

Universidad Nacional de Ingeniería

Facultad de Ingeniería Química y Textil



TRABAJO DE SUFICIENCIA PROFESIONAL

Validación del método de ensayo de determinación de plomo por volumetría, en concentrados polimetálicos, en el marco de la norma ISO 17025:2017 y la norma NTP-ISO 13545, para una determinación precisa y exacta

Para obtener el Título Profesional de Ingeniero Químico

Elaborado por

Ricardo Rojas Huamaní

ID [0009-0003-7336-9386](#)

Asesor

MSc. Angel Eduardo Villón Ulloa

ID [0000-0002-3265-0900](#)

TOMO I DE I

LIMA – PERU

2025

Citar/How to cite	Rojas Huamaní [1]
Referencia/Reference	[1] R. Rojas Huamaní. "Validación del método de ensayo de determinación de plomo por volumetría, en concentrados polimetálicos, en el marco de la norma ISO 17025:2017 y la norma NTP-ISO 13545, para una determinación precisa y exacta" [Trabajo de Suficiencia Profesional]. Lima (Perú): Universidad Nacional de Ingeniería, 2025.
Estilo/Style: IEEE (2020)	

Citar/How to cite	(Rojas, 2025)
Referencia/Reference	Rojas, R. (2025). <i>Validación del método de ensayo de determinación de plomo por volumetría, en concentrados polimetálicos, en el marco de la norma ISO 17025:2017 y la norma NTP-ISO 13545, para una determinación precisa y exacta</i> . [Trabajo de Suficiencia Profesional, Universidad Nacional de Ingeniería]. Repositorio Institucional Cybertesis UNI.
Estilo/Style: APA (7ma Ed.)	

Agradecimiento

Primero agradecer a nuestro Señor Dios, por brindarme la fortaleza espiritual y mantenerme siempre en el sendero correcto de la vida.

Agradecer a mis padres Roberto Rojas Bustamante y Mercedes Justina Huamaní Rosales por siempre estar a mi lado aconsejándome y brindándome su apoyo incondicional en todo momento de mi vida. Su presencia física y espiritual ha sido de gran importancia para poder lograr los objetivos planteados.

Agradecer a mis hermanos Roberto, Daniel y María Floresmila por su comprensión en todo momento.

Agradecer a mi esposa Mary Marlene por todo su apoyo, comprensión y fortaleza que me ha brindado en cada día. A mis hijos Benjamín Raziel y Lía Mercedes que desde su llegada a mi vida me han llenado de alegría, felicidad y que me han impulsado para cumplir nuevos retos y seguir mejorando cada día.

Finalmente, agradecer a mis amigos en especial a la Ing. Sonia, a mi asesor el MS. Ing. Ángel Villón Ulloa, que me ayudaron y asesoraron para la realización del presente trabajo.

Resumen

Se le denomina concentrado al producto que tiene mayor cantidad de metal en su composición.

Los concentrados llevan el nombre del mayor metal contenido, como por ejemplo puede ser concentrado de cobre, plomo, zinc, plata, oro y otros. Sin embargo, los concentrados contienen otros elementos, además de materiales residuales.

Para determinar el metal contenido en el concentrado, se utiliza un método o una combinación de los siguientes métodos: Métodos clásicos (Volumetría, gravimetría, etc.), métodos pirometalúrgicos y por métodos instrumentales (Equipo de absorción atómica, ICP-OES, etc.)

El presente trabajo realiza la implementación del método validado de determinación de plomo por volumetría en concentrados polimetálicos, tomando como referencia la norma NTP-ISO 13545 e ISO/IEC 17025 para proporcionar resultados precisos, exactos y oportunos. Además, el presente trabajo proporcionara información necesaria para evaluar las características de desempeño que se utilizaran en la presente validación.

Tener en cuenta que para evaluar las características de desempeño se utilizaron conocimientos complementarios de estadística y programas informáticos como Excel y MINITAB como soporte para el desarrollo de este proceso de validación.

El resultado final es obtener un método confiable, preciso y exacto para la determinación plomo en concentrados polimetálicos.

Finalmente, el presente informe busca ser una guía para las personas que quieran validar métodos como oportunidad de mejora en sus respectivos centros de labores.

Palabras claves: Norma ISO/IEC 17025, Norma NTP-ISO 13545, validación y características de desempeño.

Abstrac

A concentrate is the product having a large amount of metal in its composition. Concentrates bear the name of the highest metal content, for example: copper concentrate, lead concentrate, zinc concentrate, silver concentrate, gold concentrate, among others. However, besides residual materials, concentrates contain other elements.

For determining the metal contained in the concentrate, a method or a combination of methods is used: classical methods (volumetric analysis, gravimetric analysis, etc.), pyrometallurgical analysis and by instrumental methods (atomic absorption equipment, ICP-OES, etc.)

This research conducts the implementation of the validated method of volumetric determination of lead in polymetallic concentrates, using NTP-ISO 13545 and ISO/IEC 17025 standards as reference in order to provide precise, exact and appropriate results. Additionally, this research will provide information necessary for the evaluation of performance characteristics that will be used for this validation.

For evaluating the performance characteristics, please bear in mind that complementary statistical knowledge and computer programs —such as Excel and MINITAB— were used as support for the development of this validation process.

The final result is obtaining a reliable, precise and exact method for lead determination in polymetallic concentrates.

Finally, this report aims to be a guide for those people wanting to validate methods as an improvement opportunity in their respective workplaces.

Keywords: ISO/IEC 17025 standard, NTP-ISO 13545 standard, validation and performance characteristics.

Tabla de Contenido

	Pág.
Agradecimiento	iii
Resumen.....	iv
Abstrac.....	v
Capítulo I. Datos generales de las empresas que laboré como bachiller	1
1.1. Actividad principal.....	1
1.1.1. COTECNA del Perú S.A.....	1
1.1.2. ZEDERLAB S.A.C (GEMA).....	1
1.1.3. Environmental Testing Laboratory S.A.C (ENVIROTEST S.A.C).....	1
1.2. Sector industrial al que pertenece	1
1.2.1. COTECNA del Perú S.A.....	1
1.2.2. ZEDERLAB S.A.C (GEMA).....	1
1.2.3. Environmental Testing Laboratory S.A.C (ENVIROTEST S.A.C).....	1
1.3. Líneas de productos.....	1
1.3.1. COTECNA del Perú S.A.....	1
1.3.2. ZEDERLAB S.A.C (GEMA).....	2
1.3.3. Environmental Testing Laboratory S.A.C (ENVIROTEST S.A.C).....	2
1.4. Filosofía administrativa.....	2
1.4.1. COTECNA del Perú S.A.....	2
1.4.2. ZEDERLAB (GEMA)	5
1.4.3. Environmental Testing Laboratory S.A.C (ENVIROTEST S.A.C).....	6
1.5. Cultura organizacional	7
1.5.1. COTECNA del Perú S.A.....	7

1.5.2. ZEDERLAB (GEMA)	7
1.5.3. Environmental Testing Laboratory S.A.C (ENVIROTEST S.A.C).....	7
1.6. Estructura funcional (Organigrama)	7
1.6.1. COTECNA del Perú S.A.....	7
1.6.2. ZEDERLAB (GEMA)	8
1.6.3. Environmental Testing Laboratory S.A.C (ENVIROTEST S.A.C).....	9
1.7. Normatividad empresarial	9
1.7.1. COTECNA del Perú S.A.....	9
1.7.2. ZEDERLAB (GEMA)	10
1.7.3. Environmental Testing Laboratory S.A.C (ENVIROTEST S.A.C).....	10
1.8. Principios de calidad	10
1.8.1. COTECNA del Perú S.A.....	10
1.8.2. ZEDERLAB (GEMA)	11
1.8.3. Environmental Testing Laboratory S.A.C (ENVIROTEST S.A.C).....	11
1.9. Sistema de seguridad industrial	11
1.9.1. COTECNA del Perú S.A.....	11
1.9.2. Environmental Testing Laboratory S.A.C (ENVIROTEST S.A.C).....	12
1.10. Gestión de impactos ambientales.....	12
1.10.1. COTECNA del Perú S.A.....	12
1.10.2. Environmental Testing Laboratory S.A.C (ENVIROTEST S.A.C).....	12
Capítulo II. Cargos y funciones desarrolladas como bachiller	14
2.1. Contexto laboral.....	14
2.1.1. COTECNA del Perú S.A.....	14
2.1.2. ZEDERLARB S.A.C (GEMA).....	14

2.1.3. Environmental Testing Laboratory S.A.C (ENVIROTEST S.A.C).....	14
2.2. Descripción de cargos y funciones.....	15
2.2.1. COTECNA del Perú S.A.....	15
2.2.2. ZEDERLAB S.A.C (GEMA).....	16
2.2.3. Environmental Testing Laboratory S.A.C (ENVIROTEST S.A.C).....	16
2.3. Responsabilidades señaladas en el manual de organización y funciones	18
2.3.1. COTECNA del Perú S.A.....	18
2.3.2. ZEDERLARB S.A.C (GEMA).....	19
2.3.3. Environmental Testing Laboratory S.A.C (ENVIROTEST S.A.C).....	20
2.4. Personal a su cargo y sus responsabilidades.....	23
2.4.1. COTECNA del Perú S.A.....	23
2.4.2. Environmental Testing Laboratory S.A.C (ENVIROTEST S.A.C).....	24
2.5. Función ejecutiva y/o administrativa adicional.....	24
2.5.1. COTECNA del Perú S.A.....	24
2.5.2. ZEDERLARB S.A.C (GEMA).....	25
2.6. Cronograma de actividades realizadas como bachiller.....	25
Capítulo III. Desarrollo de la actividad técnica y aplicación profesional	28
3.1. Contexto laboral en el área de trabajo	28
3.1.1. Labores y tareas relacionadas con el tema específico a desarrollar	28
3.1.2. Conocimientos técnicos de la carrera requeridos para el cumplimiento de las tareas, labores, funciones, etc.....	28
3.1.3. Participación en actividades complementarias (Estandarización de normas de calidad u otros).....	29
3.2. Hechos relevantes de la actividad técnica	30
3.2.1. Descripción de la realidad problemática.....	30

3.2.2. Definición del problema general y secundario.....	30
3.2.3. Justificación e importancia.....	31
3.2.4. Antecedentes nacionales e internacionales.....	33
3.2.5. Objetivo general y específico.....	34
3.3. Marco conceptual y teórico de los conocimientos técnicos requeridos.....	34
3.3.1. Norma ISO/IEC 17025.....	34
3.3.2. Normalidad	35
3.3.3. Puntos atípicos	36
3.3.4. Validación de un método de ensayo	37
3.3.5. Método normalizado.....	51
3.3.6. Método no normalizado	52
3.3.7. Marcha analítica del método validado de determinación de plomo por volumetría....	52
3.4. Propuesta y contribuciones de su formación profesional	61
3.4.1. Objetivos y justificación del uso de las técnicas propuestas	61
3.4.2. Cálculo y determinaciones de indicadores de gestión para evaluar y monitorear la propuesta.....	62
3.4.3. Análisis e interpretación de resultados y aportes técnicos de la propuesta de solución.....	62
3.4.4. Evaluaciones y decisiones tomadas.....	119
3.4.5. Informes, reportes, instructivos, fichas técnicas y formatos, presentados como resultado de la actividad realizada	120
Capítulo IV. Discusión de resultados e implicancias	121
4.1. Contribuciones al desarrollo de la empresa.....	121
4.2. Impacto de la propuesta (Económico, tecnológico, ambiental).....	122
Conclusiones.....	123
Recomendaciones.....	125

Referencias bibliográficas	126
Anexos	129

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1 Organigrama funcional (COTECNA)	8
Figura 2 Organigrama funcional (ZEDERLAB S.A.C)	8
Figura 3 Organigrama funcional (ENVIROTEST S.A.C)	9
Figura 4 Gráfica de probabilidad (Nivel 1).....	64
Figura 5 Gráfica de probabilidad (Nivel 2).....	65
Figura 6 Gráfica de probabilidad (Nivel 3).....	65
Figura 7 Gráfica de probabilidad (Nivel 4).....	66
Figura 8 Gráfica de valores atípicos (Nivel 1).....	67
Figura 9 Gráfica de valores atípicos (Nivel 2).....	67
Figura 10 Gráfica de valores atípicos (Nivel 3).....	68
Figura 11 Gráfica de valores atípicos (Nivel 4).....	69
Figura 12 Resultado de la prueba t de una muestra (Nivel 1).....	74
Figura 13 Gráfica de caja de la prueba t de una muestra (Nivel 1).....	75
Figura 14 Resultado de la prueba t de una muestra (Nivel 2).....	75
Figura 15 Gráfica de caja de la prueba t de una muestra (Nivel 2).....	76
Figura 16 Resultado de la prueba t de una muestra (Nivel 3).....	76
Figura 17 Gráfica de caja de la prueba t de una muestra (Nivel 3).....	77
Figura 18 Resultado de la prueba t de una muestra (Nivel 4).....	77
Figura 19 Gráfica de caja de la prueba t de una muestra (Nivel 4).....	78
Figura 20 Gráfica de linealidad de la $C_{\text{teórica}}$ VS $C_{\text{experimental}}$	79
Figura 21 Gráfica de probabilidad para las diferencias	81
Figura 22 Gráfica de valores atípicos para la diferencia	82
Figura 23 Resultado de la prueba t de una muestra para la diferencia	83
Figura 24 Gráfica de caja de la prueba t de una muestra para la diferencia	83
Figura 25 Diagrama de Youden – Steiner	84
Figura 26 Gráfica de probabilidad para el LCM del Pb residual	95
Figura 27 Resultado de la prueba t de una muestra para el LCM del Pb residual	96
Figura 28 Diagrama de caja de la prueba t de una muestra del LCM del Pb residual	97
Figura 29 Gráfica de probabilidad para el LCM del Bi.....	101
Figura 30 Resultado de la prueba t de una muestra para el LCM del Bi.....	102

Figura 31 Diagrama de caja de la prueba t de una muestra del LCM del Bi	102
Figura 32 Correlación de Spearman para la curva de calibración del Pb residual	105
Figura 33 Correlación de Spearman para la curva de calibración del Bi	107
Figura 34 Diagrama tipo árbol de las fuentes de incertidumbre	109
Figura 35 Gráfica del % contribución por componente (Nivel 1)	116
Figura 36 Gráfica del % contribución por componente (Nivel 2)	117
Figura 37 Gráfica del % contribución por componente (Nivel 3)	117
Figura 38 Gráfica del % contribución por componente (Nivel 4)	118
Figura 39 Relación entre la incertidumbre expandida y la concentración del plomo	119

Índice de Tablas

	Pág.
Tabla 1 Actividades realizadas en las empresas en las que trabaje como bachiller.....	25
Tabla 2 Cuadro comparativo del método normalizado y método a validar	32
Tabla 3 Resultados del indicador.....	62
Tabla 4 Material y concentración teórica (Por nivel).....	63
Tabla 5 Valores experimentales (Por nivel)	63
Tabla 6 Resultados de “ n_i ”, “ S_i^2 ” y “ Y_i ” (Por nivel)	69
Tabla 7 Resultados de “ T_1 ”, “ T_2 ”, “ T_3 ”, “ T_4 ”, “ T_5 ” y “ p ”	70
Tabla 8 Resultados de “ S_r^2 ”, “ S_l^2 ” y “ S_R^2 ” (Por nivel).....	70
Tabla 9 Resultados de “ S_r ” y “ S_R ” (Por nivel).....	71
Tabla 10 Resultados del “%RSD _r ” y “%RSD _{r(Horwitz)} ” (Por nivel)	72
Tabla 11 Resultados del “%RSD _R ” y “%RSD _{R(Horwitz)} ” (Por nivel)	73
Tabla 12 Resultados del “r” y “R”	74
Tabla 13 Resultados experimentalmente y teóricos (Por nivel).....	78
Tabla 14 Resultados experimentales para la evaluación de la selectividad.....	80
Tabla 15 Factores utilizados para la prueba de Youden – Steiner.....	86
Tabla 16 Resultados de la prueba de Robustez	87
Tabla 17 Concentración del blanco reactivo (LDI del Pb residual).....	92
Tabla 18 Concentración del blanco fortificado (LDM del Pb residual)	93
Tabla 19 Porcentaje de recuperación del blanco fortificado (Pb residual)	93
Tabla 20 Concentración del blanco fortificado (LCM del Pb residual)	94
Tabla 21 Resultados del “%RSD _r ” y el “%RSD _{r(Horwitz)} ”	96
Tabla 22 Concentración del blanco reactivo (LDI del Bi)	97
Tabla 23 Concentración del blanco fortificado (LDM del Bi)	98
Tabla 24 Porcentaje de recuperación del blanco fortificado (Bi)	99
Tabla 25 Concentración del blanco fortificado (LCM Bi)	100
Tabla 26 Resultados del “%RSD _r ” y el “%RSD _{r(Horwitz)} ”	101
Tabla 27 Valores de absorbancia por cada punto de calibración para el Pb.....	103
Tabla 28 Valores de absorbancia por cada punto de calibración para el Bi.....	106
Tabla 29 Valores de la precisión del método (Por nivel).....	110
Tabla 30 Incertidumbre estándar debido a la precisión del método (Por nivel).....	110

Tabla 31 Valores del sesgo del método (Por nivel)	111
Tabla 32 Incertidumbre estándar debido al sesgo del método (Por nivel)	111
Tabla 33 Valores asociados a cada aporte de las variables de medición.....	113
Tabla 34 Incertidumbre estándar debido al aporte de las variables de medición	1144
Tabla 35 Valores para determinar la incertidumbre combinada (Por nivel)	115
Tabla 36 Incertidumbre expandida (Por nivel).....	116
Tabla 37 Cantidad de muestras (Por año)	122

Capítulo I. Datos generales de las empresas que laboré como bachiller

1.1. Actividad principal

1.1.1. COTECNA del Perú S.A

Realizar el muestreo para la determinación de humedad en los concentrados de Cu, Pb, Zn, Ag y Au.

Realizar ensayos fisicoquímicos, instrumentales y gravimétricos en concentrados polimetálicos.

1.1.2. ZEDERLAB S.A.C (GEMA)

Realizar ensayos fisicoquímicos en muestras medioambientales (Aguas).

1.1.3. Environmental Testing Laboratory S.A.C (ENVIROTEST S.A.C)

Realizar ensayos fisicoquímicos e instrumentales en muestras de medioambientales (Agua, suelo y aires).

1.2. Sector industrial al que pertenece

1.2.1. COTECNA del Perú S.A

COTECNA del Perú pertenece al sector minero.

1.2.2. ZEDERLAB S.A.C (GEMA)

ZEDERLAB pertenece al sector medioambiental.

1.2.3. Environmental Testing Laboratory S.A.C (ENVIROTEST S.A.C)

Environmental Testing Laboratory pertenece a los siguientes sectores:

- Sector medioambiental.
- Sector minero.

1.3. Líneas de productos

1.3.1. COTECNA del Perú S.A

COTECNA del Perú es una empresa que presta los siguientes servicios:

- Ensayos fisicoquímicos para los distintos concentrados.
- Ensayos y muestreo para ensayos físicos en los distintos concentrados.
- Inspección, supervisión y muestreo en la recepción y despacho de concentrados polimetálicos.

1.3.2. ZEDERLAB S.A.C (GEMA)

ZEDERLAB es una empresa que presta los siguientes servicios:

- Monitoreo y ensayos medioambientales en campo.
- Ensayos fisicoquímicos medioambientales.

1.3.3. Environmental Testing Laboratory S.A.C (ENVIROTEST S.A.C)

ENVIROTEST es una empresa que presta los siguientes servicios:

- Ensayos fisicoquímicos y biológicos de agua, aire, suelos, emisiones, salud ocupacional, desechos industriales y mineros.
- Ensayos de metales por AAS-FIMS (Hg), ICP-óptico e ICP-MS en agua, aire y suelo.
- Ensayos de compuestos orgánicos: Organoclorados, organofosforados, volátiles, semivolátiles, trihalometanos, solventes, entre otros en agua y suelo por cromatografía gaseosa: GC-MS, GC-FID, GC-ECD.
- Muestreo y monitoreo ambiental en agua, aire, emisiones, suelo, ruido y salud ocupacional.
- Provisión de envases de muestreos y preservantes a solicitud del cliente.
- Envío de material de muestreo según la solicitud del cliente.

1.4. Filosofía administrativa

1.4.1. COTECNA del Perú S.A

1.4.1.1. Visión. Trabajamos para establecer nuestra posición como el proveedor líder en los distintos servicios que ofrecemos, destacando nuestra confiabilidad y enfoque centrado en el cliente en los mercados que atendemos.

Nos distinguimos por prestar servicios con excelencia, la calidad de nuestro equipo y su capacidad para aplicar el conocimiento adquirido y creatividad para anticipar cualquier necesidad de nuestros clientes, marcando la diferencia en COTECNA.

Nuestra evaluación aporta valor agregado y nuestra disposición y capacidad para ofrecer soluciones personalizadas.

COTECNA se presenta como un entorno donde las personas, descubren, aprovechan y crean oportunidades, impulsando así el desarrollo de nuestro negocio. Por ello, COTECNA se convierte en un lugar ideal para el desarrollo y crecimiento de su personal. (COTECNA, s.f.)

1.4.1.2. Misión. Nos dedicamos firmemente a la construcción de plataformas de servicios más eficiente que pueda adaptarse de manera óptima a las cambiantes necesidades del mercado y satisfacer de manera excepcional a nuestros clientes.

Estamos comprometidos a realizar inversiones estratégicas para expandir tanto nuestra presencia geográfica como nuestras capacidades técnicas, permitiéndonos ofrecer una cartera de servicios en constante evolución en sintonía con las demandas del cliente.

Además, dirigimos nuestras inversiones hacia el desarrollo de una organización ágil que empodere a nuestro equipo de trabajo para responder con celeridad, asumir responsabilidades, tomar decisiones fundamentadas y alcanzar resultados destacados.

En COTECNA, reconocemos que nuestro negocio es impulsado por personas, por lo tanto, nos esforzamos por crear un entorno inclusivo donde individuos excepcionales puedan involucrarse y crecer juntos. (COTECNA, s.f.)

1.4.1.3. Valores. Nuestros principios fundamentales encuentran su origen en el sentido de unidad familiar que nos caracteriza, y orientan nuestras acciones en la búsqueda del éxito futuro.

