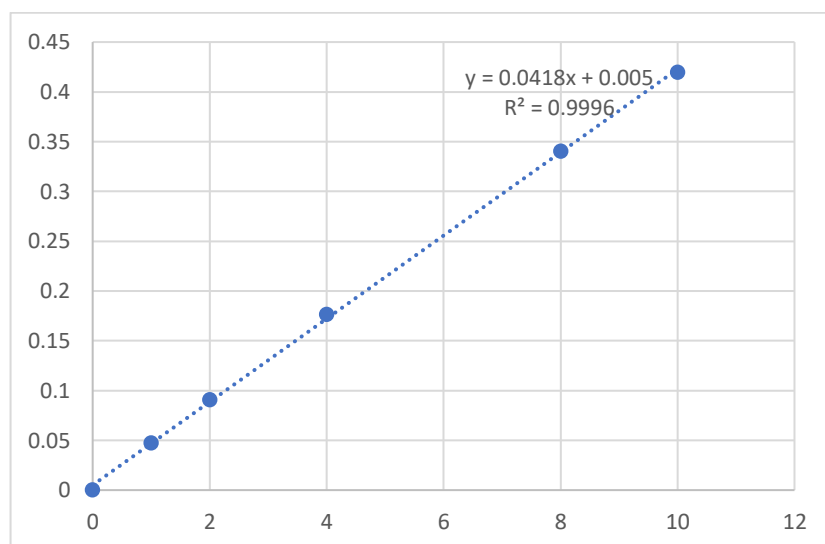


Fig. 7.2. Curva de calibración obtenida a partir de los patrones de la tabla A2.

Tabla 7.3. Absorbancias de los patrones utilizados en la curva de calibración realizadas en día 3

Conc. mg/L	Abs.	% RSD
0	0	23,77
1	0,0455	2,53
2	0,0894	1,35
4	0,1744	1,3
8	0,3397	0,51
10	0,4178	0,92

Dato: Se hace mención la absorbancia de los patrones utilizados en la curva de calibración en el día

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas			FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
			CÓDIGO:	FT-
			21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
			VERSIÓN: 01	
			FECHA: 05/10/2021	

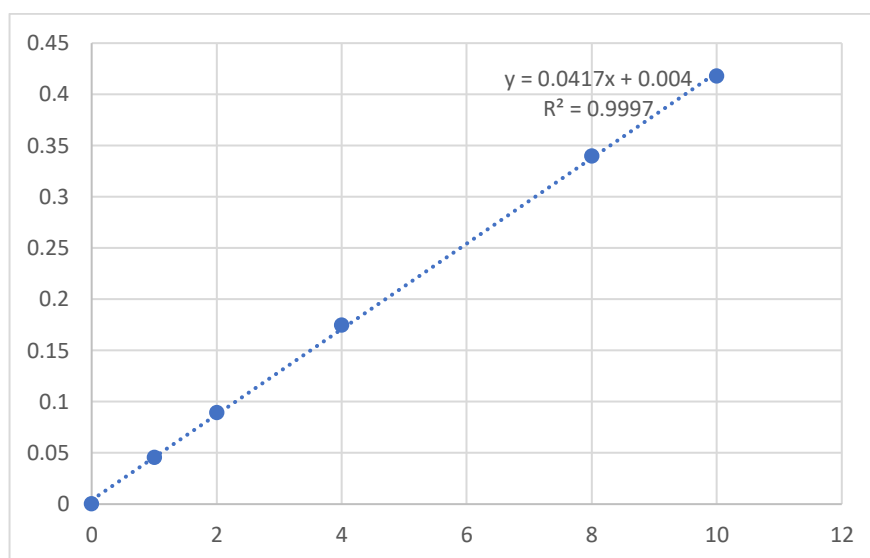


Fig. A3. Curva de calibración obtenida a partir de los patrones de la tabla A3.