1.4.1.3.1. Actuamos con pasión. Nos esforzamos por comprender a nuestros clientes, construir relaciones basadas en la confianza y colaborar para potenciar el crecimiento

de sus negocios. Nos apoyamos mutuamente en la consecución de metas y celebramos en conjunto los logros alcanzados.

1.4.1.3.2. Cuidamos de las personas. Nos esforzamos por tratar a cada persona con la máxima consideración y cortesía. Nos destacamos por nuestra disposición a escuchar, ser receptivos, accesibles y amigables. Creamos un entorno propicio que favorece la participación e involucramiento de todos en nuestra travesía.

1.4.1.3.3. Somos responsables. Nos comprometemos a liderar el impulso del negocio, alentándonos mutuamente a asumir riesgos. Tomamos decisiones de manera proactiva y nos aseguramos de llevar a cabo su ejecución de manera efectiva. La orientación de nuestros valores influye en nuestra conducta y comportamiento, guiándonos hacia la obtención de resultados positivos.

1.4.1.3.4. Nos comunicamos con transparencia. Nos expresamos con sinceridad, valoramos y respetamos diversas opiniones, y abordamos abiertamente los desafíos. Buscamos activamente opiniones y retroalimentación para mejorar, y brindamos con honestidad nuestros comentarios y opiniones con la intención de contribuir positivamente.

1.4.1.3.5. Lo hacemos realidad. Adoptamos un enfoque práctico y directo. Nos esforzamos al máximo para cumplir con nuestras promesas, tomando decisiones con cuidado y teniendo el coraje de rechazar lo que sea necesario. Extraemos lecciones tanto de los logros como de los fracasos, compartiendo esa experiencia con nuestros clientes de manera colaborativa. (COTECNA, s.f.)

1.4.1.4. Política de calidad en COTECNA. En COTECNA del Perú S.A, tenemos como principal propósito satisfacer mejor las necesidades de nuestros clientes; es por ello decidimos implementar la norma NTP-ISO/IEC 17025:2017, para entregar resultados confiables y oportunos. (COTECNA, s.f.)

1.4.2. ZEDERLAB (GEMA)

1.4.2.1. Visión. Buscamos ser reconocidos como un laboratorio de confianza, dedicado a alcanzar la excelencia en los servicios que brindamos, respaldado por un equipo de trabajo competente, motivado y de calidad humana excepcional. (ZEDERLAB, s.f.)

1.4.2.2. Misión. Proporcionar un servicio de análisis de calidad, oportuno y con resultados confiables a través de una excelente atención. (ZEDERLAB, s.f.)

1.4.2.3. Valores.

1.4.2.3.1. Integridad. Entendemos por integridad a la coherencia entre pensar, decir y hacer en todas las situaciones.

1.4.2.3.2. Honestidad. Nos comportamos con sinceridad, ética e imparcialidad. Cumplimos nuestras responsabilidades sin recurrir a prácticas deshonestas, engaños o demoras voluntarias, evitando cualquier forma de pérdida, desperdicio, uso indebido, irregularidad o actividad ilegal.

1.4.2.3.3. Respeto. Valoramos la dignidad, confidencialidad y derechos de clientes, proveedores, comunidades locales, autoridades del estado y miembros de nuestra compañía.

1.4.2.3.4. Compromiso. Aplicamos nuestras habilidades para llevar a cabo con éxito todas las responsabilidades que nos han sido encomendadas, buscando constantemente superar las expectativas.

1.4.2.3.5. Responsabilidad. Cumplimos con nuestros compromisos, actuamos de manera justa y cumplimos nuestro deber, asumiendo las consecuencias de nuestras acciones y decisiones.

1.4.2.3.6. Trabajo en Equipo. Creemos que la cooperación en la planificación y la ejecución de acciones mejora la calidad de los resultados. “Ninguno de nosotros es tan bueno como TODOS nosotros”. (ZEDERLAB, s.f.)

1.4.2.4. Política de calidad en ZEDERLAB. El laboratorio ambiental ZEDERLAB S.A.C. reconoce la importancia de asegurar y garantizar la calidad en los servicios que realiza, por ello ha implementado la norma ISO/IEC 17025:2017.

Al implementar la norma ISO/IEC 17025:2017 se debe cumplir con todos los requisitos para garantizar la competencia de nuestro laboratorio de ensayo.

Así garantizamos la operación coherente de nuestro laboratorio y el cumplimiento de las normas, directrices y requisitos de los organismos acreditadores, así como de los reglamentos, especificaciones y buenas prácticas solicitadas por los clientes del servicio.
(ZEDERLAB, s.f.)

1.4.3. Environmental Testing Laboratory S.A.C (ENVIROTEST S.A.C)

1.4.3.1. Visión. Convertirnos en uno de los mejores laboratorios a nivel nacional en los servicios ambientales, asegurando la satisfacción de nuestros clientes y aportando a la seguridad y bienestar de nuestros colaboradores, así como el cuidado del medio ambiente.
(Environmental Testing Laboratory [ENVIROTEST], s.f.)

1.4.3.2. Misión. Nos especializamos en prestar el mejor servicio de muestreo, monitoreo y análisis ambiental en nuestro laboratorio. Buscamos ofrecer servicios de alta calidad para garantizar la satisfacción de nuestros clientes, al mismo tiempo que cultivamos un compromiso profundo entre nuestro personal hacia la seguridad, salud y cuidado del medio ambiente. (ENVIROTEST, s.f.)

1.4.3.3. Valores. Fomentamos el respeto hacia nuestros clientes, colaboradores y la protección del medio ambiente. Guiamos nuestras acciones mediante valores éticos, transparencia y profesionalismo en la gestión de nuestros servicios. Promovemos la colaboración y el trabajo conjunto en equipo. (ENVIROTEST, s.f.)

1.4.3.4. Política de gestión de ENVIROTEST. Es política de ENVIROTEST S.A.C, como laboratorio de tercera parte, realizar los servicios con técnicas apropiadas, actuando con responsabilidad, imparcialidad, transparencia y garantizando la confidencialidad de los

resultados. La dirección general afirma su compromiso de cumplir y hacer que se cumplan las normativas NTP ISO/IEC 17025, ISO 14001, OHSAS 18001 y las normativas de seguridad y salud en el trabajo. (ENVIROTEST, s.f.)

1.5. Cultura organizacional

1.5.1. COTECNA del Perú S.A

COTECNA del Perú es un proveedor de servicios de ensayos químicos y físicos, inspección y muestreo en concentrados polimetálicos. COTECNA del Perú ofrece soluciones para facilitar el comercio y hacer que la cadena de suministro sea más segura y eficiente para nuestros clientes. Nuestra experiencia técnica, combinada con la calidad superior de nuestros servicios y nuestra capacidad para anticiparnos a las necesidades de los clientes, es lo que nos diferencia.

1.5.2. ZEDERLAB (GEMA)

ZEDERLAB es un proveedor de servicio de muestreo, monitoreo y ensayos fisicoquímico de muestras ambientales.

1.5.3. Environmental Testing Laboratory S.A.C (ENVIROTEST S.A.C)

ENVIROTEST S.A.C es una empresa privada que presta los servicios de muestreo, monitoreo, ensayos fisicoquímico y microbiológico de muestras ambientales. La prestación del servicio se orienta a los diferentes sectores industriales (Minero metalúrgico, hidrocarburos, agroindustrial, pesquero, entre otros sectores).

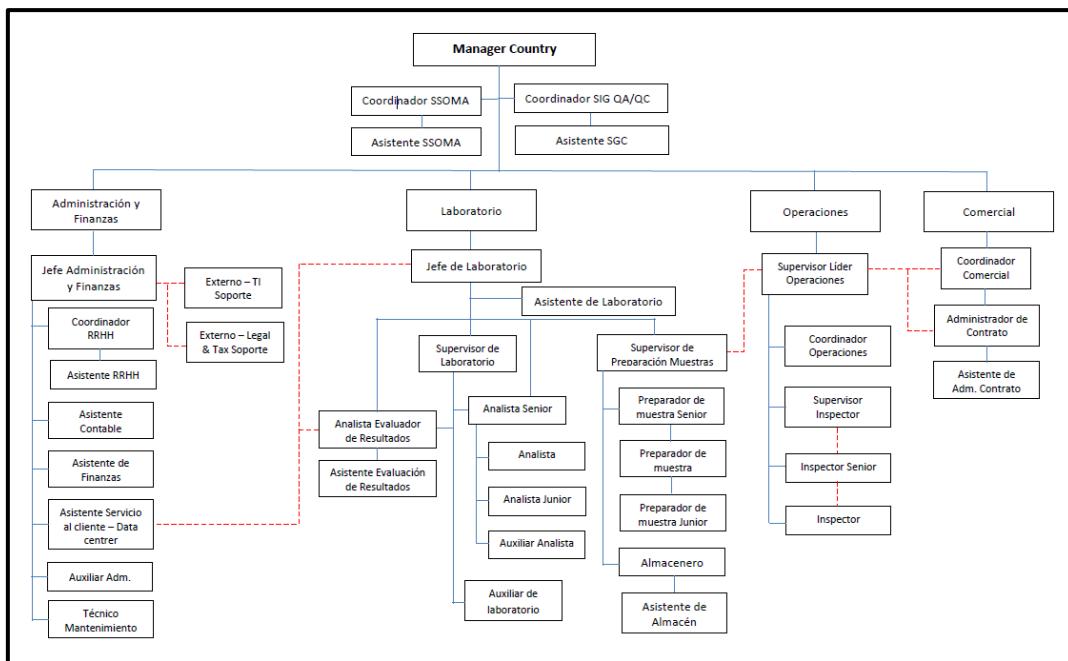
1.6. Estructura funcional (Organigrama)

1.6.1. COTECNA del Perú S.A

El organigrama de COTECNA se detalla en la figura 1.

Figura 1

Organigrama funcional (COTECNA)



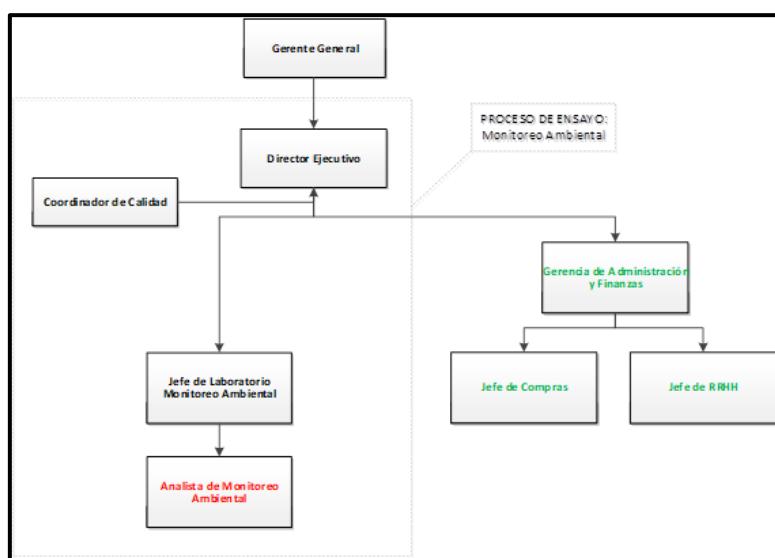
Nota. Tomado de F-SIG-024: Organigrama, COTECNA, s.f.

1.6.2. ZEDERLAB (GEMA)

El organigrama de ZEDERLAB (GEMA) se detalla en la figura 2.

Figura 2

Organigrama funcional (ZEDERLAB S.A.C)



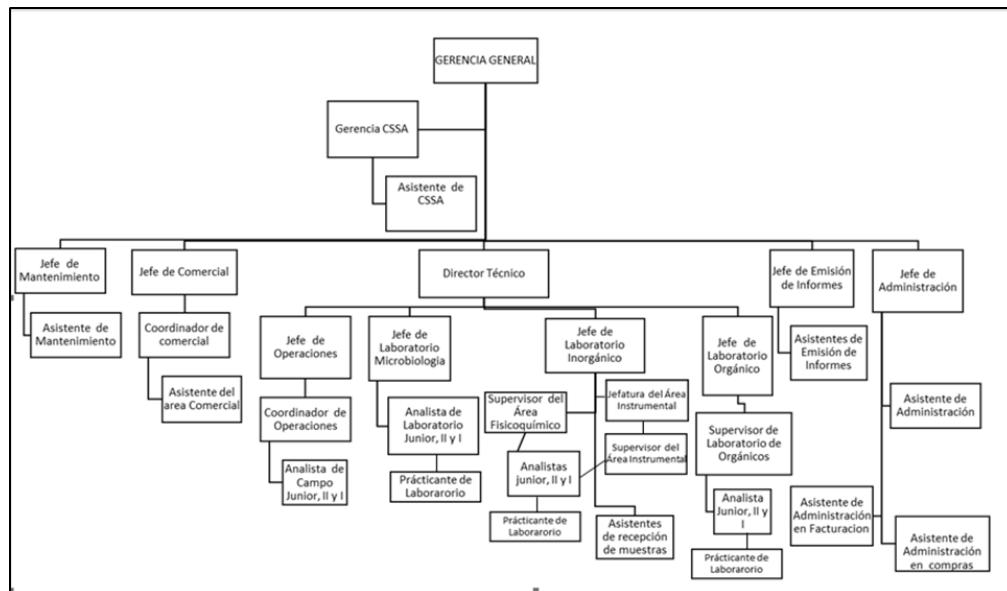
Nota. Tomado de organigrama jerárquico y funcional, ZEDERLAB, s.f.

1.6.3. Environmental Testing Laboratory S.A.C (ENVIROTEST S.A.C)

El organigrama de ENVIROTEST, se detalla en la figura 3.

Figura 3

Organigrama funcional (ENVIROTEST S.A.C)



Nota. Tomado del manual de gestión capítulo 4.1, ENVIROTEST, s.f.

1.7. Normatividad empresarial

1.7.1. COTECNA del Perú S.A

COTECNA del Perú S.A es una empresa privada que cumple con las siguientes normas:

- NTP ISO/IEC 17025.
- Directrices del INACAL.
- NTP ISO 14001.
- NTP ISO 45001.
- DS N°005-2012-TR (Modificatoria DS 006/2014-TR).
- Ley 29783/2011-TR (Modificatoria Ley 30222/2014-TR).
- DS.024/2016-EM (Modificatoria DS.023/2017-EM).
- DS.003/98-SA.

- NTS N° 068-MINSA/DGSP-V1.
- D.L N° 1278/2017.
- RM.312/2011-MINSA.

1.7.2. ZEDERLAB (GEMA)

ZEDERLAB es una empresa privada que cumple con las siguientes normas:

- NTP ISO/IEC 17025.
- Directrices del INACAL.

1.7.3. Environmental Testing Laboratory S.A.C (ENVIROTEST S.A.C)

ENVIROTEST S.A.C, es una empresa privada que cumple con las siguientes normas:

- NTP ISO/IEC 17025.
- Directrices del INACAL.
- NTP ISO 14001.
- OHSAS 18001.
- DS N°005-2012-TR (Modificatoria DS 006/2014-TR).

1.8. Principios de calidad

1.8.1. COTECNA del Perú S.A

Asegurar la calidad de los ensayos a través del cumplimiento de las buenas prácticas profesionales.

Contar con personal familiarizado con el sistema de gestión, para que se implemente de forma eficaz las políticas y procedimientos durante la ejecución de sus actividades.

Capacitar y fortalecer las competencias y valores de la organización para presentar personal comprometido con la calidad, competente en la ejecución de sus actividades de laboratorio y que aporten valor al logro de los objetivos de calidad.

Alcanzar la mejora continua de nuestros servicios y del SGC en el laboratorio.
(COTECNA, s.f.)

1.8.2. ZEDERLAB (GEMA)

Garantizar la fiabilidad de los resultados emitidos.

Garantizar la operación coherente y la competencia en nuestros procesos, siguiendo los procedimientos e instructivos, aplicando metodologías de mejora continua y cumpliendo con las normativas vigentes.

Garantizar la eficacia y calidad de nuestros servicios ofrecidos, con el objetivo de lograr la satisfacción de los clientes.

Fomentar un ambiente laboral positivo, fundamentado en la colaboración en equipo y la participación de todos los colaboradores, incentivando la contribución de ideas.
(ZEDERLAB, s.f.)

1.8.3. Environmental Testing Laboratory S.A.C (ENVIROTEST S.A.C)

Para el cumplimiento del sistema de gestión, la gerencia general asigna los recursos necesarios para implementar, mantener y mejorar el sistema de gestión. Los recursos asignados por la gerencia general incluyen principalmente la asignación de personal especializado, capacitación del personal en temas de calidad y SSOMA, adquisición de equipos de laboratorio que minimicen el riego al personal y al ambiente. (ENVIROTEST, s.f.)

1.9. Sistema de seguridad industrial

1.9.1. COTECNA del Perú S.A

COTECNA DEL PERÚ, se encuentra implementando la norma ISO 45001. Se detallan algunos documentos:

- Política de SSOMA.
- F-SST-013: Objetivos, metas de SSOMA.
- RI-SST-001: Reglamento interno SST.
- F-SST-010: Matriz IPERC.
- MR-SST-001: Mapa de riesgo.
- PR-SST-001: Programa de capacitaciones.

- PR-SST-02: Programa anual de SSOMA.
- P-SST-001: Proceso reporte e investigación accidentes e incidentes.
- P-SST-002: Proceso de inducción, capacitación y toma de conciencia.
- ETS-SST-001: Estándar de equipo de protección personal.

1.9.2. *Environmental Testing Laboratory S.A.C (ENVIROTEST S.A.C)*

ENVIROTEST S.A, se encuentra homologado en la norma OSHAS 18001. Se detallan algunos documentos:

- PS-CSA-02: Reglamento interno de seguridad salud y ambiente en el trabajo.
- PS-CSA-01: Identificación de peligros, evaluación y control de riesgos-IPERC.
- PS-CSA-06: Procedimiento de análisis de trabajo seguro.
- PS-CSA-11: Procedimiento de gestión de equipos de protección personal EPP.

1.10. Gestión de impactos ambientales

1.10.1. *COTECNA del Perú S.A*

COTECNA DEL PERÚ, se encuentra implementando la norma ISO 14001. Se detallan algunos documentos:

- Política de SSOMA.
- F-SST-013: Objetivos, metas de SSOMA.
- PR-SST-02: Programa anual de SSOMA.
- P-SST-002: Proceso de inducción, capacitación y toma de conciencia.
- F-SST-011: Matriz de identificación y evaluación de aspectos e impactos ambientales.

1.10.2. *Environmental Testing Laboratory S.A.C (ENVIROTEST S.A.C)*

ENVIROTEST S.A, se encuentra homologado en la norma ISO 14001. Se detallan algunos documentos:

- PA-CSA-01: Identificación y evaluación de aspectos e impactos ambientales.
- PA-CSA-02: Identificación de actualizaciones y acceso a requisitos legales.

- PA-CSA-03: Sensibilización ambiental.
- PA-CSA-07: Cumplimiento de compromisos asumido por la empresa.
- PA-CSA-08: Gestión de residuos peligrosos y no peligrosos.

Capítulo II. Cargos y funciones desarrolladas como bachiller

2.1. Contexto laboral

2.1.1. COTECNA del Perú S.A

En el laboratorio COTECNA, trabajé como coordinador SIG-QA/QC y era responsable de implementar, mantener y mejorar el SGC del laboratorio. Además, pude dar soporte para la actividad del muestreo y realizar la supervisión del muestreo en los distintos depósitos.

También pude implementar y validar los métodos en el rubro de minerales y concentrados.

Fue una muy buena oportunidad de aprender otro rubro ya que mi experiencia previa era en el rubro de medio ambiente. Finalmente, pude consolidar mi experiencia y conocimiento como responsable del sistema de gestión y dar soporte a todas las áreas en temas operativos, de calidad y en los distintos procesos de auditoría.

2.1.2. ZEDERLAB S.A.C (GEMA)

En el laboratorio ZEDERLAB, trabajé como coordinador de calidad para poder implementar la norma NTP-ISO/IEC 17025 en el laboratorio. Al contar con experiencia en los ensayos de medio ambiente pude realizar diferentes validaciones. En ZEDERLAB pude ampliar mis conocimientos respecto al sistema de gestión y en la auditoría de acreditación tuve la oportunidad de sustentar los requisitos de gestión.

2.1.3. Environmental Testing Laboratory S.A.C (ENVIROTEST S.A.C)

En el laboratorio ENVIROTEST, fue mi primera experiencia laboral en el año 2013. Ahí pude realizar los ensayos fisicoquímicos e instrumentales en muestras de aguas y suelos en el rubro de medio ambiente. Pude aprender distintas metodologías y trabajar bajo los lineamientos de la norma NTP-ISO/IEC 17025. Luego de ganar experiencia realizando los ensayos y pasando auditorías (Internas y externas) pude ascender a supervisor de laboratorio.

Como supervisor aprendí lo referente a la implementación y validación de los métodos de ensayo.

2.2. Descripción de cargos y funciones

2.2.1. COTECNA del Perú S.A

En COTECNA labore como coordinador SIG-QA/QC. A continuación, se detallan las funciones:

- Elaborar y revisar todos los documentos del SGC.
- Realizar la difusión de los documentos del SGC.
- Seguimiento de la eficacia de las acciones correctivas, de los riesgos y oportunidades.
- Llevar el control de todos los indicadores del SGC.
- Realizar el seguimiento a la implementación de los planes de acción derivadas de la revisión por la dirección, de mejoras y otros.
- Revisar y actualizar los programas de aseguramiento a la validez de los resultados, auditorías, capacitación, mantenimiento y calibración de los equipos.
- Planificar la validación de los métodos de ensayo, realizar la evaluación estadística y elaborar el informe de validación.
- Gestionar la preparación de los materiales de referencia interno, así como su tratamiento estadístico.
- Implementar, mantener y mejorar el sistema de gestión de calidad.
- Supervisar y monitorear el muestreo realizado en los distintos depósitos y la preparación de las muestras en el laboratorio.
- Elaborar los informes mensuales con respecto a las actividades realizadas en los sistemas de gestión.
- Participar en la revisión por la dirección y en las reuniones mensuales de gerencia.

- Cumplir y hacer cumplir los requisitos de la norma ISO/IEC 17025 y las directrices del INACAL.

2.2.2. ZEDERLAB S.A.C (GEMA)

En ZEDERLAB labore como coordinador de calidad. A continuación, se detallan las funciones:

- Revisar de manera periódica y asegurar el cumplimiento del SGC establecido por la compañía.
- Informar a la alta dirección y/o a las entidades de acreditación, sobre el desempeño del sistema de gestión.
- Comunicar la eficacia del SGC y la importancia de satisfacer los requisitos del cliente.
- Asumir la responsabilidad de la implementación de métodos normalizados, no normalizados y/o métodos validados.
- Implementar la incertidumbre de los métodos de ensayo.
- Responsable de la evaluación estadística para la autorización del personal de laboratorio. (ZEDERLAB, s.f)

2.2.3. Environmental Testing Laboratory S.A.C (ENVIROTEST S.A.C)

En ENVIROTEST labore en los siguientes puestos:

- Supervisor de laboratorio inorgánico (Desde el 01 de enero del 2017 hasta el 08 de junio del 2018).
- Analista II de laboratorio del área de instrumentación (Desde el 01 de enero del 2016 hasta el 31 de diciembre del 2016).
- Analista I de laboratorio inorgánico (Desde el 01 de diciembre del 2014 hasta el 31 de diciembre del 2015).
- Analista II de laboratorio inorgánico (Desde el 02 de diciembre del 2013 hasta el 30 de noviembre del 2014).

2.2.3.1. Supervisor de laboratorio. A continuación, se detallan las funciones como supervisor:

- Supervisar al personal de laboratorio inorgánicos para que registren con precisión y prontitud los datos primarios.
- Supervisar y garantizar que todos los datos primarios generados sean completamente documentados y registrados durante el tiempo requerido, siguiendo los lineamientos establecidos por la organización para el mantenimiento de la documentación.
- Elaborar los reportes de ensayo de acuerdo con las especificaciones del cliente y los requisitos de la norma ISO/IEC 17025.
- Evaluar la competencia técnica de los analistas de laboratorio inorgánico.
- Evaluar estadísticamente los resultados del análisis.
- Supervisar el desarrollo de los análisis según las metodologías implementadas.
- Verificar la conformidad de los resultados proporcionados por los analistas de laboratorio inorgánico.

2.2.3.2. Analista II de laboratorio instrumental. A continuación, se detallan las funciones:

- Realizar el tratamiento preliminar (Pesado, digestión y trasvase) de las muestras de aguas y suelos para el ensayo de mercurio según la metodología.
- Realizar la lectura y reporte del análisis para el ensayo de mercurio.
- Verificar el control de agua ultrapura para análisis.
- Realizar el tratamiento preliminar (Pesado, digestión y trasvase) de las muestras de aguas, suelos, filtros PM 10, filtros PM 2.5 y filtros para salud ocupacional para la determinación de metales total según la metodología.
- Realizar la lectura y reporte del ensayo de metales por ICP-OES.

- Registrar con celeridad y exactitud los datos primarios, de acuerdo con las buenas prácticas del laboratorio.

2.2.3.3. Analista I y II de laboratorio inorgánico. Las funciones del analista I y II son similares, la diferencia entre el analista I y analista II radica en la experiencia. Para el analista II piden 2 años de experiencia y para el analista I 3 años de experiencia. A continuación, se detallan las funciones:

- Realizar los análisis según la metodología de trabajo y los lineamientos de la norma ISO/IEC 17025.
- Registrar con celeridad y exactitud los datos primarios, de acuerdo con las buenas prácticas del laboratorio.
- Verificar la operatividad y buen funcionamiento de los equipos que se utilizan en el laboratorio inorgánico.
- Revisar y aprobar los controles de calidad establecidos por la organización.
- Responsable del primer nivel y segundo nivel de control de los reportes de análisis que se emiten.
- Trasvasar los resultados del reporte de análisis al reporte de ensayo, según el tiempo establecido por la organización.

2.3. Responsabilidades señaladas en el manual de organización y funciones

2.3.1. COTECNA del Perú S.A

- Cumplir con la política del SGC y otros lineamientos del SIG.
- Mantener actualizado los documentos del SGC y SSOMA.
- Elaborar y revisar los documentos de gestión.
- Realizar la difusión de los documentos de gestión.
- Evaluar la eficacia de las capacitaciones.
- Seguimiento al levantamiento de las acciones correctivas y mejora.

- Apoyar en la solución de las no conformidades y la atención de quejas.
- Llevar el control de todos los indicadores del SGC y otros del SIG.
- Realizar el seguimiento a la implementación de las medidas de control propuestas en la matriz de imparcialidad y la matriz de riesgos y oportunidades.
- Elaborar el programa para asegurar la validez de los resultados.
- Elaborar los programas de capacitación, mantenimiento y calibración de los equipos.
- Elaborar el programa y gestionar la ejecución de las auditorías (Interna y externa).
- Elaborar las gráficas de control.
- Determinar los criterios de aceptación para asegurar la validez de los resultados.
- Verificar que los controles de calidad estén dentro de los criterios de aceptación establecido.
- Elaborar los informes de revisión por la dirección.
- Identificar las desviaciones del SGC y/o en los procedimientos de las actividades del laboratorio, e iniciar medidas para prevenir o reducir dichas desviaciones.
- Informar a la alta dirección sobre el desempeño del SGC y oportunidades de mejora.
- Asegurar la eficacia de las operaciones realizadas en el laboratorio.
- Gestionar los proyectos de mejora.
- Usar correctamente los equipos de protección personal.
- Cumplir con las normativas y reglamentos relacionados con el SSOMA.
- Cumplir con la declaración de confidencialidad y de no divulgación de la empresa.
- Cumplir con el código de conducta y ética empresarial. (COTECNA, s.f.)

2.3.2. ZEDERLARB S.A.C (GEMA)

- Asumir la responsabilidad de la dirección del SGC del laboratorio.
- Revisar de manera periódica las actualizaciones de las normas nacionales, regionales e internacionales según el alcance del laboratorio.

- Seguimiento relacionado a las acciones correctivas generadas en las auditorías y/o inspecciones.
 - Seguimiento del cumplimiento de los planes de seguridad, para trabajos internos como externos del laboratorio.
 - Implementar técnicas y herramientas para mejorar el SGC en los servicios brindados por el laboratorio.
 - Gestionar la ejecución de las auditorías internas del SGC establecido por la compañía.
 - Planificar y ejecutar de manera periódica las reuniones de la revisión por la dirección.
 - Realizar la implementación de métodos normalizados, no normalizados y/o métodos validados.
 - Determinar la incertidumbre para cada método de ensayo.
 - Realizar la evaluación estadística para la autorización del personal de laboratorio.
- (ZEDERLAB, s.f.)

2.3.3. *Environmental Testing Laboratory S.A.C (ENVIROTEST S.A.C)*

2.3.3.1. Supervisor de laboratorio. A continuación, se detalla las responsabilidades realizadas como supervisor:

- Responsable de implementar metodologías nuevas en el laboratorio, de acuerdo con el requerimiento del jefe de laboratorio orgánicos/ inorgánicos y cliente.
- Supervisar al personal de laboratorio de orgánicos / inorgánicos para que registren con precisión y prontitud los datos primarios, de acuerdo con las buenas prácticas del laboratorio.
- Responsable de tomar medidas de corrección a las acciones inseguras y fortalecer los actos seguros de todo el personal que ingrese al laboratorio de orgánicos / inorgánicos.
- Supervisar, revisar y analizar los resultados generados por los analistas de orgánicos / inorgánicos.

- Cumplir con las funciones de analista de laboratorio de orgánicos / inorgánicos.
- Asegurar que los cuadernos de análisis, preparación de reactivos y otros registros de calidad involucrados con el servicio de análisis generados en el laboratorio se mantengan actualizadas.
- Asegurar el stock y el uso correcto de los reactivos químicos del laboratorio de orgánicos / inorgánicos.
- Responsable de que los resultados de los reportes de ensayo e informes de ensayos sean entregados en los tiempos requeridos por el cliente.
- Responder las consultas y quejas técnicas del cliente en coordinación con el jefe de laboratorio de orgánicos / inorgánicos.
- Asistir en las labores del jefe de laboratorio de orgánicos/inorgánicos según su calificación y competencia.
- Responsable de tomar acción frente a las no conformidades que se generen en su área, en colaboración con el gerente de calidad y SSOMA.
- Reemplazar al jefe de laboratorio inorgánicos en su ausencia según su competencia.
- En caso de ausencia debida a vacaciones, permisos, viajes de trabajo u otras circunstancias que impidan la presencia en la empresa, será reemplazado por el analista de laboratorio de orgánicos/inorgánicos que el jefe de laboratorio de orgánicos/inorgánicos indique. (ENVIROTEST, s.f.)

2.3.3.2. Analista II de laboratorio instrumental. A continuación, se detallan las responsabilidades:

- Responsable de desarrollar los análisis de acuerdo con los métodos establecido en el laboratorio y los lineamientos de la norma ISO/IEC 17025.

- Supervisar y garantizar que todos los datos primarios generados sean completamente documentados y registrados durante el tiempo requerido, siguiendo los criterios establecidos por el laboratorio para el mantenimiento de la documentación.
- Responsable de tomar medidas de corrección a las acciones inseguras y fortalecer los actos seguros de todo el personal que ingrese al laboratorio de orgánicos / inorgánicos.
- Responsable de implementar metodologías nuevas en el laboratorio de orgánicos / inorgánicos, de acuerdo con el requerimiento del supervisor de laboratorio de orgánicos / inorgánicos, jefe de laboratorio de orgánicos / inorgánicos, jefe de comercial y cliente.
- Cumplir con la ejecución de los ensayos según distribución de trabajo proporcionados por recepción de muestras y en el tiempo establecido por la organización.
- Cumplir con los registros de trazabilidad y evidencias de cada una de las actividades que se realizan en el laboratorio.
- Verificar la operatividad de los equipos del área instrumental, según su autorización.

2.3.3.3. Analista I y II de laboratorio inorgánico. Las responsabilidades del analista I y II son similares, la diferencia entre el analista I y analista II radica en la experiencia. Para el analista II piden 2 años de experiencia y para el analista I 3 años de experiencia. A continuación, se detallan las responsabilidades:

- Supervisar y garantizar que todos los datos primarios generados sean completamente documentados y registrados durante el tiempo requerido, siguiendo los criterios establecidos por el laboratorio para el mantenimiento de la documentación.
- Responsable de implementar metodologías nuevas en el laboratorio de orgánicos / inorgánicos, de acuerdo con el requerimiento del supervisor de laboratorio de orgánicos / inorgánicos, jefe de laboratorio de orgánicos / inorgánicos, jefe de comercial y cliente.
- Responsable de tomar medidas de corrección a las acciones inseguras y fortalecer los actos seguros de todo el personal que ingrese al laboratorio de orgánicos/inorgánicos.

- Responsable de dirigir, supervisar las actividades y capacitación de un nuevo personal (practicante), de acuerdo con la solicitud del supervisor de laboratorio de orgánicos / inorgánicos.
- Cumplir con la ejecución de los ensayos según distribución de trabajo proporcionados por recepción de muestras y en el tiempo establecido por la organización.
- Cumplir con los registros de trazabilidad y evidencias de cada una de las actividades que se realizan en el laboratorio.
- Responsable de generar los datos primarios de los componentes de la incertidumbre, tal como lo indica en el procedimiento PQ-LAB-22.
- Trasvasar los resultados del reporte de análisis al reporte de ensayo, según el tiempo establecido por la organización.
- Responsable de respetar el criterio de aceptación, cifras significativas y decimales en los reportes de ensayo.
- Apoyar en la realización de actividades asignados por el supervisor de laboratorio de orgánicos / inorgánicos dentro de su competencia y calificación.
- Desempeñar otras responsabilidades relacionadas con su posición que le sean encomendadas por el supervisor de laboratorio de orgánicos / inorgánicos.

2.4. Personal a su cargo y sus responsabilidades

2.4.1. COTECNA del Perú S.A

Como coordinador SIG-QA/QC tuve el siguiente personal a cargo:

- Asistente SIG.

A continuación, se detallan sus principales responsabilidades:

- Revisar el correcto llenado de los registros de análisis de trabajo seguro (ATS) o IPERC continuo, estos registros se deben llenar antes de realizar una actividad, en coordinación con el asistente SIG y dar el visto bueno.

- Supervisar el desarrollo y cumplimiento de las acciones implementadas en la matriz IPERC, matriz de aspectos e impactos ambientales.
- Coordinar para realizar las inducciones de seguridad al personal nuevo y/o terceros
- Supervisar el registro de las inspecciones internas en SST.
- Supervisar el registro de incidentes peligrosos e incidentes

2.4.2. *Environmental Testing Laboratory S.A.C (ENVIROTEST S.A.C)*

2.4.2.1. Supervisor de laboratorio. Como supervisor tuve el siguiente personal a cargo: Analistas de laboratorio I y analistas II. A continuación, se detallan sus principales responsabilidades:

- Supervisar al personal del laboratorio de orgánicos / inorgánicos para que registren con precisión y prontitud los datos primarios, de acuerdo con las buenas prácticas del laboratorio.
 - Supervisar y garantizar que todos los datos primarios generados sean completamente documentados y registrados durante el tiempo requerido, siguiendo los criterios establecidos por el laboratorio para el mantenimiento de la documentación.
 - Responsable de supervisar, revisar y analizar los resultados generados por los analistas de orgánicos / inorgánicos.
 - Evaluar la competencia técnica de los analistas de laboratorio de orgánicos/inorgánicos.
 - Supervisar el desarrollo de los ensayos según las metodologías implementadas.
- (ENVIROTEST, s.f.)

2.5. Función ejecutiva y/o administrativa adicional

2.5.1. COTECNA del Perú S.A

Informar a la alta dirección y/o a las entidades de acreditación sobre el desempeño del sistema de gestión cuando sea solicitado. (COTECNA, s.f.)

2.5.2. ZEDERLARB S.A.C (GEMA)

Informar a la alta dirección y/o a las entidades de acreditación sobre el desempeño del sistema de gestión cuando sea solicitado.

Comunicar la eficacia del SGC y la importancia de cumplir los requisitos del cliente.

(ZEDERLAB, s.f.)

2.6. Cronograma de actividades realizadas como bachiller

Las actividades realizadas en las distintas empresas donde labore se presentan en la tabla 1.

Tabla 1

Actividades realizadas en las empresas en las que trabaje como bachiller.

Empresa	Cargo	Actividades realizadas	Fecha	Tiempo
COTECNA del Perú S.A.	Coordinador SIG – QA / QC	<p>Realizar la planificación para la validación de los métodos de ensayo.</p> <p>Elaborar los informes de validación.</p> <p>Implementar y evaluar estadísticamente las características de desempeño de los siguientes métodos:</p> <ul style="list-style-type: none">• Cu por volumetría.• Pb por volumetría.• Zn por volumetría.• Ag por instrumental.• As por instrumental.• Ag y Au por fire assay. <p>Realizar el seguimiento de los documentos de gestión de calidad.</p> <p>Realizar el seguimiento a las acciones correctivas y de mejora.</p> <p>Realizar el seguimiento de los indicadores del SGC.</p> <p>Revisar y actualizar el programa de aseguramiento a la validez de los resultados, auditorías, capacitación, mantenimiento y calibración de los equipos.</p>	Del 2019-06-17 al 2024-07-31	5 años 1 mes

Empresa	Cargo	Actividades realizadas	Fecha	Tiempo
COTECNA del Perú S.A.	Coordinador SIG – QA / QC	<p>Participación en la auditoría de ampliación por parte del INACAL para la validación de los siguientes métodos:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Cu por volumetría. • Pb por volumetría. • Zn por volumetría. • Ag por instrumental. • As por instrumental. • Ag y Au por fire assay. 	Del 2019-06-17 al 2024-07-31	5 años 1 mes
ZEDERLAB S.A.C. (GEMA)	Coordinador de calidad	<p>Realizar la evaluación estadística de las características de desempeño</p> <p>Elaborar los informes de validación.</p> <p>Implementar y evaluar estadísticamente las características de desempeño de los siguientes métodos:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Conductividad. • Turbidez. • Cloro residual libre. • Cloro total. • Oxígeno disuelto. • pH. • Temperatura. • Caudal. 	Del 2019-01-02 al 2019-06-15	5 meses 15 días
		<p>Participación en la auditoría de acreditación por parte del INACAL para la validación de los siguientes métodos</p> <ul style="list-style-type: none"> • Conductividad. • Turbidez. • Cloro residual libre. • Cloro total. • Oxígeno disuelto. • pH. • Temperatura. • Caudal. 		

Empresa	Cargo	Actividades realizadas	Fecha	Tiempo
Environmental Testing Laboratory S.A.C.	Supervisor de laboratorio inorgánico	<p>Participación en la auditoría de 3er seguimiento ante INACAL de la acreditación de la norma ISO/IEC 17025.</p> <p>Participación en la auditoría de ampliación y seguimiento ante IAS de la norma ISO/IEC 17025.</p>	Del 2017-01-02 al 2018-06-08	1 año 6 meses
Environmental Testing Laboratory S.A.C.	Analista instrumental	<p>Preparación, digestión de la muestra.</p> <p>Acondicionamiento y lectura en los ensayos de:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Metales totales en agua. • Metales totales en suelos. • Metales en PM 10 y PM 2.5. • Metales totales para filtros de salud ocupacional. • Mercurio en agua. • Mercurio en suelos. 	Del 2016-01-01 al 2016-12-31	1 año
Environmental Testing Laboratory S.A.C.	Analista de laboratorio inorgánico	<p>Realizar ensayos fisicoquímicos en las siguientes técnicas:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Métodos gravimétricos. • Electrométricos. • Colorimétricos. • Volumétricos. • Fotométricos. <p>Participación en la auditoría de implementación ante IAS de la norma ISO/IEC 17025.</p> <p>Participación en la auditoría de 1er seguimiento ante INACAL de la norma ISO/IEC 17025.</p> <p>Participación en la auditoría de renovación ante INACAL de la norma ISO/IEC 17025.</p> <p>Participación en la auditoría de traslado ante INACAL de la acreditación de la norma ISO/IEC 17025.</p>	Del 2013-12-02 al 2015-12-31	2 años

Capítulo III. Desarrollo de la actividad técnica y aplicación profesional

3.1. Contexto laboral en el área de trabajo

3.1.1. Labores y tareas relacionadas con el tema específico a desarrollar

- Evaluación y determinación del rango de trabajo para el ensayo de plomo por volumetría
- Evaluación y determinación de la prueba de Robustez para el ensayo de plomo por volumetría.
- Evaluación y determinación de la prueba de selectividad para el ensayo de plomo por volumetría.
- Evaluación y determinación de los límites de detección y cuantificación para el analito de plomo residual y el interferente de Bi por absorción atómica.
- Evaluación y determinación de la incertidumbre para el ensayo de plomo por volumetría
- Elaboración del informe final de las características de desempeño utilizados para la validación del método de determinación de plomo por volumetría.
- Evaluación de la muestra a ciega para el ensayo de plomo por volumetría de acuerdo con lo establecido en el programa de aseguramiento a la validez de los resultados.

3.1.2. Conocimientos técnicos de la carrera requeridos para el cumplimiento de las tareas, labores, funciones, etc.

- NTP-ISO/IEC 17025:2017.
- NTP-ISO 13545:2017.
- NTP-ISO/IEC 17034:2017.
- ISO Guide 35:2017.
- NTP-ISO 5725-2.

- DA-acr-06D.
- DA-acr-09D.
- DA-acr-12D.
- DA-acr-20D.

3.1.3. Participación en actividades complementarias (Estandarización de normas de calidad u otros).

- Haber implementado el SGC de acuerdo con lo establecido en la norma NTP-ISO/IEC 17025 hasta obtener la acreditación por el INACAL.
- Haber participado en la auditoría de primer y segundo seguimiento de la acreditación NTP-ISO 17025:2017.
- Haber participado en la auditoría de renovación de norma NTP-ISO 17025:2017.
- Haber participado en la auditoría de primer seguimiento de la acreditación NTP-ISO 17025:2017 (Luego de la renovación).
- Haber participado en la auditoría de ampliación de la acreditación.
- Haber implementado el ensayo de determinación de humedad en concentrados de cobre, plomo y zinc de acuerdo con la norma NTP-ISO 10251, incluyendo el muestreo de acuerdo con los lineamientos de la norma NTP-ISO 12743.
- Haber implementado el ensayo de determinación de humedad en concentrados de plata y oro de acuerdo con la norma NTP 122.015, incluyendo el muestreo de acuerdo con los lineamientos de la norma NTP 122.013.
- Haber ampliado la acreditación en los siguientes métodos de ensayo:
 - ✓ Determinación de cobre, plomo y zinc por volumetría.
 - ✓ Determinación de cobre, plomo, zinc, plata, arsénico por absorción atómica.
 - ✓ Determinación de plata y oro por gravimetría (Fire assay).
 - ✓ Determinación de molibdeno por gravimetría.

- Haber implementado el sistema de gestión de calidad de acuerdo con lo establecido en la norma NTP-ISO/IEC 17025 para la sede en Matarani para los ensayos de humedad.

3.2. Hechos relevantes de la actividad técnica

3.2.1. Descripción de la realidad problemática

COTECNA del Perú es un laboratorio que se encuentra acreditado en la norma NTP-ISO/IEC 17025:2017 para le muestreo y posterior ensayo de humedad en concentrado de cobre, plomo, zinc, plata y oro.

COTECNA al querer ampliar su acreditación, para poder emitir resultados confiables y tener mayor presencia en el mercado, decide validar seis métodos de ensayos. En este caso nos centraremos en la validación del ensayo de plomo por volumetría.

El método volumétrico es un método clásico aplicado por diferentes laboratorios, no obstante, cada laboratorio realiza las modificaciones de acuerdo con el tipo de concentrado que va a analizar y bajo las condiciones en las que se realiza el ensayo.

El presente informe trata de la implementación del método validado para determinar el contenido de plomo en los concentrados polimetálicos, tomando como referencia la norma NTP-ISO 13545. Además, el proceso de implementación abarca todos los pasos establecidos en el requisito 7.2.2 de la norma NTP-ISO/IEC 17025:2017 y que están orientados para obtener los resultados de forma precisa y exacta.

3.2.2. Definición del problema general y secundario

3.2.2.1. Definición del problema general. Realizar la validación del método de determinación de plomo por volumetría, tomando como referencia la norma NTP-ISO/IEC 17025:2017 y la norma NTP-ISO 13545, para las muestras de concentrados polimetálicos.