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

Tabla. 7.4. Resultado del análisis de regresión lineal de las curvas evaluadas.

Resumen								
<i>Estadísticas de la regresión</i>								
Coefficiente de correlación múltiple	0,9998							
Coefficiente de determinación R ²	0,9996							
R ² ajustado	0,9995							
Error típico	0,0038							
Observaciones	6							
ANÁLISIS DE VARIANZA								
	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Valor crítico de F</i>			
Regresión	1	0,1382	0,1382	9499,85	6,64375E-08			
Residuos	4	5,82066E-05	1,45517E-05					
Total	5	0,1383						
	<i>Coefficientes</i>	<i>Error típico</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Inferior 95%</i>	<i>Superior 95%</i>	<i>Inferior 95,0%</i>	<i>Superior 95,0%</i>
Intercepción	0,0045	0,0024	1,9086	0,1290	-0,00204	0,0110	-0,00204468	0,0110
Variable X 1	0,0414	0,0004	97,4671	6,64375E-08	0,0402	0,0425	0,0402	0,0425

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

SELECTIVIDAD

Tabla 7.5. Concentraciones obtenidas del estándar de referencia de muestra

Día	Inicial, % de Cu	% Recuperación	Final, % de Cu	% Recuperación
1	0,310	99,29	0,3102	99,29
2	0,313	100,42	0,313	100,32
3	0,313	100,37	0,314	100,64

Dato: Se hace mención las concentraciones obtenidas del estándar de referencia de muestra.

Tabla 7.6. Determinación de cobre en muestras de suelo

Cu	Conc. mg/L	Conc. mg/L	Conc. mg/L
1	5,101	5,1	5,101
2	5,104	5,1	5,103
3	5,103	5,102	5,105
4	5,089	5,097	5,102
5	5,099	5,089	5,1
6	5,103	5,101	5,099
7	5,102	5,1	5,102
8	5,105	5,103	5,103
9	5,098	5,101	5,101
10	5,1	5,1	5,106
Promedio	5,100	5,099	5,102
DS	0,0046	0,0039	0,0021
Media general	5,101		
DS general	0,0046		

Dato: Se menciona la determinación de cobre en muestras geológicas.

LIMITE DE DETECCIÓN Y LIMITE DE CUANTIFICACIÓN

Tabla 7.7. Absorbancias de blanco de reactivo.

Lectura	Abs.
1	-0,001
2	-0,0011
3	-0,0023
4	-0,0014
5	-0,0018
6	-0,0001

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

7	-0,0018
8	-0,0009
9	-0,0012
10	-0,002
$\bar{X}$	-0,0014
σ	0,00061
LD	0,00047
LC	0,00473

EXACTITUD:

Prueba de Grubbs:

A partir de la tabla A5 se realiza el análisis de Grubbs obteniendo lo siguiente tomando en cuenta la formula

$$G = \frac{(X_{max. o min.} - \bar{X})}{s}$$

$X_{max. o min.}$: Valor extremo (máximo o mínimo).

$\bar{X}$: Media aritmética de los datos.

s : Desviación estándar de los datos.

Tabla 7.8. Parámetros obtenidos en la prueba de Grubbs de la tabla A5

Media general	5,101
DS general	0,004
Max.	5,106
Min.	5,089
G máxima	1,422
G mínima	-3,083
Significancia	0,05
N	30
G tabla ($\alpha=0,05$)	3,058

Dato: Se mencionan los parámetros obtenidos en la prueba de Grubbs

Prueba de homogeneidad

Prueba de homogeneidad de varianza de Levene (centro = mediana)

Tabla 7.9. Resultado de la prueba de Levene.

	Df	Valor F	Pr(>F)
Grupo	2	0,5966	0,5578
	27		

ANOVA

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

Tabla 7.10. Resultado del análisis ANOVA.