3.2.2.2. Definición del problema secundario. Establecer las características de desempeño para asegurar el óptimo desarrollo del método de determinación de plomo por volumetría en condiciones reales del laboratorio.

Establecer las pruebas estadísticas y criterios de aceptación de acuerdo con las características de desempeño a utilizar.

Demostrar que el método validado de determinación de plomo por volumetría se puede aplicar a las muestras de concentrado polimetálico.

3.2.3. Justificación e importancia

Con el fin de emitir resultados confiables y mejorar la satisfacción del cliente, el laboratorio COTECNA ha decidido validar el método de determinación de plomo mediante la técnica volumétrica en concentrados polimetálicos, utilizando como referencia el método normalizado NTP-ISO 13545.

De acuerdo con la norma ISO/IEC 17025 en el ítem 7.2.2 nos indica que el laboratorio debe validar los métodos no normalizados, los métodos desarrollados por el laboratorio y los métodos normalizados utilizados fuera de su alcance previsto o modificados de otra forma [1].

El laboratorio COTECNA realizó modificaciones al método normalizado NTP-ISO 13545 y, como resultado, valido el método de determinación de plomo por volumetría en concentrados polimetálicos. Las modificaciones se detallan a continuación:

- Se decide ampliar la matriz de concentrados de sulfuro de plomo a concentrados polimetálicos para poder realizar el ensayo en los distintos tipos de concentrados, además de ampliar el rango de concentración de 10 % (m/m) a 75 % (m/m).
- La finalidad de modificar la matriz y el alcance propuesto en la norma NTP-ISO 13545 es poder cubrir mejor las necesidades del cliente, debido a que en algunos casos se realiza el ensayo de plomo en mezclas de concentrados, también conocidos como blend, en los cuales la concentración de plomo es variada. Un ejemplo de mezclas de concentrados es: Concentrado de Pb/Ag.
- En otros casos pueden solicitar el ensayo de plomo en concentrados de cobre o zinc, en estos casos la concentración de plomo puede estar entre el 10 % y 20 %.

- Al cambiar la matriz de concentrado de sulfuro de plomo a concentrados polimetálicos la cantidad de ácidos debe variar, para realizar la descomposición acida para disociar los elementos no unidos intersticialmente en redes de silicato y además disgregar el plomo y eliminar la mayor cantidad de interferentes.
- La finalidad de validar el método para analizar plomo en concentrados polimetálicos, el laboratorio COTECNA realizo una serie de pruebas para confirmar que el método propuesto es adecuado para el uso previsto.
- En la tabla 2 se detalla el cuadro comparativo del método normalizado y el método a validar.

Tabla 2

Cuadro comparativo del método normalizado y método a validar

Método normalizado NTP-ISO 13545:2017	Método a validar
Matriz: Concentrado de sulfuro de plomo.	Matriz: Concentrados polimetálicos.
Alcance de 50 % a 80 %	Alcance de 10 % a 75 %
Peso del metálico: Pesar tres muestras de plomo metálico, cada uno de $0.2000\text{ g} \pm 0.0001\text{ g}$ y transferir a tres matraces Erlenmeyer de 400 ml.	Peso del metálico: Pesar cuatro muestras de plomo metálico, cada uno de $0.1500\text{ g} \pm 0.0004\text{ g}$ y transferir a cuatro vasos de 400 ml.
Peso de muestra: El peso debe estar entre 0.25 g a 0.5 g (Exactitud de 0.1 mg).	Peso de muestra: Pesar $0.2500\text{ g} \pm 0.0004\text{ g}$ de concentrado polimetálico.
Realizar una prueba en blanco en paralelo con el análisis utilizando las mismas cantidades de todos los reactivos, pero sin la muestra problema.	No aplica.
Añadir 10 ml a 20 ml de ácido nítrico y 1 ml a 2 ml de bromo en pequeñas porciones, cubrir con una luna de reloj y calentar progresivamente para descomponer por completo la porción de ensayo	Agregar 15 ml de ácido nítrico concentrado, tapar con una luna de reloj y colocar en la plancha caliente hasta la eliminación de vapores nitrosos.
No detalla	Agregar 10 ml de ácido clorhídrico concentrado, colocar nuevamente en la plancha caliente por unos minutos, retirar y enfriar.

Método normalizado NTP-ISO 13545:2017	Método a validar
Añadir 10 ml de ácido sulfúrico diluido y calentar hasta que se generen intensos humos blancos, luego enfriar.	Agregar 5 ml de ácido sulfúrico concentrado, colocar en la plancha caliente y sulfatar hasta pastoso.
Dejar reposar al menos 2 h	Dejar reposar por 1 hora

3.2.4. Antecedentes nacionales e internacionales

Se sabe que una de las actividades más importantes del Perú, es la minería. Los concentrados polimetálicos, son de gran importancia para la industria en el Perú y están siendo explotados por empresas mineras que se encuentran en todo el territorio del país y en cada una de ellas se realizan ensayos para monitorear sus leyes.

Los laboratorios de mina envían algunas de sus muestras a los laboratorios comerciales para comparar los resultados y evaluar si hay diferencias significativas en sus resultados y poder evaluar sus procesos.

La parte comercial también envían muestras a los laboratorios comerciales para saber la ley y poder realizar la transacción comercial.

En este contexto, se sabe que todos los laboratorios comerciales tienen validado sus métodos y están acreditados en la norma ISO/IEC 17025.

Teniendo en cuenta esta necesidad, el presente informe de suficiencia tiene como objetivo validar el método de determinación de plomo por volumetría en concentrados polimetálicos, tomando como referencia la norma NTP-ISO 13545 y la norma ISO 17025:2017 para obtener una determinación precisa y exacta.

Al validar el método, el laboratorio va a poder ejecutar los ensayos con confiabilidad y los resultados van a ser precisos y exactos. Además de alinearse al estándar internacional como lo establece la norma ISO/IEC 17025.

3.2.5. *Objetivo general y específico*

3.2.5.1. *Objetivo general*

- Demostrar que el método validado del ensayo de plomo por volumetría es adecuado para determinar el contenido de plomo en las muestras de concentrado polimetálico.

3.2.5.2. *Objetivo específico*

- Demostrar la exactitud del método validado en el rango de trabajo establecido.
- Demostrar que el método validado es selectivo.
- Demostrar que el método validado es robusto.
- Demostrar la incertidumbre del método validado.
- Demostrar la linealidad, límite de detección y cuantificación para el método validado.

3.3. *Marco conceptual y teórico de los conocimientos técnicos requeridos.*

3.3.1. *Norma ISO/IEC 17025*

La norma ISO/IEC 17025 establece los criterios generales para garantizar la competencia, la imparcialidad y la operación coherente del laboratorio. La norma ISO/IEC 17025 es aplicable a todas las organizaciones que desarrollan actividades de laboratorio independientemente de la cantidad de personal [1].

La norma ISO/IEC 17025 abarca tanto los documentos de gestión como los requisitos técnicos, asegurando la competencia del laboratorio de ensayo para clientes internos y externos. Además, cumple con las demandas de entidades y organismos reguladores, posicionándose como una herramienta para identificar problemas, facilitar la adaptación a cambios en el entorno y promover la integración del personal.

Los laboratorios que se acreditan en la norma ISO/IEC 17025 aseguran a los usuarios y consumidores que la calidad y seguridad de sus pruebas y servicios son evaluadas por organismos competentes y debidamente cualificados.

En el Perú el ente acreditador es el Instituto Nacional de Calidad (INACAL).

3.3.2. Normalidad

La evaluación de la normalidad tiene como finalidad saber si los datos tienden a seguir una distribución normal o una distribución no normal.

La distribución normal es ampliamente destacada y utilizada debido a que muchas otras distribuciones estadísticas tienden a adoptar sus características a medida que la muestra crece en tamaño. Su representación gráfica es una campana simétrica que se expande indefinidamente en la dirección positiva y negativa del eje de las abscisas.

Se va a utilizar el estadístico de Anderson-Darling, para saber si los datos tienden a seguir una distribución normal.

La prueba de Anderson – Darling se fundamenta en la evaluación de la distribución acumulada empírica de probabilidad con la distribución de probabilidad acumulada teórica.

Se plantean las siguientes hipótesis para la prueba de Anderson-Darling:

H_0 : El conjunto de datos sigue una distribución normal.

H_A : El conjunto de datos no sigue una distribución normal.

Se utilizo el programa estadístico MINITAB para realizar la prueba de Anderson – Darling. El MINITAB determina el valor de "p" a un nivel de confianza. Se establece un nivel de confianza del 95 %, entonces el nivel de significancia " α " es igual a 5 %. Se establece el siguiente criterio de aceptación:

Si: El valor de $p > 0.05$ entonces se acepta la H_0 .

Si: El valor de $p \leq 0.05$ entonces se acepta la H_A .

La finalidad de saber si los datos tienden a seguir una distribución normal o no normal es para identificar las pruebas estadísticas a realizar al conjunto de datos. Si se acepta la hipótesis nula " H_0 ", se utilizarán pruebas estadísticas paramétricas. En caso se acepte la hipótesis alterna " H_A ", se emplearán pruebas estadísticas no paramétricas.

Las pruebas paramétricas se caracterizan por tener dos parámetros bien definidos: La media y la desviación estándar.

A continuación, se presentan algunas de las pruebas paramétricas:

- Prueba Q de Dixon.
- Prueba t de 1 muestra.
- Prueba t de 2 muestras.
- Prueba F.
- Análisis de varianza (ANOVA).

Las pruebas no paramétricas se caracterizan por tener dos parámetros bien definidos:

La mediana y la desviación estándar relativa a la mediana. A continuación, se presentan algunas de las pruebas no paramétricas:

- Prueba de Kruskal-Wallis
- Prueba Z-score robusto.
- Diagrama de cajas.
- Prueba de Levene
- Prueba de Wilcoxon.
- Prueba de Mann-Whitney

3.3.3. Puntos atípicos

Los valores o puntos atípicos son valores que se encuentran muy alejados del conjunto de datos, quiere decir que los puntos atípicos son extremadamente grande o pequeño. Es importante realizar la evaluación de puntos atípicos para poder identificar posibles desviaciones en los resultados y tomar acción antes de realizar interpretaciones erróneas del conjunto de datos.

Para identificar los valores atípicos, emplearemos la prueba Q de Dixon. Esta prueba es considerada una de las más apropiadas estadísticamente cuando se trabaja con un número reducido de observaciones. La prueba Q de Dixon se determina ordenando los datos en una secuencia descendente. Luego, se determina la diferencia entre el valor sospechoso y su

vecino más cercano, dividiendo esta diferencia entre el rango de los datos, que es la distancia entre el valor más alto y el más bajo en la serie.

Se plantean las siguientes hipótesis para la prueba Q de Dixon:

H_0 : No existen puntos atípicos en el conjunto de datos.

H_A : Al menos existe un punto atípico en el conjunto de datos.

Se utilizo el programa estadístico MINITAB para realizar la prueba Q de Dixon. El MINITAB determina el valor de "p" a un nivel de confianza. Se establece un nivel de confianza del 95 %, entonces el nivel de significancia "a" es igual a 5 %. Se establece el siguiente criterio de aceptación:

Si: El valor de $p > 0.05$ entonces se acepta la H_0 .

Si: El valor de $p \leq 0.05$ entonces se acepta la H_A .

3.3.4. Validación de un método de ensayo

La validación de un método de ensayo es el proceso mediante el cual se define requisitos analíticos, que aseguran que el método de ensayo bajo ciertas consideraciones ha desarrollado capacidades consistentes con la aplicación requerida [2].

La validación de un método de ensayo establece, mediante estudios sistemáticos de laboratorio, que las características técnicas de dicho método cumplen las especificaciones relativas al uso previsto de los resultados analíticos [3].

La validación de un método se debe extender según sea necesario para cumplir con el ámbito de aplicación del método. Además, en el proceso de validar un método de ensayo, es esencial evaluar sus características de desempeño. Estas características pueden abarcar, aunque no se limitan a:

3.3.4.1. Rango de medición o rango de trabajo. Es el intervalo entre las más alta y más baja concentración (Cantidades) del analito presente en la muestra, para la cual se ha demostrado que el método analítico tiene un nivel apropiado de precisión, veracidad y linealidad [4].

3.3.4.2. Veracidad. Grado de concordancia existente entre el valor medio obtenido de una gran serie de resultados y el valor convencionalmente verdadero o valor aceptado como referencia [5].

La veracidad no se puede determinar directamente. No obstante, es posible realizar una evaluación práctica de la veracidad a través del sesgo. El sesgo se determina mediante la comparación entre la media de los resultados y un valor de asignado o de referencia.

Para evaluar el sesgo del método utilizaremos la prueba t de una muestra. Esta prueba se emplea para estimar la media de una población y compararla con el valor de asignado o de referencia.

Se plantean las siguientes hipótesis para la prueba t de una muestra:

H_0 : El promedio del conjunto de datos es igual al valor de referencia.

H_A : El promedio del conjunto de datos no es igual al valor de referencia.

Se utilizo el programa estadístico MINITAB para aplicar la prueba t de una muestra. El MINITAB determina el valor de "p" a un nivel de confianza. Se establece un nivel de confianza del 95 %, entonces el nivel de significancia " α " es igual a 5 %. Se establece el siguiente criterio de aceptación:

Si: El valor de $p > 0.05$ entonces se acepta la H_0 .

Si: El valor de $p \leq 0.05$ entonces se acepta la H_A .

3.3.4.3. Precisión. Grado de coincidencia existente entre los resultados independientes de un ensayo obtenidos en condiciones estipuladas (Repetibilidad y reproducibilidad) [5].

La precisión puede ser representada mediante la desviación estándar o el "%RSD" (Porcentaje de la desviación estándar relativa).

La desviación estándar, del conjunto de datos (Usualmente menor a 30 datos), se determina utilizando la ecuación 1:

$$S = \sqrt{\frac{\sum(X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (1)$$

Donde:

S: Desviación estándar

X_i : Valor del dato i (i=1, 2, ..., n)

\bar{X} : Promedio del conjunto de datos.

n: Número total de datos

El porcentaje de la desviación estándar relativa "%RSD", se determina utilizando la ecuación 2:

$$\%RSD = \frac{S}{\bar{X}} \times 100 \% \quad (2)$$

Donde:

S: Desviación estándar

\bar{X} : Promedio del conjunto de datos.

El término de "condiciones estipuladas" es un aspecto importante de la evaluación de la precisión, ya que estas condiciones (Repetibilidad y reproducibilidad) definen el tipo de evaluación de la precisión. La precisión se evalúa bajo condiciones de repetibilidad y reproducibilidad.

La precisión bajo condiciones de repetibilidad implica realizar pequeñas variaciones en la ejecución del método de ensayo específico. Para la precisión bajo condiciones de repetibilidad se puede considerar lo siguiente: Un solo analista realiza el ensayo utilizando el mismo método y equipo, dentro de un intervalo corto de tiempo.

Finalmente, la precisión bajo condiciones de repetibilidad se determina utilizando la ecuación 3:

$$\%RSD_r = \frac{S_r}{\bar{X}} \times 100 \% \quad (3)$$

Donde:

S_r : Desviación estándar de repetibilidad

\bar{X} : Promedio del conjunto de datos.

La precisión bajo condiciones de reproducibilidad implica realizar mayores variaciones en la ejecución del método de ensayo específico. Para la precisión bajo condiciones de reproducibilidad se puede considerar lo siguiente: Diferentes analistas realizan el ensayo utilizando el mismo método, en equipos diferentes y en un periodo de tiempo prolongado.

Finalmente, la precisión bajo condiciones de reproducibilidad se determina utilizando la ecuación 4:

$$\%RSD_R = \frac{S_R}{\bar{X}} \times 100 \% \quad (4)$$

Donde:

S_R : Desviación estándar de reproducibilidad

\bar{X} : Promedio del conjunto de datos.

El laboratorio debe establecer las condiciones exactas de repetibilidad y reproducibilidad. El propósito es identificar todas las fuentes de variación que podrían ocurrir en el laboratorio bajo condiciones normales de operación (Personal, tiempo, equipos, etc.).

Se considero la norma NTP-ISO 5725-2 para determinar la desviación estándar bajo condiciones de repetibilidad “ S_r ” y reproducibilidad “ S_R ”. La norma NTP-ISO 5725-2 nos indica que se debe seleccionar diferentes niveles de concentración, cada nivel se debe ensayar por distintos analistas y cada analista debe realizar el mismo número de mediciones bajo condiciones de repetibilidad por cada nivel seleccionado. A este tipo de experimento se le llama experimento de nivel uniforme balanceado [14].

El “ S_R ” se determina utilizando la ecuación 5:

$$S_R = \sqrt{S_r^2 + S_l^2} \quad (5)$$

Donde:

S_r^2 : Varianza bajo condiciones de repetibilidad.

S_l^2 : Varianza intermedia.

La varianza en condiciones de repetibilidad “ S_r^2 ” se determina utilizando la ecuación 6:

$$S_r^2 = \frac{T_5}{T_3 - p} \quad (6)$$

Entonces el “ S_r ” se determina utilizando la ecuación 7:

$$S_r = \sqrt{\frac{T_5}{T_3 - p}} \quad (7)$$

Donde:

T_3 y T_5 : Son factores de ponderación.

p : El número de analista.

Los factores de ponderación “ T_3 ” y “ T_5 ” se determinan utilizando la ecuación 8 y ecuación 9 respectivamente:

$$T_3 = \sum n_i \quad (8)$$

$$T_5 = \sum (n_i - 1) S_i^2 \quad (9)$$

Donde:

n_i : Número de mediciones realizadas por cada analista

S_i^2 : Varianza de los resultados de cada de analista.

La varianza intermedia “ S_l^2 ” se determina utilizando la ecuación 10:

$$S_l^2 = \left[\frac{T_2 T_3 - T_1^2}{T_3(p-1)} - S_r^2 \right] \left[\frac{T_3(p-1)}{T_3^2 - T_4} \right] \quad (10)$$

Entonces la desviación estándar intermedia “ S_l ” se determina utilizando la ecuación 11:

$$S_l = \sqrt{\left[\frac{T_2 T_3 - T_1^2}{T_3(p-1)} - S_r^2 \right] \left[\frac{T_3(p-1)}{T_3^2 - T_4} \right]} \quad (11)$$

Donde:

T_1 , T_2 , T_3 y T_4 : Son factores de ponderación.

S_r^2 : Varianza bajo condiciones de repetibilidad.

p : El número de analista.

Los factores de ponderación “ T_1 ”, “ T_2 ”, “ T_3 ” y “ T_4 ” se determinan utilizando la ecuación 12, ecuación 13, ecuación 14 y ecuación 15 respectivamente:

$$T_1 = \sum n_i \bar{Y}_i \quad (12)$$

$$T_2 = \sum n_i \bar{Y}_i^2 \quad (13)$$

$$T_3 = \sum n_i \quad (14)$$

$$T_4 = \sum n_i^2 \quad (15)$$

Donde

n_i : Número de mediciones realizadas por cada analista

\bar{Y}_i : Promedio de los resultados de cada analista.

3.3.4.3.1. Condiciones de repetibilidad. Condiciones en las que se obtienen resultados independientes, con el mismo método, sobre idénticas muestras, en el mismo laboratorio, por el mismo operador, y utilizando los mismos equipos de medición, durante un corto intervalo de tiempo [6].

3.3.4.3.2. Límite de repetibilidad del método. El límite de repetibilidad “ r ” permite analizar si hay diferencia entre duplicados de una muestra, identificadas bajo condiciones de repetibilidad [2]. El límite de repetibilidad “ r ” se determina utilizando la ecuación 16:

$$r = 2.8 \times S_r \quad (16)$$

Donde:

S_r : Desviación estándar bajo condiciones de repetibilidad.

3.3.4.3.3. Condiciones de reproducibilidad. Condiciones en las cuales los resultados se obtienen con el mismo método, sobre muestras idénticas, en laboratorios diferentes, con operadores distintos y utilizando equipos diferentes [6].

3.3.4.3.4. Límite de reproducibilidad del método. El límite de reproducibilidad “R” permite evaluar si la diferencia entre ensayos realizados en distintas condiciones, determinada bajo condiciones de reproducibilidad, es significante [2]. El límite de reproducibilidad “R” se determina utilizando la ecuación 17:

$$R = 2.8 \times S_R \quad (17)$$

Donde:

S_R : Desviación estándar bajo condiciones de reproducibilidad.

3.3.4.4. Selectividad del método. La selectividad evalúa la capacidad del método para determinar con precisión la concentración de un determinado analito dentro de una muestra, incluso en presencia de otras sustancias que puedan interferir, conocidas como interferentes. La selectividad se puede determinar añadiendo interferentes que podrían encontrarse en la muestra o mezclando diferentes tipos de muestra.

La evaluación práctica de la selectividad implica analizar las posibles interferencias más significativas basándose en la composición promedio de las muestras a analizar, las referencias disponibles y la experiencia previa del analista.

3.3.4.5. Robustez. Se refiere a la evaluación de la capacidad del método para mantener su respuesta constante frente a pequeñas variaciones introducidas en el procedimiento.

La robustez de un procedimiento analítico es una medida de su capacidad de no ser afectado por pequeñas, pero deliberadas variaciones en parámetros del método, y proporciona una indicación de su confiabilidad durante su normal uso [2].

3.3.4.6. Límite de detección instrumental “LDI”. El “LDI” representa la señal de ruido del instrumento. Para determinar el “LDI” se requiere realizar 10 mediciones del blanco reactivo [17].

El blanco de reactivo consta de agua desionizada y todos los reactivos que normalmente están en contacto con una muestra durante todo el proceso del ensayo. Como

el blanco reactivo no presenta el analito de interés, los valores obtenidos representan la señal de ruido del instrumento.

El “LDI” se determina utilizando la ecuación 18:

$$LDI = 3 \times S \quad (18)$$

Donde:

S: Desviación estándar

3.3.4.7. Límite de detección del método “LDM”. El “LDM” de un procedimiento analítico es la menor cantidad de un analito en una muestra la cual puede ser detectada pero no necesariamente cuantificada con un valor exacto [4]. La cantidad más reducida que puede ser medida con una confiabilidad estadística significativa.

Para determinar el “LDM” se tomó como referencia los criterios establecidos en el capítulo 1020 B del Standard Methods, el requisito 9.2.4 del EPA 200.7 y requisito 9.2.4 del EPA 200.8. A continuación se detalla criterios establecidos para determinar el “LDM”.

Primero se debe fortificar al blanco reactivo con una concentración que se encuentre entre 3 a 5 veces del valor del límite de detección instrumental “LDI” [17] [18] [19]. Se realiza la fortificación del blanco reactivo para poder diferenciar la respuesta del equipo con la señal de ruido del instrumento.

Luego se debe realizar 7 mediciones del blanco reactivo fortificado y ensayar durante un período de 3 días distintos. La finalidad de realizar el ensayo en 3 días distintos es para garantizar que la determinación del límite de detección sea lo más representativa de las mediciones de rutina en el laboratorio [20].

Finalmente, se procede a determinar el límite de detección del método utilizando la ecuación 19:

$$LDM = 3.14 \times S_{pooled} \quad (19)$$

Donde:

S_{pooled} : Desviación estándar combinada

La desviación estándar combinada “ S_{pooled} ”, es la raíz cuadrada del promedio ponderado de las desviaciones de la media del subconjunto de datos de cada analista al cuadrado, divididas por el número apropiado de grados de libertad [20]. La desviación estándar combinada se determina utilizando la ecuación 20:

$$S_{pooled} = \left[\frac{\sum_{i=1}^{N_1} (X_i - \bar{X}_1)^2 + \sum_{j=1}^{N_2} (X_j - \bar{X}_2)^2 + \sum_{k=1}^{N_3} (X_k - \bar{X}_3)^2 + \dots}{N_1 + N_2 + N_3 - N_t} \right]^{1/2} \quad (20)$$

Donde:

$\sum_{i=1}^{N_1} (X_i - \bar{X}_1)^2$: Sumatoria de cuadrados de la diferencia entre la medición y el promedio por analista

N_1, N_2, N_3 : Número de mediciones por analista.

N_t : Número de analistas.

La desviación estándar combinada, se calcula utilizando datos agrupados de varios analistas en lugar de un solo analista.

3.3.4.8. Límite de cuantificación del método “LCM”. Es la concentración mínima que puede determinarse con un nivel aceptable de exactitud y precisión [4]. Se determina mediante el ensayo de una muestra o material de referencia adecuado.

Para determinar el “LCM” se tomó como referencia el criterio de la guía de EURACHEM.

Primero se debe determinar la desviación estándar “ S'_0 ”. La desviación estándar “ S'_0 ” se determina utilizando la ecuación 21 [2]:

$$S'_0 = S_0 \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{n_b}} \quad (21)$$

Donde:

S_0 : Es la desviación estándar del límite de detección instrumental.

n : Es el número de réplicas de la lectura instrumental.

n_b : Es el número de blanco utilizados en el proceso de medición.

Luego se debe fortificar al blanco reactivo con una concentración que se encuentre entre 5 a 10 veces del valor de la desviación estándar " S'_0 ". Se realiza la fortificación del blanco reactivo para poder diferenciar la respuesta del equipo con la señal de ruido del instrumento.

Finalmente se debe demostrar que a la concentración seleccionada el valor es preciso y exacto.

3.3.4.9. Linealidad (Función de respuesta). La linealidad es la correlación entre la respuesta del instrumento a una determinada concentración del analito. La curva de calibración no precisa ser lineal para que el método sea eficiente. En situaciones que la linealidad no sea posible, se necesitará identificar un algoritmo apropiado.

En ese sentido se debe demostrar que existe correlación entre las variables de concentración y absorbancia (Respuesta del equipo). Con este fin, se empleará la prueba de correlación de Spearman

3.3.4.9.1. Prueba de correlación de Spearman. La correlación de Spearman analiza la asociación monótona entre dos variables. Las variables pueden ser continuas u ordinales. En caso la relación sea monótona, las variables tienden a cambiar simultáneamente, aunque no necesariamente de manera constante. La correlación de Spearman se calcula a partir de los rangos asignados a cada variable, en lugar de utilizar los datos originales sin procesar.

Se plantean las siguientes hipótesis para la prueba de correlación de Spearman:

H_0 : No existe correlación entre las variables X e Y.

H_A : Si existe correlación entre las variables X e Y.

Se empleará el programa estadístico MINITAB para aplicar la prueba de correlación de Spearman. El MINITAB determina el valor de "p" a un nivel de confianza. Se establece un nivel de confianza del 95 %, entonces el nivel de significancia " α " es igual a 5 %. Se establece el siguiente criterio de aceptación:

Si: El valor de $p > 0.05$ entonces se acepta la H_0 .

Si: El valor de $p \leq 0.05$, se acepta la H_A .

3.3.4.9.2. Incertidumbre de medición de los resultados. La incertidumbre de medición es el parámetro no negativo asociado al resultado de una medida, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían razonablemente ser atribuidos al mensurando [7].

Para estimar la incertidumbre de la medición se debe tener en cuenta lo siguiente:

- Alcance.
- Mensurando.
- Modelo matemático.
- Fuentes de incertidumbre.
- La incertidumbre estándar asociadas a cada efecto.
- La incertidumbre combinada.
- La incertidumbre expandida.

3.3.2.10.1. Alcance. El alcance para estimar la incertidumbre es el rango de trabajo establecido.

3.3.2.10.2. Mensurando. El mensurando se define como la magnitud que se desea medir [21]. Se debe comprender la magnitud que se pretende medir para poder establecer con precisión la incertidumbre.

3.3.2.10.3. Modelo matemático. El modelo matemático supone aproximaciones originadas por la representación de las relaciones entre las variables involucradas [22].

3.3.2.10.4. Fuentes de incertidumbre. Es importante identificar todas las posibles fuentes de incertidumbre según el método de ensayo, sin importar cuán relevantes sean individualmente.

El diagrama de árbol resulta sumamente práctico para poder identificar las fuentes de incertidumbre. Además, nos muestra sus interrelaciones y la influencia que cada una tiene sobre la incertidumbre del resultado. Asimismo, facilita evitar la duplicación en el conteo de

estas fuentes. Aunque la lista de fuentes de incertidumbre puede hacerse de otras formas por ejemplo por el diagrama de causa y efecto, conocido como Ishikawa [7].

Las fuentes de incertidumbre provienen de los diversos factores involucrados en la medición, por ejemplo:

- Los resultados de la calibración de los equipos de medición.
- La repetibilidad de las lecturas.
- La definición del propio mensurando.
- El modelo particular de la medición.

No es recomendable descartar alguna de las fuentes de incertidumbre por la suposición de que es poco significativa sin una cuantificación previa de su contribución, comparada con las demás, apoyada en mediciones [22].

3.3.2.10.5. Método de evaluación tipo A. Está basado en un análisis estadístico de una serie de mediciones repetidas bajo condiciones de repetibilidad, se estima con base en la dispersión de los resultados individuales cuantificándola mediante la desviación estándar [22].

La incertidumbre estándar (Tipo A) se determina mediante la ecuación 22:

$$u_{(x_i)} = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (22)$$

Donde:

S: desviación estándar bajo condiciones de repetibilidad

n: Número de mediciones independientes

3.3.2.10.6. Método de evaluación tipo B. Está basado en la información externa u obtenida por experiencia [22]. Las fuentes externas pueden ser:

- Norma de referencia o bibliografía.
- Datos o resultados de mediciones previas.
- Certificado de calibración.
- Manual del equipo.

La incertidumbre estándar (Tipo B) se determina mediante la ecuación la ecuación 23:

$$u_{(x_i)} = \pm \frac{A}{k} \quad (23)$$

Donde:

A: Es el valor que aparece como incertidumbre expandida en algunos documentos.

k: Es el factor de cobertura asociada a la distribución de la variable x_i

3.3.2.10.7. Distribución normal. Los resultados de mediciones repetidas, influenciados por variables aleatorias, suelen seguir aproximadamente una distribución normal. Del mismo modo, la incertidumbre que se menciona en el certificado de calibración suele referirse a una distribución normal. La incertidumbre estándar (Distribución normal) se determina mediante la ecuación 24:

$$u_{(x_i)} = \frac{U}{k} \quad (24)$$

Donde:

U: Es el valor de la incertidumbre expandida.

k: Es el factor de cobertura, $k = 2$ al 95 % de confianza

3.3.2.10.8. Distribución rectangular. En una distribución rectangular, todos los valores dentro de un intervalo dado tienen la misma probabilidad, lo que significa que la función de densidad de probabilidad es constante en ese intervalo. Por ejemplo, tenemos la resolución de un instrumento o las especificaciones técnicas sobre la tolerancia del instrumento. En caso se tenga información del límite superior e inferior del rango de variabilidad de la magnitud de entrada, se considera más conservador suponer una distribución rectangular. La incertidumbre estándar (Distribución rectangular) se determina utilizando la ecuación 25:

$$u_{(x_i)} = \frac{a_+ - a_-}{\sqrt{12}} \quad (25)$$

Donde:

a_+ : El límite superior

a_- : El límite inferior

3.3.2.10.9. Distribución triangular. Cuando además de conocer los límites superior e inferior, existe evidencia de que la probabilidad es más alta para los valores en el centro del intervalo y disminuye hacia los límites, puede ser más apropiado utilizar una distribución triangular para estimar la incertidumbre. La incertidumbre estándar (Distribución triangular) se determina utilizando la ecuación 26:

$$u_{(x_i)} = \frac{a_+ - a_-}{\sqrt{6}} \quad (26)$$

Donde:

a_+ : El límite superior

a_- : El límite inferior

3.3.2.10.10. Combinación. La incertidumbre estándar combinada “ u_i ” resulta de la combinación de las contribuciones de todas las fuentes. La incertidumbre combinada se determina utilizando la ecuación 27:

$$u_i = c_i \times u_{(x_i)} \quad (27)$$

Donde:

c_i : Coeficiente de sensibilidad

u_{x_i} : Incertidumbre estándar de la variable X_i

3.3.2.10.11. Determinación a partir de una relación funcional. Si el modelo matemático para el mensurando $Y = f(X_1, X_2, \dots, X_N)$ describe la influencia de la magnitud de entrada “ X_i ” suficientemente bien mediante una relación funcional, el coeficiente de sensibilidad “ c_i ” se calcula por la derivada parcial de f con respecto a “ X_i ” [22] utilizando la ecuación 28:

$$c_i = \left. \frac{\partial f(X_1, X_2, \dots, X_N)}{\partial X_i} \right|_{X_1=x_1 \dots X_N=x_N} \quad (28)$$

3.3.2.10.12. Otros métodos de determinación. Si la influencia de la magnitud de entrada “ X_i ” en el mensurando “ Y ” no está representada por una relación funcional, se

determina el coeficiente de sensibilidad “ c_i ” por una estimación del impacto de una variación de “ X_i ” en “ Y ” [22] según la ecuación 29:

$$c_i = \frac{\Delta Y}{\Delta X_i} \quad (29)$$

Esto es, manteniendo constantes las demás magnitudes de entrada, se determina el cambio de “ Y ” producido por un cambio en “ X_i ” por una medición o a partir de la información disponible (Como una gráfica o una tabla).

3.3.2.10.13. Propagación de la incertidumbre para magnitudes no correlacionadas. La incertidumbre combinada $u_c(y)$ se determina mediante la ecuación 30:

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N u_i^2(y) \quad (30)$$

Reemplazando la ecuación 27 y ecuación 29 en la ecuación 30 se tiene la ecuación 31:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N [c_i \times u(x_i)]^2} = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left[\frac{\partial f}{\partial X_i} \times u(x_i) \right]^2} \quad (31)$$

La ecuación 31 se conoce como la ley de propagación de incertidumbre.

3.3.5. Método normalizado

Un método normalizado es aquel método de ensayo desarrollado por un organismo de normalización u otras organizaciones reconocidas a nivel nacional o internacional y que son aceptados por el sector técnico involucrado [3]. A continuación, se detallan algunos organismos reconocidos:

- ISO: “International Organization for Standardization”.
- EPA: “Environmental Protection Agency”.
- ASTM: “American Society for Testing and Materials”.
- AOAC: “Association of Official Analytical Chemists International”.
- NIST: “National Institute of Standards and Technology”.
- ICH: “International Conference on Harmonization”.

- SM: “Standard Methods for the examination of water and wastewater”.

3.3.6. Método no normalizado

Un método no normalizado se refiere al método o procedimiento desarrollado internamente por el laboratorio o por organismos no reconocidos a nivel nacional o internacional. Son ejemplos de métodos no normalizados, los publicados o recopilados en revistas técnicas o textos; métodos de ensayos de fabricantes de bienes, tales como: Equipos, kits de ensayos, instrumentos portátiles; así como aquellos métodos de ensayo normalizados modificados, ampliados o aplicados a un alcance diferente al originalmente establecido en la norma [3].

3.3.7. Marcha analítica del método validado de determinación de plomo por volumetría

3.3.7.1. Definición. La muestra de concentrado polimetálico se digesta con ácido nítrico y ácido clorhídrico para disociar los elementos no unidos intersticialmente en redes de silicato. La sílice se pierde durante la volatilización de los vapores ácidos y no puede ser determinado por esta práctica [9]. A continuación, se procede a la sulfatación mediante ácido sulfúrico, generando humos blancos por calentamiento. Posteriormente, se disuelven las sales solubles con agua desionizada para realizar la filtración del sulfato de plomo.

La disolución del precipitado de sulfato de plomo se lleva a cabo mediante una solución de acetato de amonio y ácido acético, logrando así la separación del plomo en forma de acetato de plomo.

Por último, se realiza la titulación de la muestra con una solución de EDTA, empleando el anaranjado de xilenol como indicador hasta que se observe el viraje de violeta a amarillo champagne.

A continuación, se detalla la reacción principal:



3.3.7.2. Alcance. Determinar la cantidad de plomo en los concentrados polimetálicos que se encuentren en el rango de 10 % hasta 75 %.

3.3.7.3. Materiales y/o equipos. Para analizar la cantidad de plomo en concentrados polimetálicos, es necesario contar con los siguientes materiales:

- Agitador magnético.
- Balanza analítica.
- Espectrofotómetro de absorción atómica.
- Bureta de 50 ml.
- Espátula, pincel, frasco lavador.
- Lunas de reloj.
- Magneto y varilla magnética.
- Papel filtro Whatman # 42 o su equivalente.
- Pinza para vasos.
- Probeta de 50 ml.
- Dosificadores de ácidos.
- Fiola de 200 ml o 250 ml.
- Vasos de precipitación de forma baja de 400 ml.
- Lunas de reloj de 9 cm de diámetro.
- Embudos de 7.5 cm de diámetro.
- Porta embudos.
- Titulador (DOSIMAT plus 876).

3.3.7.4. Reactivos. Para determinar el contenido de plomo en concentrados polimetálicos se requieren de los siguientes reactivos:

- Agua desionizada tipo II debe ser usada en todo momento [10].
- Ácido nítrico (67 % - 70 % P.A.).
- Ácido sulfúrico (95 % - 100 % P.A.).
- Ácido clorhídrico (33 % - 38 % P.A.).

- Ácido acético glacial (98 % - 100 % P.A).
- Solución de EDTA (99 % - 101 % P.A) a 0.025 M: Disolver 9.2000 g ± 0.0004 g de EDTA en 1 litro de agua desionizada y homogenizar en una fiola de 1 litro.
- Indicador anaranjado de xilenol: Disolver 0.2000 g de anaranjado de xilenol en 50 ml de alcohol, y diluir a 100 ml con agua desionizada.
- Solución extractiva de plomo-acetato de amonio (98 % Q.P) al 40 % w/v: Disolver 400 g de acetato de amonio, luego adicionar 30 ml de ácido acético, y diluir a 1 litro con agua desionizada.
- Solución de ácido ascórbico (99,90 % P.A) al 8 %: Disolver 8 g de ácido ascórbico y diluir en 100 ml de agua desionizada.
- Plomo metálico: Pureza mínima 99.9 %
- Solución de ácido sulfúrico al 2 %: Tomar 2 ml de ácido sulfúrico concentrado y llevar a un volumen de 100 ml con agua desionizada.

3.3.7.5. Seguridad. Para la manipulación de los ácidos se necesita de los siguientes EPP (Equipos de protección personal): Respirador de media cara, cartuchos de vapores ácidos, guantes de nitrilo, lentes de seguridad, mandil y zapatos de seguridad. Además de cumplir con lo siguiente:

- Los ácidos sólo pueden ser manipulado bajo campana de extracción.
- Usar las pinzas para la manipulación de los vasos de precipitado en caliente.
- Para la lectura de las muestras en el área instrumental, se debe contar con guantes de nitrilo, lentes de seguridad y mandil.

3.3.7.6. Tratamiento preliminar de la muestra.

- La muestra debe homogenizarse con una espátula dentro del sobre de calidad y luego se divide en partes iguales. Una porción vuelve al sobre original, mientras que la otra

se trasvasa a una bandeja metálica que contiene papel Kraft para su secado preventivo en la estufa.

- La temperatura para secar las muestras es de $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ por un tiempo de 2 horas.
- La muestra debe presentar una granulometría como mínimo del tamiz ASTM E11 malla 120 al 95% pasante [11].
- Muestra codificada y debidamente cerrada.

3.3.7.7. Marcha analítica.

3.3.8.7.1. Proceso de pesado y digestión de la muestra

- i. Pesar $0.2500\text{ g} \pm 0.0004\text{ g}$ de muestra y transferir a un vaso de 400 ml.
- ii. Agregar 15 ml de ácido nítrico concentrado, tapar el vaso con la luna de reloj y colocar en la plancha de calentamiento hasta la eliminación de vapores nitrosos.
- iii. Agregar 10 ml de ácido clorhídrico concentrado, colocar nuevamente en la plancha de calentamiento hasta que la solución se torne de un color amarillo pardo luego se procede a retirar de la plancha de calentamiento y enfriar.
- iv. Agregar 5 ml de ácido sulfúrico concentrado y colocar en la plancha de calentamiento, se va a visualizar la presencia de vapores blancos, seguir calentando hasta la eliminación de los vapores blancos. Retirar de la plancha de calentamiento y agregar entre 5 a 10 gotas de ácido nítrico concentrado y colocar en la plancha de calentamiento hasta pastosidad.

Nota: La temperatura de la plancha de calentamiento es de $280^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$ en todo momento.

- v. Enfriar, lavar la luna de reloj y paredes del vaso con agua desionizada, luego añadir agua desionizada hasta 75 ml y hervir aproximadamente entre 8 a 10 minutos.
- vi. Retirar de la plancha de calentamiento y dejar reposar al menos 1 hora, con la finalidad que las partículas de plomo se aglomeren.

vii. Filtrar en papel de filtro Whatman # 42 o su equivalente, lavar el precipitado con solución de ácido sulfúrico al 2 % de 3 a 4 veces. Luego lavar 10 veces el papel de filtro con agua desionizada para retirar el ácido del papel filtro. El lavado del papel filtro se realiza de la siguiente manera:

- Se lava el papel filtro 5 veces por el contorno.
- Luego girar el embudo 180° y volver a lavar 5 veces por el contorno del papel filtro.
- El volumen de agua utilizado para lavar el papel filtro es de 100 ml aproximadamente.

viii. Luego de lavar el papel filtro con agua desionizada, se tiene lo siguiente: El vaso original donde se realizó el proceso de pesado hasta la digestión al que llamaremos vaso A, el vaso que recolecta la solución filtrada, al que llamaremos vaso B, y el precipitado que se encuentra en el papel filtro.

ix. A la solución filtrada, presente en el vaso B adicionar 10 ml de ácido clorhídrico concentrado y trasvasar a una fiola de 200 ml, aforar y enviar para su lectura por absorción atómica como residual de plomo “ R_{Pb} ”.

x. En el vaso A se va a adicionar entre 35 ml a 40 ml de solución extractiva de plomo. Luego el precipitado regresa al vaso original, con la ayuda de una piseta. Finalmente, se troza el papel de filtro y se coloca en el vaso A. La finalidad de trozar el papel filtro es para evitar posibles pérdidas del analito de plomo que se pueda quedar adherido en el papel filtro.

xi. El vaso A que contiene el precipitado, la solución extractiva y el papel filtro trozado se coloca en la plancha caliente, hasta la disolución del precipitado de plomo. Luego se adiciona agua desionizada caliente hasta un volumen de 150 ml aproximadamente.

xii. Antes de titular añadir agua fría lavando las paredes del vaso hasta un volumen de 200 ml aproximadamente.

xiii. Adicionar 5 gotas de anaranjado de xilenol, luego realizar la titulación con la solución de EDTA, casi al término de la titulación adicionar 2 o 3 gotas de ácido ascórbico, si la

muestra es de alto contenido de plata adicionar 1 gota de ácido ascórbico. El viraje es de grosella a amarillo champán.

xiv. A la solución remanente de la titulación por plomo se adiciona 10 ml de ácido clorhídrico concentrado y se lleva a volumen de 300 ml. Se trasvaza a tubos de 10 ml o 25 ml y se envía para su lectura de bismuto “R_{Bi}” por absorción atómica.

3.3.8.7.2. Proceso de estandarización de la solución de EDTA 0.025 M.

- i. Pesar 0.1500 g ± 0.0004 g de plomo metálico y transferir a un vaso de 400 ml, pesar 4 veces.
- ii. Adicionar 15 ml de agua desionizada y 5 ml de ácido nítrico concentrado cubrir con la luna de reloj, mezclar y colocar la plancha de calentamiento hasta la aparición de un precipitado blanco, retirar y dejar enfriar.
- iii. Agregar 5 ml de ácido sulfúrico concentrado y colocar en la plancha de calentamiento, se va a visualizar la presencia de vapores blancos, luego de evaporar los vapores blancos retirar bajar de la plancha y agregar entre 5 a 10 gotas de ácido nítrico concentrado y colocar en la plancha de calentamiento y continuar hasta pastosidad.
Nota: La temperatura de la plancha de calentamiento es de 280 °C ± 20 °C en todo momento.
- iv. Luego proceder de la misma manera que el paso v al xiii del ítem 3.3.8.7.1.

3.3.7.8. Expresión de resultados. Para determinar el contenido de plomo total, en porcentaje (%) en masa, se obtendrá mediante la suma del porcentaje de plomo determinado por el método volumétrico más el plomo residual menos el residual de bismuto (El residual de plomo y bismuto se determinan por el método instrumental de absorción atómica).