	Df	Suma Sq	Media Sq	Valor F	Pr(>F)
Día	2	0,0000429	2,14E-05	1.564	0.228
Residuos	27	0,0003701	1,37E-05		

Comparaciones múltiples de medias de Tukey Nivel de confianza del 95 % por familia

Tabla 7.11. Resultados de comparación de medias de Tukey.

Día	Diff	Lim. Inf.	Lim. Sup.	p adj
Día 2-Día 1	-0.0011	-0,0052	0,0030	0,7859
Día 3-Día 1	0.0018	-0,0023	0,0059	0,5301

PRECISIÓN (Reproducibilidad):

Resultados de 1 ppm de concentración

Tabla 7.12. Resultados de reproducibilidad a 1ppm de concentración de cobre del analista 1 y 2.

Replicas	ANALITA 1	ANALISTA 2
1	1,115	1,063
2	1,101	1,123
3	1,082	1,086
4	1,072	1,112
5	1,101	1,067
6	1,061	1,107
7	1,092	1,088
8	1,101	1,067
9	1,061	1,088
10	1,092	1,053
Promedio	1,0878	1,0854
% error	8,78	8,54

- *Pruebas de normalidad*

Prueba de normalidad de Shapiro-Wilk

ANALISTA 1: W = 0.91996, p-valor = 0.3567

ANALISTA 2: W = 0.94359, p-valor = 0.5936

- *Pruebas de homogeneidad*

Tabla 7.13. Prueba de Levene para homogeneidad de varianza (centro = mediana), para la concentración de 1ppm

	Df	F valor	Pr(>F)
Grupo	1	0,5292	0,4763
	18		

Prueba de Bartlett de homogeneidad de varianzas

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

Valor por Analista

K-cuadrado de Bartlett = 0.46751, df = 1, p-valor = 0.4941

- *Análisis ANOVA*

Tabla 7.14. Resultado de análisis de varianza ANOVA, para la concentración de 1ppm

	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Medios cuadrados	F valor	Pr(>F)
Analista	1	0,000029	2,88E-05	0,066	0,8
Residuales	18	0,007848	4,36E-04		

Resultados de 4 ppm de concentración

Tabla 7.15. Resultados de reproducibilidad a 4ppm de concentración de cobre del analista 1 y 2.

Replicas	ANALISTA 1	ANALISTA 2
1	4,039	4,112
2	4,094	4,124
3	4,058	4,175
4	4,064	4,137
5	4,197	4,177
6	4,152	4,21
7	4,113	4,201
8	4,154	4,196
9	4,217	4,18
10	4,226	4,149
Promedio	4,1314	4,1661
% error	3,28	4,15

- *Pruebas de normalidad*

Prueba de normalidad de Shapiro-Wilk

ANALISTA 1: W = 0.9305, p-valor = 0.4528

ANALISTA 2: W = 0.93693, p-valor = 0.5194

- *Pruebas de homogeneidad*

Tabla 7.16. Prueba de Levene para homogeneidad de varianza (centro = mediana), para la concentración de 4ppm

	Df	F valor	Pr(>F)
Grupo	1	6.9951	0.01647 *
	18		

Prueba de Bartlett de homogeneidad de varianzas

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

Valor por Analista

K-cuadrado de Bartlett = 3.8852, df = 1, p-valor = 0.04871

- *Análisis ANOVA*

Tabla 7.17. Resultado de análisis de varianza ANOVA, para la concentración de 4ppm.

	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Medios cuadrados	F valor	Pr(>F)
Analista	1	0,00602	0,006020	2,084	0,166
Residuales	18	0,05199	0,002888		

Resultados de 10 ppm de concentración

Tabla 7.18. Resultados de reproducibilidad a 10 ppm de concentración de cobre del analista 1 y 2.