A continuación, detallamos los métodos utilizados para determinar el contenido de plomo total en concentrados polimetálicos:

3.3.8.8.1. Método volumétrico. Conocido como método de valoración, este método cuantitativo se fundamenta en la medición de la cantidad de un reactivo de concentración

conocida que es utilizada por un analito en el transcurso de una reacción química o electroquímica. Las valoraciones volumétricas involucran la medición del volumen de una solución de concentración conocida que es necesario para reaccionar completamente con el analito [12].

Un reactivo de concentración conocida, denominado solución estándar o titulante estándar, se emplea para realizar una valoración volumétrica. El método implica la adición gradual de la solución estándar (Que se encuentra en la bureta), hacia una solución que contiene el analito, hasta alcanzar el punto de equivalencia (Punto teórico en que la cantidad de titulante y analito presente en la muestra son químicamente equivalentes).

Por lo general, se introducen indicadores en la solución del analito para generar cambios físicos notorios que revelan el punto final, ocurriendo al llegar o aproximarse al punto de equivalencia.

Los cambios típicos en los indicadores incluyen la aparición o desaparición de un color, cambios de color, y la aparición o desaparición de turbidez [12]. Por ejemplo, para la valoración del plomo en concentrados polimetálicos se utiliza el indicador anaranjado de xilenol y el cambio es de color de grosella a amarillo champagne

La solución estándar que se va a utilizar para determinar el contenido de plomo en concentrados polimetálicos es el EDTA. Para estandarizar la solución EDTA, se tomará el plomo metálico como muestra y se titula con la solución de EDTA. A la estandarización también se le conoce como el factor de valoración “F”. Entonces para determinar el factor de valoración del EDTA se utilizará ecuación 32:

$$F = \frac{(W_1 + W_2 + W_3 + W_4) / 4}{(v_{g1} + v_{g2} + v_{g3} + v_{g4}) / 4} \quad (32)$$

Donde:

W : Peso neto del metálico, g

v_g : Volumen de gasto del titulante para el metálico, ml

Finalmente, para determinar el plomo por el método volumétrico en la muestra de concentrado polimetálico se utilizará la ecuación 33:

$$\% Pb_v = \frac{100 \times V_g \times F}{m} \quad (33)$$

Donde:

$\% Pb_v$: % Plomo volumétrico, % en masa

V_g : Volumen de gasto del titulante EDTA, ml

F : Factor de valoración del EDTA, g/ml

m : masa del concentrado polimetálico, g

3.3.8.8.2. Método instrumental de absorción atómica. Denominado también como el procedimiento de espectrofotometría de absorción atómica "AAS", este método cuantifica la cantidad de radiación que absorben los átomos en su estado fundamental, los cuales se generan en una flama.

El proceso inicia cuando el capilar aspirar la muestra que se encuentra en solución y lo lleva a la flama, lo que conlleva a la vaporización atómica del elemento presente. De este modo, la flama contiene átomos del elemento en su estado fundamental (En su mayoría) y algunos átomos que se excitan térmicamente debido a la temperatura de la flama. Los átomos en estado fundamental absorben la radiación a una determinada longitud de onda. Las longitudes de onda de la radiación emitida por la fuente son las mismas que absorben los átomos en la flama [13].

La absorbancia, la longitud del cabezal (Trayectoria de la flama) y la concentración de vapor atómico, son directamente proporcionales. Al mantener constante la longitud del cabezal, la concentración del vapor atómico será directamente proporcional a la concentración del analito en la solución aspirada.

El procedimiento se puede utilizar para preparar una curva de calibración en función de la absorbancia [13].

Entonces, el porcentaje de plomo residual en la muestra se determina mediante la ecuación 34:

$$\%Pb_r = \frac{Le_{Pb_r} \times v}{10000 \times m} \quad (34)$$

Donde

$\%Pb_r$: % Plomo residual determinado por absorción atómica, % en masa

Le_{Pb_r} : Lectura instrumental del plomo residual en el concentrado, mg/L

v : Volumen, ml

m : Masa del concentrado polimetálico, g

De manera similar, para determinar el porcentaje del residual de bismuto en la muestra, se utilizará la ecuación 35:

$$\%R_{Bi} = \frac{0.9915 \times Le_{Bi} \times v}{10000 \times m} \quad (35)$$

Donde

$\%R_{Bi}$: % Residual de Bismuto determinado por absorción atómica equivalente al % Plomo, % en masa

Le_{Bi} : Lectura instrumental para el bismuto en el concentrado, mg/L

v : Volumen, ml

m : Masa del concentrado polimetálico, g

Finalmente, para determinar el plomo total se debe sumar la ecuación 33 más la ecuación 34 y restar la ecuación 35. Por lo tanto, el plomo total se determina mediante la ecuación 36:

$$\%Pb_T = \%Pb_v + \%Pb_r - \%R_{Bi} \quad (36)$$

Donde:

$\%Pb_T$: % Plomo total, % masa

$\%Pb_v$: % Plomo determinado por volumetría, % en masa

$\%Pb_r$: % Plomo residual determinado por absorción atómica, % en masa

$\%R_{Bi}$: % Residual de bismuto determinado por absorción atómica, equivalente al % Plomo, % en masa

3.4. Propuesta y contribuciones de su formación profesional

3.4.1. Objetivos y justificación del uso de las técnicas propuestas

3.4.1.1. Objetivos. A continuación, se detallan los objetivos:

- Demostrar todas las características de desempeño para el método validado.
- Demostrar la competencia técnica en la ejecución de los ensayos mediante la participación en los ensayos de aptitud.
- Asegurar la validez de los resultados reportados.

3.4.1.2. Justificación. En la presente validación, el plomo total se determina mediante la combinación de dos técnicas, la volumétrica y la absorción atómica. Esto se debe a lo siguiente:

- i. Al momento de lavar el precipitado contenido en el papel filtro con agua desionizada (Ver actividad vii del ítem 3.3.8.7.1), una pequeña parte del precipitado pasa a través del papel filtro. Entonces para evitar pérdidas en la concentración de plomo por el filtrado se le suma el porcentaje de plomo residual.
- ii. Para el caso del bismuto al momento de lavar el precipitado contenido en el papel filtro con ácido sulfúricos (Ver actividad vii del ítem 3.3.8.7.1), no se logra eliminar todo el contenido de bismuto. El residuo de bismuto que permanece con el precipitado de plomo también reacciona con la solución estándar de EDTA. Entonces para evitar un aumento en la concentración de plomo por el bismuto se le resta el porcentaje de bismuto.

Al realizar la presente validación, se busca estandarizar el método para que cualquier analista pueda reproducir su ejecución y así minimizar la ocurrencia de variaciones accidentales.

3.4.2. Cálculo y determinaciones de indicadores de gestión para evaluar y monitorear la propuesta

El indicador de gestión para evaluar y monitorear la propuesta se detalla a continuación:

$$\text{Indicador} = \frac{\text{Cantidad de ensayos con el Z-Score menor a 1.5}}{\text{Cantidad total de ensayos que se participo}} \times 100 \%$$

La meta del indicador 1 se detalla a continuación:

$$\text{Meta} = \text{Indicador} \geq 75 \%$$

Los resultados se detallan en la table 3:

Tabla 3

Resultados del indicador

Identificación del Ensayo de Aptitud / Round Robin Test	Año	Cantidad total de ensayos que se participo	Cantidad de ensayos con el Z-Score ≤ 1.5	Cantidad de ensayos con el 1.5 < Z-Score ≤ 2.0	Indicador (%)
Round Robin Test (ALPAYANA)	2021	17	16	1	94 %
2022 QAP-EA-02 Pb	2022	3	3	-	100 %
Round Robin Test (PAS)	2023	4	4	-	100 %
Round Robin Test (VOLCAN)	2024	32	26	6	81

Nota. Tomado de F-SGC-003: Planificación para lograr los objetivos de validad, COTECNA, s.f.

De la tabla 3 se observa que todos los indicadores superaron la meta del 75 %. Lo que significa que el laboratorio al validar sus métodos y trabajar bajo un sistema de gestión demuestra su competencia y operación coherente en la ejecución de sus ensayos.

3.4.3. Análisis e interpretación de resultados y aportes técnicos de la propuesta de solución

3.4.3.1. Rango de trabajo. En la presente validación se estableció el rango de trabajo teórico sería de 10 % a 75 %. Una vez establecido el rango de trabajo teórico se debe

demostrar de manera experimental y estadísticamente que los resultados son precisos y exactos. Se escogieron cuatro niveles para demostrar la precisión y exactitud del rango de trabajo propuesto.

En la tabla 4, se especifica el material utilizado en cada nivel de concentración.

Tabla 4

Material y concentración teórica (Por nivel)

Nivel	Concentración teórica (% Pb)	Observaciones
Nivel 1	9.68	Se preparó una mezcla (Blend) de concentrado de Pb/Zn [MRC-CZn-4 + MRI-CPb-002 (Sobre 16)].
Nivel 2	30.84	Se preparó una mezcla (Blend) de concentrado polimetálico [MRC-GBM-319-14 + MRI-CPb-002 (Sobre 24)].
Nivel 3	60.94	Se utilizó el material de referencia interno de concentrado de Pb [MRI-CPb-002 (Sobre 31)].
Nivel 4	75.38	Se utilizó la muestra de concentrado de Pb de código 22-08310, IT221464 (La muestra corresponde a un ensayo de aptitud) y se le adicionó plomo metálico como patrón primario.

Nota. Tomado de F-LAB-013: Precisión y veracidad del método, COTECNA, s.f.

Se realizaron los ensayos por cada nivel, en días distintos y diferentes analistas. Los resultados se detallan en la tabla 5.

Tabla 5

Valores experimentales (Por nivel)

Analista	Día	Resultados de Pb (%)			
		Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4
Analista 1	Día 1	9.71	30.79	60.93	75.35
		9.68	30.87	61.08	75.15
		9.74	30.84	61.07	75.30
		9.81	30.90	60.98	75.40
	Día 2	9.81	30.84	61.05	75.16
		9.62	30.94	60.80	75.39
Analista 2		9.64	30.88	60.95	75.58

Analista	Día	Resultados de Pb (%)			
		Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4
Analista 2	Día 1	9.70	30.76	60.95	75.37
		9.78	30.99	60.82	75.38
	Día 2	9.71	31.01	61.09	75.41

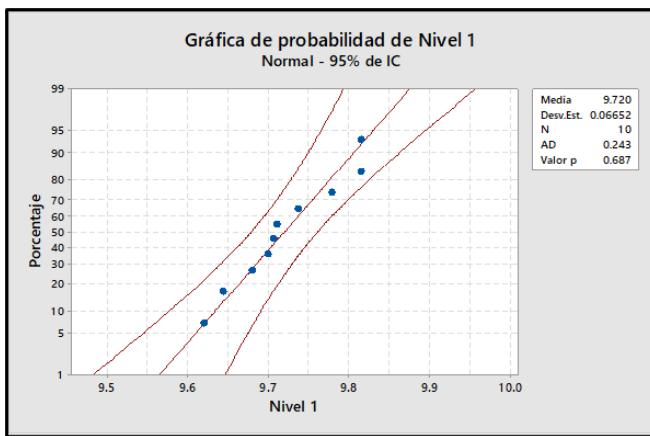
Nota. Tomado de F-LAB-013: Precisión y veracidad del método, COTECNA, s.f.

A continuación, se detalla la evaluación de la normalidad:

3.4.3.1.1. Prueba de Anderson-Darling para el nivel 1. Se toman los 10 valores experimentales que corresponden al nivel 1, detallados en tabla 5, y se cargan en el programa MINITAB para evaluar la normalidad utilizando el estadístico de Anderson-Darling. El resultado de la prueba de Anderson-Darling se detalla en la figura 4.

Figura 4

Gráfica de probabilidad (Nivel 1)



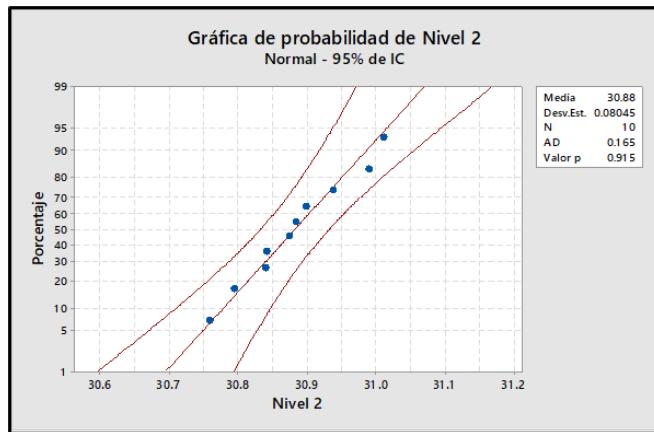
Nota. Tomado de F-LAB-013: Precisión y veracidad del método, COTECNA, s.f.

De la figura 4 se observa que el valor de "p" es 0.687. Como el "p" obtenido es mayor que 0.05 entonces el conjunto de datos correspondientes al nivel 1 muestran una tendencia hacia la distribución normal. Por consiguiente, se utilizarán pruebas estadísticas paramétricas.

3.4.3.1.2. Prueba de Anderson-Darling para el nivel 2. Se toman los 10 valores experimentales que corresponden al nivel 2, detallados en tabla 5, y se cargan en el programa MINITAB para evaluar la normalidad con el estadístico de Anderson-Darling. El resultado de la prueba de Anderson-Darling se detalla en la figura 5.

Figura 5

Gráfica de probabilidad (Nivel 2)



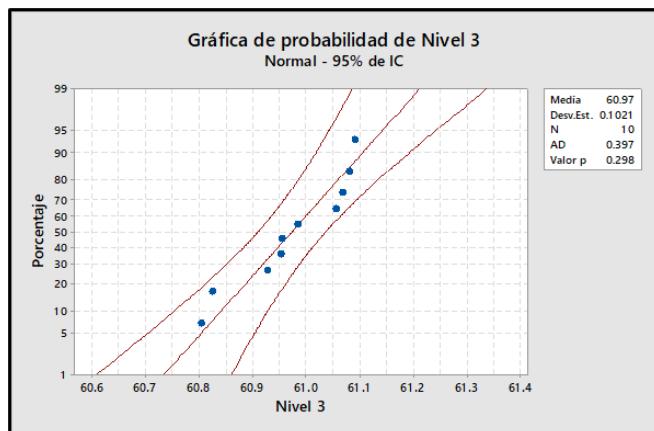
Nota. Tomado de F-LAB-013: Precisión y veracidad del método, COTECNA, s.f.

De la figura 5 se observa que el valor de "p" es 0.915. Como el "p" obtenido es mayor que 0.05 entonces el conjunto de datos correspondientes al nivel 2 muestran una tendencia hacia la distribución normal. Por consiguiente, se utilizarán pruebas estadísticas paramétricas.

3.4.3.1.3. Prueba de Anderson-Darling para el nivel 3. Se toman los 10 valores experimentales que corresponden al nivel 3, detallados en tabla 5, y se cargan en el programa MINITAB para evaluar la normalidad utilizando el estadístico de Anderson-Darling. El resultado de la prueba de Anderson-Darling se detalla en la figura 6.

Figura 6

Gráfica de probabilidad (Nivel 3)



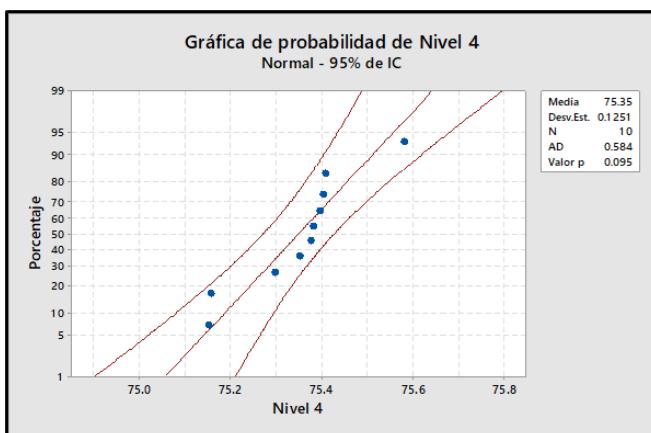
Nota. Tomado de F-LAB-013: Precisión y veracidad del método, COTECNA, s.f.

De la figura 6 se observa que el valor de "p" es 0.298. Como el "p" obtenido es mayor que 0.05 entonces el conjunto de datos correspondientes al nivel 3 muestran una tendencia hacia la distribución normal. Por consiguiente, se utilizarán pruebas estadísticas paramétricas.

3.4.3.1.4. Prueba de Anderson-Darling para el nivel 4. Se toman los 10 valores experimentales que corresponden al nivel 4, detallados en tabla 5, y se cargan en el programa MINITAB para evaluar la normalidad utilizando el estadístico de Anderson-Darling. El resultado de la prueba de Anderson-Darling se detalla en la figura 7.

Figura 7

Gráfica de probabilidad (Nivel 4)



Nota. Tomado de F-LAB-013: Precisión y veracidad del método, COTECNA, s.f.

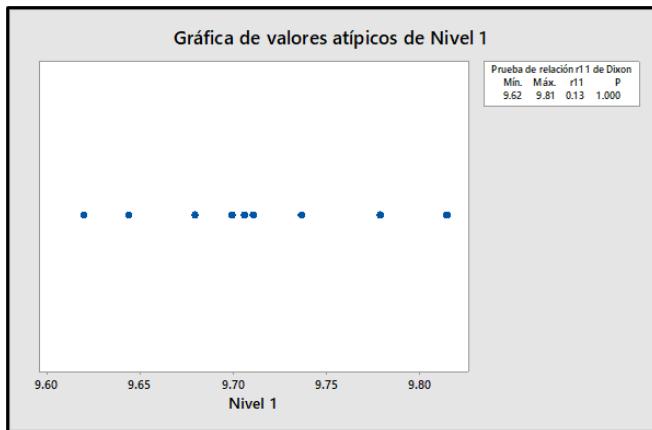
De la figura 7 se observa que el valor de "p" es 0.095. Como el "p" obtenido es mayor que 0.05 entonces el conjunto de datos correspondientes al nivel 4 muestran una tendencia hacia la distribución normal. Por consiguiente, se utilizarán pruebas estadísticas paramétricas.

Habiendo demostrado que el conjunto de datos de cada nivel tiende a seguir una distribución normal, se procede a evaluar los puntos atípicos por cada nivel.

3.4.3.1.5. Prueba Q de Dixon r11 para el nivel 1. Se toman los 10 valores experimentales que corresponden al nivel 1, detallados en tabla 4, y se cargan en el programa MINITAB para evaluar si en el conjunto de datos existen valores atípicos. El resultado de la prueba Q de Dixon r11 en el MINITAB, se detalla en la figura 8.

Figura 8

Gráfica de valores atípicos (Nivel 1)



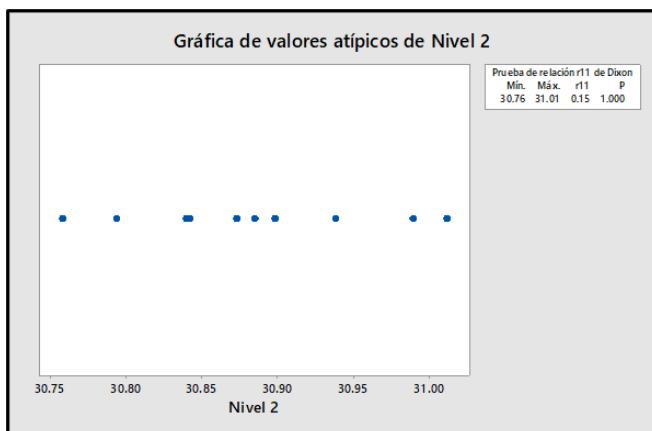
Nota. Tomado de F-LAB-013: Precisión y veracidad del método, COTECNA, s.f.

Al realizar la prueba Q de Dixon r11, para los datos correspondientes al nivel 1, se tiene que el valor de "p" es 1.000. Dado que el valor "p" obtenido es superior a 0.05, no se identifican valores atípicos con un nivel de confianza del 95 %.

3.4.3.1.6. Prueba Q de Dixon r11 para el nivel 2. Se toman los 10 valores experimentales que corresponden al nivel 2, detallados en tabla 5, y se cargan en el programa MINITAB para evaluar si en el conjunto de datos existen valores atípicos. El resultado de la prueba Q de Dixon r11 en el MINITAB, se detalla en la figura 9.

Figura 9

Gráfica de valores atípicos (Nivel 2)



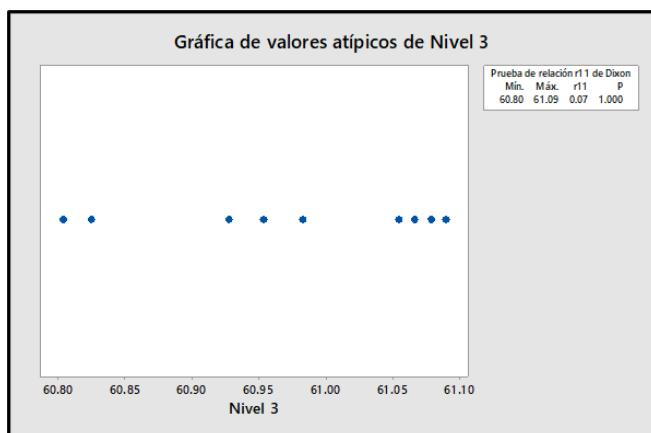
Nota. Tomado de F-LAB-013: Precisión y veracidad del método, COTECNA, s.f.

Al realizar la prueba Q de Dixon r11, para los datos correspondientes al nivel 2, se tiene que el valor de "p" es 1.000. Dado que el valor "p" obtenido es superior a 0.05, no se identifican valores atípicos con un nivel de confianza del 95 %.

3.4.3.1.7. Prueba Q de Dixon r11 para el nivel 3. Se toman los 10 valores experimentales que corresponden al nivel 3, detallados en tabla 5, y se cargan en el programa MINITAB para evaluar si en el conjunto de datos existen valores atípicos. El resultado de la prueba Q de Dixon r11 en el MINITAB se detalla en la figura 10.

Figura 10

Gráfica de valores atípicos (Nivel 3)



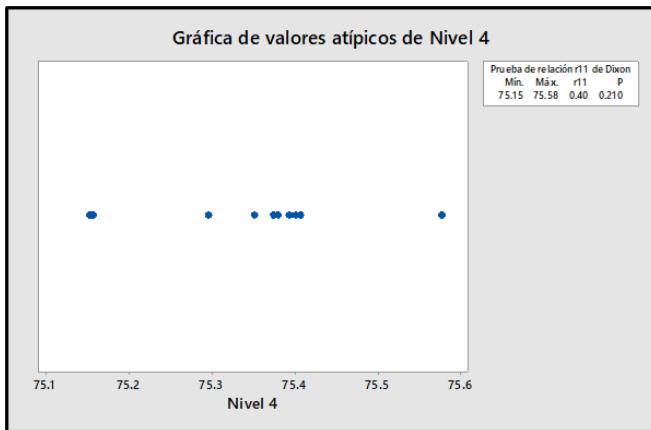
Nota. Tomado de F-LAB-013: Precisión y veracidad del método, COTECNA, s.f.

Al realizar la prueba Q de Dixon r11, para los datos correspondientes al nivel 3, se tiene que el valor de "p" es 1.000. Dado que el valor "p" obtenido es superior a 0.05, no se identifican valores atípicos con un nivel de confianza del 95 %.

3.4.3.1.8. Prueba Q de Dixon r11 para el nivel 4. Se toman los 10 valores experimentales que corresponden al nivel 4, detallados en tabla 5, y se cargan en el programa MINITAB para evaluar si en el conjunto de datos existen valores atípicos. El resultado de la prueba Q de Dixon r11 en el MINITAB se detalla en la figura 11.

Figura 11

Gráfica de valores atípicos (Nivel 4)



Nota. Tomado de F-LAB-013: Precisión y veracidad del método, COTECNA, s.f.

Al realizar la prueba Q de Dixon r11, para los datos correspondientes al nivel 4, se tiene que el valor de "p" es 0.210. Dado que el valor "p" obtenido es superior a 0.05, no se identifican valores atípicos con un nivel de confianza del 95 %.

Habiendo demostrado que en el conjunto de datos de cada nivel no se tiene presencia de puntos atípicos, se procede a evaluar la precisión y veracidad del método por cada nivel.

3.4.3.2. Evaluación de la precisión del método. En la presente validación se escogieron 4 niveles de concentración, ver tabla 4, los ensayos por cada nivel lo realizaron 2 analistas, cada analista realizó 5 mediciones por nivel y en diferentes días.

Se toman los valores experimentales detallados en la tabla 5 y se cargan en el programa EXCEL. Luego se procede a determinar por cada analista el número de datos " n_i ", varianza " S_i^2 " y promedio " Y_i ", con la finalidad de poder obtener después los factores de ponderación. Los resultados se presentan en la tabla 6.

Tabla 6

Resultados de " n_i ", " S_i^2 " y " Y_i " (Por nivel)

Analista	Día	Ítem	Resultados por nivel			
			Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4
Analista 1	Día 1	n_i	5	5	5	5
		$n_i - 1$	4	4	4	4

Analista	Día	Ítem	Resultados por nivel			
			Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4
Analista 1	Día 1	S_i^2	0.00385	0.00155	0.00418	0.01282
		Y_i	9.75	30.85	61.02	75.27
Analista 2	Día 2	n_i	5	5	5	5
		$n_i - 1$	4	4	4	4
		S_i^2	0.00387	0.01021	0.01335	0.00729
		Y_i	9.69	30.92	60.92	75.43

Nota. Tomado de F-LAB-013: Precisión y veracidad del método, COTECNA, s.f.

Teniendo los resultados del número de datos “ n_i ”, varianza “ S_i^2 ” y promedio “ Y_i ” por cada nivel, se procede a calcular los factores de ponderación “ T_1 ”, “ T_2 ”, “ T_3 ”, “ T_4 ” y “ T_5 ”. Para ello se toman los valores obtenidos en la tabla 6 y se cargan en el programa EXCEL. Los resultados se presentan en la tabla 7.

Tabla 7

Resultados de “ T_1 ”, “ T_2 ”, “ T_3 ”, “ T_4 ”, “ T_5 ” y “ p ”

Variable	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4
T_1	97.20	308.83	609.73	753.49
T_2	944.86	9537.59	37177.69	56774.67
T_3	10	10	10	10
T_4	50	50	50	50
T_5	0.0309	0.0470	0.0701	0.0804
p	2	2	2	2

Nota. Tomado de F-LAB-013: Precisión y veracidad del método, COTECNA, s.f.

Teniendo los resultados de los factores de ponderación “ T_1 ”, “ T_2 ”, “ T_3 ”, “ T_4 ” y “ T_5 ” por cada nivel, se procede a calcular las varianzas de repetibilidad, intermedia y reproducibilidad. Para ello se toman los valores obtenidos en la tabla 7 y se cargan en el programa EXCEL. Los resultados se presentan en la tabla 8.

Tabla 8

Resultados de “ S_r^2 ”, “ S_l^2 ” y “ S_R^2 ” (Por nivel)

Variable	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4
S_r^2	0.00386	0.0059	0.0088	0.0101
S_l^2	0.00101	0.00107	0.00297	0.01007

Variable	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4
S_R^2	0.0049	0.0069	0.0117	0.0201

Nota. Tomado de F-LAB-013: Precisión y veracidad del método, COTECNA, s.f.

Teniendo los resultados de las varianzas de repetibilidad, intermedia y reproducibilidad se procede a calcular la desviación en las dos condiciones (Repetibilidad y reproducibilidad). Para ello se cargan los valores obtenidos en la tabla 8 y se cargan en el programa EXCEL. Los valores se detallan en la tabla 9.

Tabla 9

Resultados de “Sr” y “SR” (Por nivel)

Niveles	S _r	S _R
Nivel 1	0.062	0.070
Nivel 2	0.077	0.083
Nivel 3	0.094	0.108
Nivel 4	0.100	0.142

Nota. Tomado de F-LAB-013: Precisión y veracidad del método, COTECNA, s.f.

Para demostrar la precisión del método se debe comparar el “%RSD” bajo condiciones de repetibilidad y reproducibilidad con el porcentaje de la desviación estándar relativa de Horwitz “%RSD_{Horwitz}” en las mismas condiciones de repetibilidad y reproducibilidad.

El “%RSD” de Horwitz ha sido propuesto como un valor de referencia para evaluar la precisión del método de ensayo.

El porcentaje de la desviación estándar relativa de Horwitz bajo condiciones de reproducibilidad “%RSD_{R(Horwitz)}” [15], se determina utilizando la ecuación 37:

$$\%RSD_{R(Horwitz)} = 2^{1-0.5\log C} \quad (37)$$

Donde:

C: Concentración del analito expresado en valores adimensionales de masa.

El porcentaje de la desviación estándar relativa de Horwitz bajo condiciones de repetibilidad “%RSD_{r(Horwitz)}” [15], se determina utilizando la ecuación 38:

$$\%RSD_{r(Horwitz)} = 0.67 \times \%RSD_{R(Horwitz)} \quad (38)$$

Donde:

$\%RSD_{R(Horwitz)}$: Porcentaje de desviación estándar relativa de Horwitz.

Los valores calculados en la ecuación 37 y ecuación 38, se consideran límites razonables de variabilidad que facilitan la comparación y evaluación de la precisión intralaboratorio de cualquier método de ensayo, según la concentración del analito.

El criterio de aceptación para demostrar la precisión del método bajo condiciones de repetibilidad se detalla a continuación:

Si: $\%RSD_r \leq \%RSD_{r(Horwitz)}$ entonces el método es preciso bajo las condiciones de repetibilidad.

Si: $\%RSD_r > \%RSD_{r(Horwitz)}$ entonces el método no es preciso bajo las condiciones de repetibilidad.

Los valores de “ S_r ” detallados en la tabla 8 (Por nivel), se cargan en el programa EXCEL. En el programa Excel se encuentra formulado la ecuación 3 para determinar el “ $\%RSD_r$ ” y la ecuación 22 para determinar el “ $\%RSD_{r(Horwitz)}$ ”. Los resultados se detallan en la tabla 10.

Tabla 10

Resultados del “ $\%RSD_r$ ” y “ $\%RSD_{r(Horwitz)}$ ” (Por nivel)

Parámetro	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4
	(% Pb)	(% Pb)	(% Pb)	(% Pb)
$\%RSD_r$	0.639	0.248	0.154	0.133
$\%RSD_{r(Horwitz)}$	1.904	1.600	1.444	1.398

Nota. Tomado de F-LAB-013: Precisión y veracidad del método, COTECNA, s.f.

De la tabla 10 se puede apreciar que el “ $\%RSD_r$ ” por cada nivel (0.639 %, 0.248 %, 0.154 % y 0.133 %) es menor que el “ $\%RSD_{r(Horwitz)}$ ” (1.904 %, 1.600 %, 1.444 % y 1.398 %). Por lo que se demuestra que en cada nivel los datos son precisos bajo las condiciones de repetibilidad ya que cumple con el criterio establecido.

El criterio de aceptación para demostrar la precisión del método bajo condiciones de reproducibilidad se detalla a continuación:

Si: $\%RSD_R \leq \%RSD_{R\text{ (Horwitz)}}$ entonces el método es preciso bajo las condiciones de reproducibilidad.

Si: $\%RSD_R > \%RSD_{R\text{ (Horwitz)}}$ entonces el método no es preciso bajo las condiciones de reproducibilidad.

Los valores de “ S_R ”, detallados en la tabla 9, se cargan en el programa EXCEL. En el programa Excel se encuentra formulado la ecuación 4 y ecuación 21 para determinar el “ $\%RSD_r$ ” y el “ $\%RSD_{R\text{ (Horwitz)}}$ ” respectivamente. Los resultados se detallan en la tabla 11.

Tabla 11

Resultados del “ $\%RSD_R$ ” y “ $\%RSD_{R\text{ (Horwitz)}}$ ” (Por nivel)

Parámetro	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4
	(% Pb)	(% Pb)	(% Pb)	(% Pb)
$\%RSD_R$	0.718	0.270	0.178	0.188
$\%RSD_{R\text{ (Horwitz)}}$	2.842	2.387	2.155	2.087

Nota. Tomado de F-LAB-013: Precisión y veracidad del método, COTECNA, s.f.

De la tabla 11 se puede apreciar que el “ $\%RSD_R$ ” por cada nivel (0.718 %, 0.270 %, 0.178 % y 0.188 %) es menor que el “ $\%RSD_{R\text{ (Horwitz)}}$ ” (2.842 %, 2.387 %, 2.155 % y 2.087 %). Por lo que se demuestra que en cada nivel los datos son precisos bajo las condiciones de reproducibilidad ya que cumplen con el criterio establecido.

Finalmente, para determinar el límite de repetibilidad “ r ”, se va a considerar el promedio de “ S_r ” [14]. De manera similar para determinar el límite de reproducibilidad “ R ”, se va a considerar el promedio de “ S_R ” [11]. Para ello se cargan en el programa EXCEL los valores obtenidos en la tabla 9, en el programa EXCEL se encuentra formulado la ecuación 16 para determinar el “ r ” y la ecuación 17 para determinar el “ R ”. Los resultados, se detallan en la tabla 12.

Tabla 12

Resultados del “r” y “R”

El límite de repetibilidad, “r”	0.23
El límite de reproducibilidad, “R”	0.28

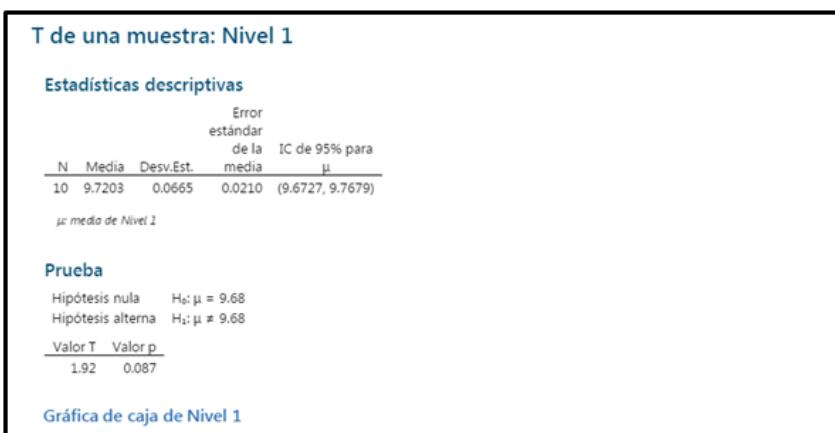
Nota. Tomado de F-LAB-013: Precisión y veracidad del método, COTECNA, s.f.

3.4.3.3. Evaluación de la veracidad del método. Se procede a evaluar la veracidad con la prueba t de una muestra. Para ello se toman los valores detallados en la tabla 5.

3.4.3.3.1. Prueba t de una muestra para el nivel 1. Se toman los 10 valores experimentales que corresponden al nivel 1, detallados en tabla 5 y se cargan en el programa MINITAB para evaluar el sesgo utilizando la prueba t de una muestra. El resultado de la prueba t de una muestra en el MINITAB, se detalla en la figura 12.

Figura 12

Resultado de la prueba t de una muestra (Nivel 1)

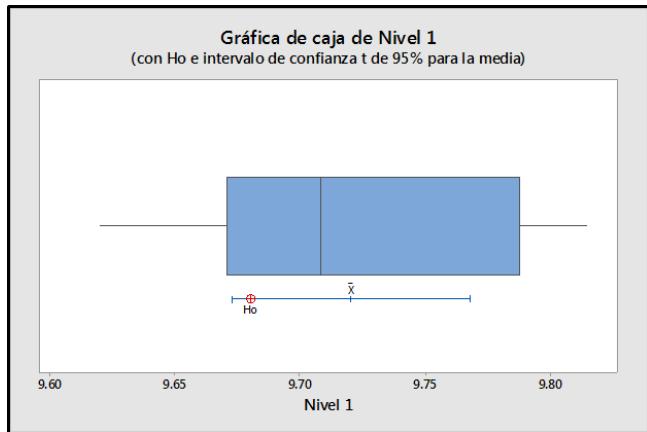


Nota. Tomado de F-LAB-013: Precisión y veracidad del método, COTECNA, s.f.

El gráfico de cajas de la prueba t de una muestra del nivel 1, se detalla en la figura 13.

Figura 13

Gráfica de caja de la prueba t de una muestra (Nivel 1)

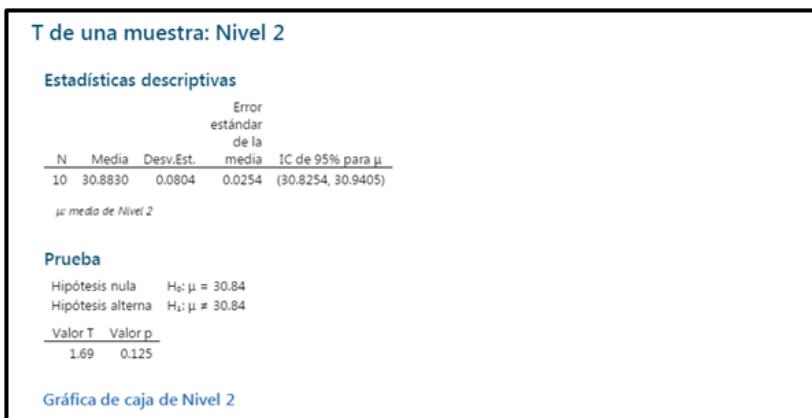


De la figura 12 se observa que el valor de “p” es 0.087. Como el “p” obtenido es mayor que 0.05 entonces no se identifica presencia de sesgo con el valor de referencia.

3.4.3.3.2. Prueba t de una muestra para el nivel 2. Se toman los 10 valores experimentales que corresponden al nivel 2, detallados en tabla 5 y se cargan en el programa MINITAB para evaluar el sesgo utilizando la prueba t de una muestra. El resultado de la prueba t de una muestra en el MINITAB, se detalla en la figura 14.

Figura 14

Resultado de la prueba t de una muestra (Nivel 2)

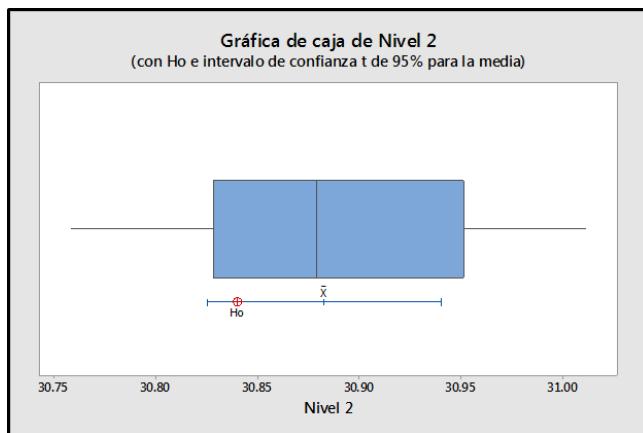


Nota. Tomado de F-LAB-013: Precisión y veracidad del método, COTECNA, s.f.

El gráfico de cajas de la prueba t de una muestra del nivel 2 se detalla en la figura 15.

Figura 15

Gráfica de caja de la prueba t de una muestra (Nivel 2)

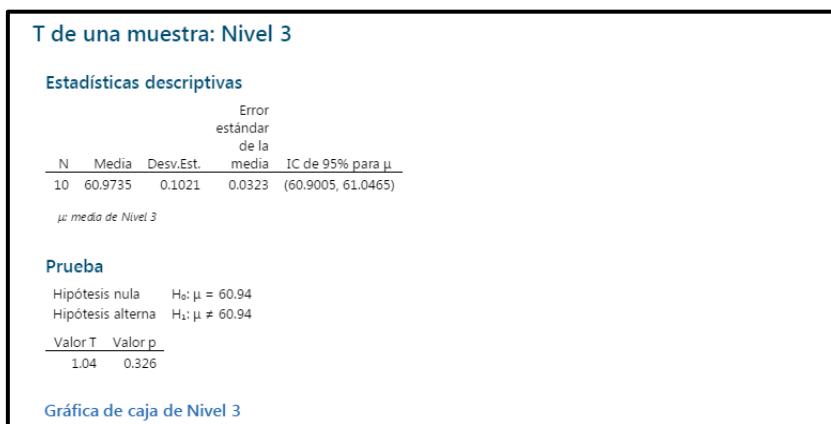


De la figura 14 se observa que el valor de “p” es 0.125. Como el “p” obtenido es mayor que 0.05 entonces no se identifica presencia de sesgo con el valor de referencia.

3.4.3.3.3. Prueba t de una muestra para el nivel 3. Se toman los 10 valores experimentales que corresponden al nivel 3, detallados en tabla 5 y se cargan en el programa MINITAB para evaluar el sesgo utilizando la prueba t de una muestra. El resultado de la prueba t de una muestra en el MINITAB, se detalla en la figura 16.

Figura 16

Resultado de la prueba t de una muestra (Nivel 3)

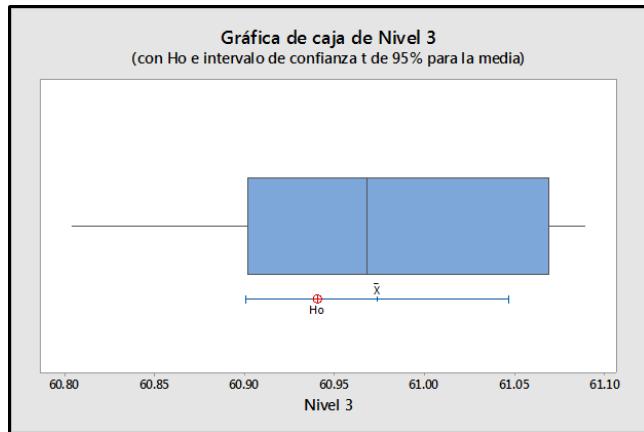


Nota. Tomado de F-LAB-013: Precisión y veracidad del método, COTECNA, s.f.

El gráfico de cajas de la prueba t de una muestra del nivel 3 se detalla en la figura 17.

Figura 17

Gráfica de caja de la prueba t de una muestra (Nivel 3)

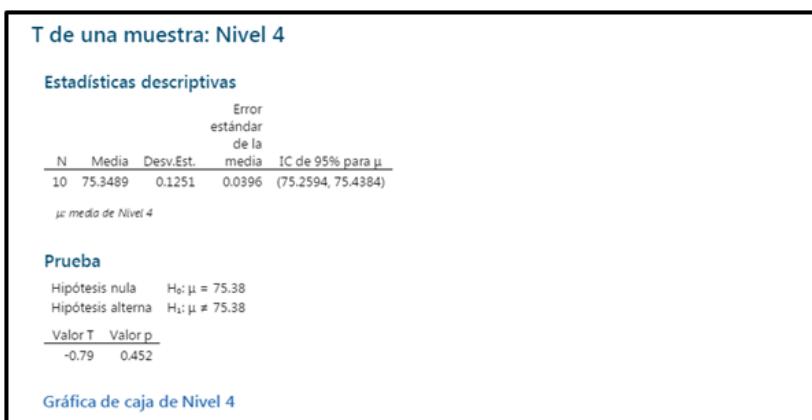


De la figura 16 se observa que el valor de “p” es 0.326. Como el “p” obtenido es mayor que 0.05 entonces no se identifica presencia de sesgo con el valor de referencia.

3.4.3.3.4. Prueba t de una muestra para el nivel 4. Se toman los 10 valores experimentales que corresponden al nivel 4, detallados en tabla 5 y se cargan en el programa MINITAB para evaluar el sesgo utilizando la prueba t de una muestra. El resultado de la prueba t de una muestra en el MINITAB, se detalla en la figura 18.

Figura 18

Resultado de la prueba t de una muestra (Nivel 4)

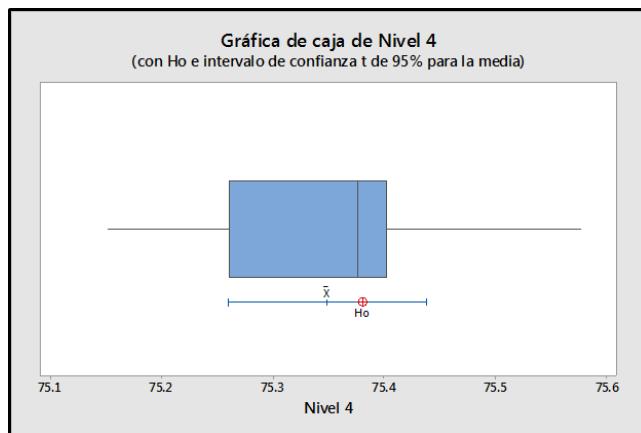


Nota. Tomado de F-LAB-013: Precisión y veracidad del método, COTECNA, s.f.