Replicas	ANALISTA 1	ANALISTA 2
1	10,5	10,42
2	10,54	10,64
3	10,62	10,45
4	10,68	10,71
5	10,42	10,61
6	10,44	10,62
7	10,75	10,65
8	10,75	10,51
9	10,52	10,59
10	10,56	10,46
Promedio	10,578	10,566
% error	5,78	5,66

- *Pruebas de normalidad*

Prueba de normalidad de Shapiro-Wilk

ANALISTA 1: W = 0.92943, p-valor = 0.4423

ANALISTA 2: W = 0.9251, p-valor = 0.4015

- *Pruebas de homogeneidad*

Tabla 7.19. Prueba de Levene para homogeneidad de varianza (centro = mediana), para la concentración de 10 ppm.

	Df	F valor	Pr(>F)
Grupo	1	0,2166	0.6472
	18		

Prueba de Bartlett de homogeneidad de varianzas

Valor por Analista

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

K-cuadrado de Bartlett = 0.28272, df = 1, p-valor = 0.5949

- *Análisis ANOVA*

Tabla 7.20. Resultado de análisis de varianza ANOVA, para la concentración de 10ppm.

	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Medios cuadrados	F valor	Pr(>F)
Analista	1	0,00072	0,00072	0,06	0,809
Residuales	18	0,21440	0,01191		

ROBUSTEZ:

Tabla 7.21. Resultados de los ensayos de robustez.

REPLICAS	ENSAYO 1	ENSAYO 2	ENSAYO 3	ENSAYO 4
1	2,13	2,018	2,105	1,927
2	2,134	2,011	2,109	1,913
3	2,139	2,006	2,112	1,973
4	2,116	2,02	2,109	1,949
5	2,125	2,028	2,095	1,97
6	2,059	2,022	2,1	1,972
7	2,011	2,001	2,038	1,913
8	2,014	2,013	2,018	1,896
9	2,028	2,008	2,004	1,967
10	2,117	2,018	2,094	1,958
Promedio	2,0873	2,0145	2,0784	1,9438
Promedio total	2,031			
σ	0,0666			
% RSD	3,277			

Tabla 7.22. Resultados obtenidos en los ensayos para la determinación de robustez

Variable	Valor Observado	Valor Tabla	Conclusión
A	0,06	0,136	El factor no influye
B	0,152	0,136	El factor influye
C	0,035	0,136	El factor no influye

Tabla 7.23. Resultados de análisis ANOVA.

	Df	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	F valor	Pr(>F)
Variable a	1	0,016	0,016	11,639	0,00161 **
Variable b	1	0,108	0,108	79,012	1,31e-10 ***

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN			
	CÓDIGO:	FT-	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	
	21-V01			
	VERSIÓN: 01			
	FECHA: 05/10/2021			

Variable c	1	0,010	0,010	7,015	0,01192 *
Residual	36	0,049	0,00136		

Tabla 7.24. Comparaciones múltiples de medias de Tukey Nivel de confianza del 95 % por familia

Variable	Diff	Lim. Inf.	Lim. Sup.	p adj
A	-0,040	-0,063	-0,016	0,002
B	-0,104	-0,127	-0,080	0
C	-0,031	-0,055	-0,007	0,012

APENDICE B: COSTOS

Costos de reactivos entre métodos

Tabla 7.25. Costos de reactivos usados en el método normalizado y en el método modificado

Reactivo	Cantidad (mL) Método Normalizado	Cantidad (mL) Método Modificado	Precio promedio (USD/mL)	Costo (USD) Método Normalizado	Costo (USD) Método Modificado
Ácido clorhídrico (HCl)	20	20	0,02	0,4	0,4
Ácido nítrico (HNO ₃)	5	10	0,03	0,15	0,3
Fluoruro de amonio (NH ₄ F)	1	0	0,05	0,05	0
Bifluoruro de amonio (NH ₄ HF ₂)	0	0,5	0,1	0	0,05
Ácido Fluorhídrico (HF)	1	0	0,055	0,06	0
Agua destilada	50	50	0,01	0,5	0,5
Total				1,16	1,25