El gráfico de cajas de la prueba t de una muestra del nivel 4 se detalla en la figura 19.

Figura 19

Gráfica de caja de la prueba t de una muestra (Nivel 4)



De la figura 18 se observa que el valor de “p” es 0.452. Como el “p” obtenido es mayor que 0.05 entonces no se identifica presencia de sesgo con el valor de referencia.

Habiendo demostrado que no existe sesgo en cada nivel se procede a determinar la linealidad del rango de trabajo.

3.4.3.4. Evaluación de la linealidad del rango de trabajo. Se procede a evaluar si existe linealidad en el rango de trabajo establecido, con el objetivo de evidenciar que no existe diferencia significativa entre cada resultado experimental y el valor teórico. Los valores obtenidos experimentalmente por cada nivel respecto a los valores teórico se detallan en la tabla 13.

Tabla 13

Resultados experimentalmente y teóricos (Por nivel)

Nivel	$C_{\text{experimental}}$	$C_{\text{Teórica}}$
Nivel 1	9.72	9.68
Nivel 2	30.88	30.84
Nivel 3	60.97	60.94
Nivel 4	75.35	75.38

Nota. Tomado de F-LAB-013: Precisión y veracidad del método, COTECNA, s.f.

Para demostrar la linealidad del rango de trabajo, se debe de realizar la evaluación del coeficiente de determinación “ R^2 ”. El “ R^2 ” es un parámetro estadístico que nos indica la proximidad de los datos a la línea de regresión ajustada, lo que significa que evalúa la proporción de variación en la variable de respuesta que es explicada por un modelo lineal.

Se plantean el siguiente criterio para evaluar el coeficiente de determinación:

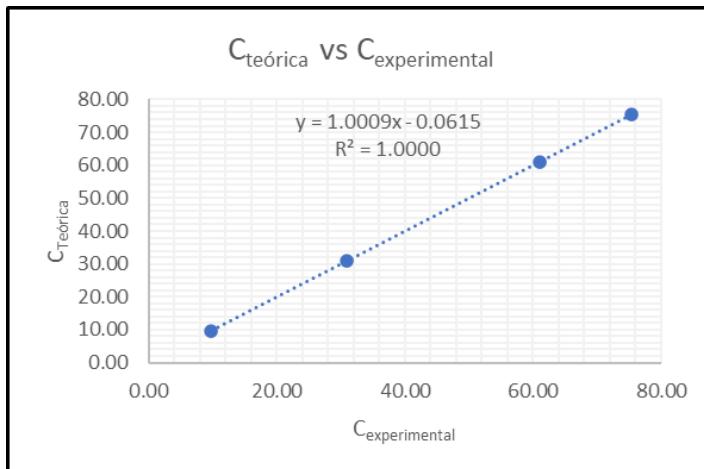
Si: $R^2 \geq 0.995$ entonces las variables se representan por el modelamiento lineal.

Si: $R^2 < 0.995$ entonces las variables no se representan por el modelamiento lineal.

Para determinar el coeficiente de determinación, se cargan en el programa EXCEL los valores obtenidos en la tabla 13. Los resultados se detallan en la figura 20.

Figura 20

Gráfica de linealidad de la $C_{\text{teórica}}$ Vs $C_{\text{experimental}}$



Nota. Tomado de F-LAB-013: Precisión y veracidad del método, COTECNA, s.f.

De la figura 20 se observa que el coeficiente de determinación “ R^2 ” es 1.0000 y visualmente la correlación entre las variables $C_{\text{teórica}}$ y $C_{\text{experimental}}$ es una línea recta. Como el “ R^2 ” obtenido es mayor que 0.995 entonces las variables se representan por el modelamiento lineal. Por lo tanto, el rango de trabajo es lineal y la diferencia no es significativa entre la concentración teórica y la obtenida de manera experimental.

3.4.3.5. Selectividad. En la presente validación de determinación de plomo en concentrados polimetálicos para evaluar la selectividad, se utilizó el concentrado de

plomo/plata del Round Robin Test identificado como 21-4209 (IT-608). La muestra 21-4209 tiene el analito de interés ($Pb = 61.18\%$) y los siguientes interferentes:

- Plata: $Ag = 7888\text{ g/t}$
- Bismuto: $Bi = 2.587\%$

Para evaluar la selectividad se realizaron 8 ensayos de la muestra identificada como 21-4209 (IT-608). Los valores obtenidos se detallan en la tabla 14.

Tabla 14

Resultados experimentales para la evaluación de la selectividad

Ítem	Valores Obtenidos (% Pb)	Valor Esperado (% Pb)	Diferencia (D_i) (% Pb)
1	61.02	61.18	-0.16
2	61.09	61.18	-0.09
3	61.27	61.18	0.09
4	61.10	61.18	-0.08
5	61.14	61.18	-0.04
6	61.25	61.18	0.07
7	61.17	61.18	-0.01
8	61.07	61.18	-0.11

Nota. Tomado de F-LAB-014: Especificidad o selectividad del método, COTECNA, s.f.

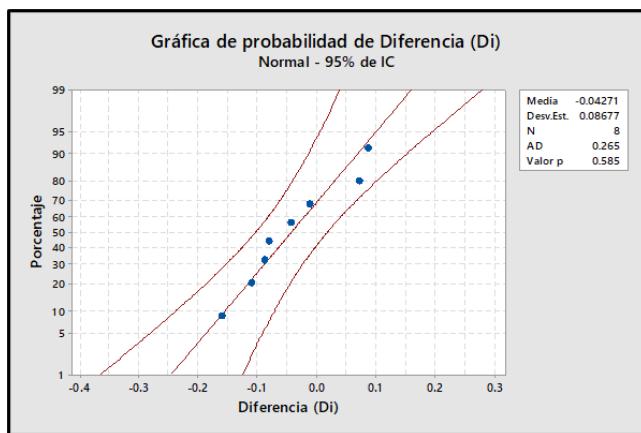
Primero procede a evaluar la normalidad respecto a la diferencia del valor esperado (Valor de referencia) menos el valor obtenido (Valor experimental).

3.4.3.5.1. Prueba de Anderson-Darling para la diferencia. Se toman los 8 valores experimentales que corresponden a la diferencia del valor esperado menos el valor obtenido de manera experimental, detallados en tabla 14, y se cargan en el programa MINITAB para evaluar la normalidad con el estadístico de Anderson-Darling.

El resultado de la prueba de Anderson-Darling se detalla en la figura 21.

Figura 21

Gráfica de probabilidad para las diferencias



Nota. Tomado de F-LAB-014: Especificidad o selectividad del método, COTECNA, s.f.

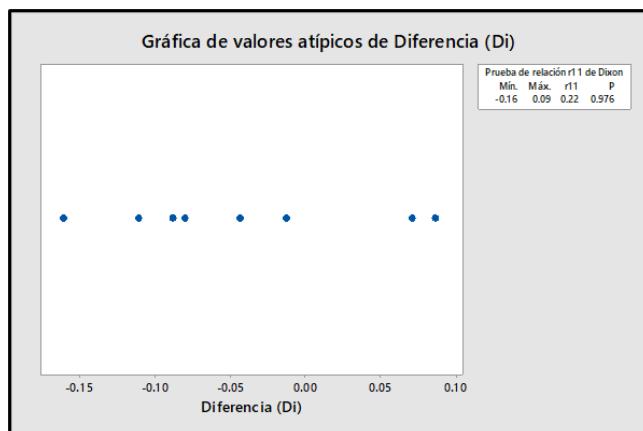
De la figura 21 se observa que el valor de “p” es 0.585. Como el “p” obtenido es mayor que 0.05 entonces el conjunto de datos correspondientes a las diferencias sigue una distribución normal.

Habiendo demostrado que el conjunto de datos correspondientes a la diferencia (Di) tiende a seguir una distribución normal, se procede a evaluar si hay presencia de puntos atípicos.

3.4.3.5.2. Prueba Q de Dixon r11 para la diferencia. Se toman los 8 valores experimentales que corresponden a la diferencia “Di”, detallados en tabla 14, y se cargan en el programa MINITAB para evaluar si en el conjunto de datos existen valores atípicos. El resultado de la prueba Q de Dixon r11 en el MINITAB se detalla en la figura 22.

Figura 22

Gráfica de valores atípicos para la diferencia



Nota. Tomado de F-LAB-014: Especificidad o selectividad del método, COTECNA, s.f.

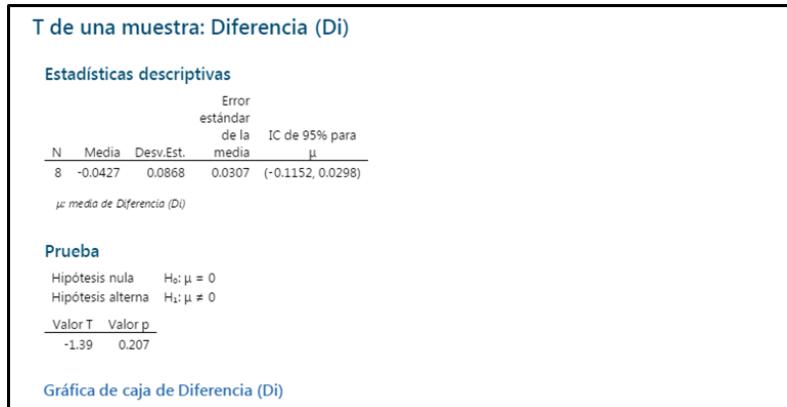
Al realizar la prueba Q de Dixon r11, para los datos correspondientes a la diferencia (Di), se tiene que el valor de "p" es 0.976. Dado que el valor "p" obtenido es superior a 0.05, no se identifican valores atípicos con un nivel de confianza del 95 %.

Habiendo demostrado que no se tiene presencia de puntos atípicos para los datos de la diferencia (Di), se procede a evaluar la selectividad mediante la prueba t de una muestra.

3.4.3.5.3. Prueba t de una muestra para la diferencia. Se toman los 8 valores experimentales que corresponden a la diferencia del valor esperado menos el valor obtenido de manera experimental, detallados en tabla 14, y se cargan en el programa MINITAB para evaluar el sesgo utilizando la prueba t de una muestra. El resultado de la prueba t de una muestra en el MINITAB, se detalla en la figura 23.

Figura 23

Resultado de la prueba t de una muestra para la diferencia

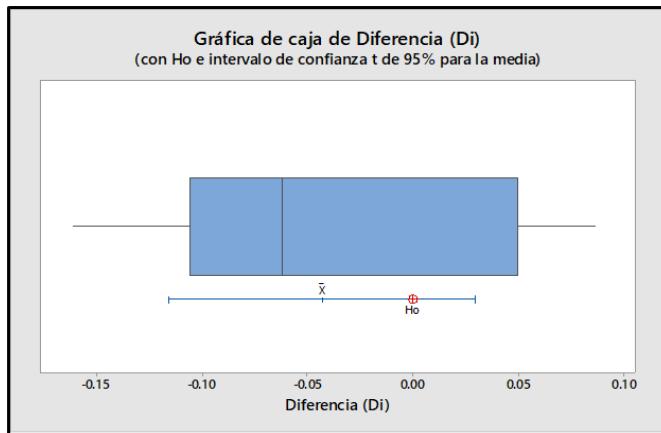


Nota. Tomado de F-LAB-014: Especificidad o selectividad del método, COTECNA, s.f.

El gráfico de cajas de la prueba t de una muestra para la diferencia se detalla en la figura 24.

Figura 24

Gráfica de caja de la prueba t de una muestra para la diferencia



Al realizar la prueba t de una muestra para los datos correspondiente a la diferencia, se tiene que el valor de “p” es 0.207. Dado que el valor de “p” obtenido es mayor que 0.05 entonces el método validado de determinación de plomo se considera selectivo ya que no se observa una diferencia significativa entre el valor obtenido y el valor esperado.

3.4.3.6. Robustez. El parámetro de Robustez se puede determinar mediante la prueba de Youden – Steiner.

3.4.3.6.1. Prueba de Youden – Steiner. La prueba de Youden – Steiner nos permite evaluar hasta 7 factores con el ensayo de 8 repeticiones. Se debe conocer el método de ensayo para poder identificar los factores que puedan afectar en el resultado final. Los posibles factores pueden ser: Peso de muestra, temperatura, tiempo, concentración de reactivos, etc.

Cada factor en estudio debe tener un valor alto el cual se denota con una letra mayúscula (A, B, ..., G) y un valor bajo el cual se denota con una letra minúscula (a, b, ..., g). Los resultados de los 8 ensayos se denotan de la siguiente manera: Y_1, Y_2, \dots, Y_8 . El diagrama de Youden – Steiner se detalla en la figura 25.

Figura 25

Diagrama de Youden – Steiner

Repeticiones	Factores							Resultados
	A	B	C	D	E	F	G	
1	A	B	C	D	E	F	G	Y_1
2	A	B	c	D	e	f	g	Y_2
3	A	b	C	d	E	f	g	Y_3
4	A	b	c	d	e	F	G	Y_4
5	a	B	C	d	e	F	g	Y_5
6	a	B	c	d	E	f	G	Y_6
7	a	b	C	D	e	f	G	Y_7
8	a	b	c	D	E	F	g	Y_8

Nota. Tomado de F-LAB-016: Robustez, COTECNA, s.f.

Basandonos en los resultados obtenidos (Y_1, Y_2, \dots, Y_8), podemos determinar el efecto de cada factor calculando la diferencia entre la media de los cuatro resultados que contienen el factor en su valor más alto (Indicado con mayúsculas) y la media de los resultados correspondientes al factor con su valor más bajo (Indicado con minúsculas). Por ejemplo, para calcular el efecto del factor A, se procede de la siguiente manera:

$$Efecto_A = \frac{Y_1 + Y_2 + Y_3 + Y_4}{4} - \frac{Y_5 + Y_6 + Y_7 + Y_8}{4} \quad (39)$$

Juntando los términos se obtiene lo siguiente:

$$Efecto_A = \frac{(Y_1 + Y_2 + Y_3 + Y_4) - (Y_5 + Y_6 + Y_7 + Y_8)}{4} \quad (40)$$

Teniendo en cuenta lo siguiente:

$$\sum Y_A = Y_1 + Y_2 + Y_3 + Y_4 \quad (41)$$

$$\sum Y_a = Y_5 + Y_6 + Y_7 + Y_8 \quad (42)$$

Reemplazando la ecuación 41 y ecuación 42 en la ecuación 40 se tiene que el efecto de A se puede determinar de la siguiente manera:

$$Efecto_A = \left| \frac{\sum Y_A - \sum Y_a}{4} \right| \quad (43)$$

Al analizar las medias de los valores, se puede determinar la influencia del factor en consideración, que en este caso corresponde al factor A. Para cualquier otro factor se puede proceder de manera similar.

Al realizar todas las comparaciones disponibles (A-a, B-b, ..., G-g), es posible comprender el impacto de cada variable. Tener en cuenta que, a mayor diferencia, mayor será la influencia de esa variable en el método de ensayo.

Finalmente, para evaluar el efecto del cambio de un determinado factor se tiene el siguiente criterio:

Si: El Efecto_x ≥ √2 × S_r entonces el efecto x es significativo.

Si: el Efecto_x < √2 × S_r entonces el efecto x es no significativo.

Donde:

x: Factor A, B, ..., G

S_r: Desviación estándar de repetibilidad.

En la presente validación se escogieron 6 factores, teniendo en cuenta las pequeñas pero deliberadas variaciones propuestas en el método validado. Los factores de cambio, así como el valor máximo y mínimo se detalla en la tabla 15.

Tabla 15*Factores utilizados para la prueba de Youden – Steiner*

Factor A	Peso de muestra	Estándar A	0.2504 g
		Variable a	0.2496 g
Factor B	Temperatura de digestión	Estándar B	300 °C
		Variable b	260 °C
Factor C	Solución extractiva	Estándar C	40 ml
		Variable c	35 ml
Factor D	Peso del metálico	Estándar D	0.1504 g
		Variable d	0.1496 g
Factor E	Peso del titulante	Estándar E	9.2004 g
		Variable e	9.1996 g
Factor F	Bureta (Pistón / Vidrio)	Estándar F	Pistón (ECOTEC-259)
		Variable f	Vidrio (VH-B-4)

Nota. Tomado de F-LAB-016: Robustez, COTECNA, s.f.

A continuación, se detalla las variaciones de cada factor para cada ensayo:

- i. Para la primera repetición se consideró lo siguiente: Peso de muestra = 0.2504 g (A), temperatura de digestión = 300 °C (B), solución extractiva = 40 ml (C), peso del metálico = 0.1504 g (D), peso del titulante = 9.2004 g (E) y bureta de pistón (F).
- ii. Para la segunda repetición se consideró lo siguiente: Peso de muestra = 0.2504 g (A), temperatura de digestión = 300 °C (B), solución extractiva = 35 ml (c), peso del metálico = 0.1504 g (D), peso del titulante = 9.1996 g (e) y bureta de vidrio (f).
- iii. Para la tercera repetición se consideró lo siguiente: Peso de muestra = 0.2504 g (A), temperatura de digestión = 260 °C (b), solución extractiva = 40 ml (C), peso del metálico = 0.1496 g (d), peso del titulante = 9.2004 g (E) y bureta de vidrio (f).

- iv. Para la cuarta repetición se consideró lo siguiente: Peso de muestra = 0.2504 g (A), temperatura de digestión = 260 °C (b), solución extractiva = 35 ml (c), peso del metálico = 0.1496 g (d), peso del titulante = 9.1996 g (e) y bureta de pistón (F).
- v. Para la quinta repetición se consideró lo siguiente: Peso de muestra = 0.2496 g (a), temperatura de digestión = 300 °C (B), solución extractiva = 40 ml (C), peso del metálico = 0.1496 g (d), peso del titulante = 9.1996 g (e) y bureta de pistón (F).
- vi. Para la sexta repetición se consideró lo siguiente: Peso de muestra = 0.2496 g (a), temperatura de digestión = 300 °C (B), solución extractiva = 35 ml (c), peso del metálico = 0.1496 g (d) y peso del titulante = 9.2004 g (E) y bureta de vidrio (f).
- vii. Para la séptima repetición se consideró lo siguiente: Peso de muestra = 0.2496 g (a), temperatura de digestión = 260 °C (b), solución extractiva = 40 ml (C), peso del metálico = 0.1504 g (D), peso del titulante = 9.1996 g (e) y bureta de vidrio (f).
- viii. Para la octava repetición se consideró lo siguiente: Peso de muestra = 0.2496 g (a), temperatura de digestión = 260 °C (b), solución extractiva = 35 ml (c), peso del metálico = 0.1504 g (D), peso del titulante = 9.204 g (E) y bureta de pistón (F).

Los resultados de las 8 repeticiones (Ensayos) se detallan en la tabla 16.

Tabla 16

Resultados de la prueba de Robustez

Repeticiones	Factores						Resultados (%Pb)
	A	B	C	D	E	F	
1	A	B	C	D	E	F	$Y_1 = 60.81$
2	A	B	c	D	e	f	$Y_2 = 60.87$
3	A	b	C	d	E	f	$Y_3 = 60.70$
4	A	b	c	d	e	F	$Y_4 = 60.83$
5	a	B	C	d	e	F	$Y_5 = 60.95$
6	a	B	c	d	E	f	$Y_6 = 60.91$

Repeticiones	Factores						Resultados (%Pb)
	A	B	C	D	E	F	
7	a	b	c	d	e	f	$Y_7 = 60.86$
8	a	b	c	d	e	f	$Y_8 = 60.98$

Nota. Tomado de F-LAB-016: Robustez, COTECNA, s.f.

Teniendo los resultados de las ocho repeticiones se procede a evaluar el efecto del cambio de cada factor propuesto (A, B, C, D, E y F). La evaluación del factor se detalla a continuación:

3.4.3.6.2. Evaluación del factor A. Se procede a evaluar el efecto del cambio del factor A, peso de muestra. Al reemplazar los valores de la tabla 16 en la ecuación 41, ecuación 42 y ecuación 40 se tiene que:

$$\sum Y_A = 243.22$$

$$\sum Y_a = 243.69$$

$$Efecto_A = 0.119$$

Criterio de aceptación:

Si: $Efecto_A \geq \sqrt{2} \times S_r$ entonces el efecto A es significativo.

Si: $Efecto_A < \sqrt{2} \times S_r$ entonces el efecto A es no significativo.

Como el efecto del factor A (0.119) es menor que $\sqrt{2} \times S_r$ (0.122) entonces se demuestra que el efecto del factor A, peso de muestra, es no significativo.

3.4.3.6.3. Evaluación del factor B. Se procede a evaluar el efecto del cambio del factor B, temperatura de digestión, de la siguiente manera:

$$Efecto_B = \left| \frac{\sum Y_B - \sum Y_b}{4} \right| \quad (44)$$

Donde

$$\sum Y_B = Y_1 + Y_2 + Y_5 + Y_6 \quad (45)$$

$$\sum Y_b = Y_3 + Y_4 + Y_7 + Y_8 \quad (46)$$

Al reemplazar los valores de la tabla 16 en la ecuación 45, ecuación 46 y ecuación 44 se tiene que:

$$\sum Y_B = 243.54$$

$$\sum Y_b = 243.37$$

$$Efecto_B = 0.044$$

Criterio de aceptación:

Si: $Efecto_B \geq \sqrt{2} \times S_r$ entonces el efecto es significativo.

Si: $Efecto_B < \sqrt{2} \times S_r$ entonces el efecto es no significativo.

Como el efecto del factor B (0.044) es menor que $\sqrt{2} \times S_r$ (0.122) entonces se demuestra que el efecto del factor B, temperatura de digestión, es no significativo.

3.4.3.6.4. Evaluación del factor C. Se procede a evaluar el efecto del cambio del factor C, solución extractiva, de la siguiente manera:

$$Efecto_C = \left| \frac{\sum Y_C - \sum Y_c}{4} \right| \quad (47)$$

Donde:

$$\sum Y_C = Y_1 + Y_3 + Y_5 + Y_7 \quad (48)$$

$$\sum Y_c = Y_2 + Y_4 + Y_6 + Y_8 \quad (49)$$

Al reemplazar los valores de la tabla 16 en la ecuación 48, ecuación 49 y ecuación 47 se tiene que:

$$\sum Y_C = 243.32$$

$$\sum Y_c = 243.59$$

$$Efecto_C = 0.068$$

Criterio de aceptación:

Si: $Efecto_C \geq \sqrt{2} \times S_r$ entonces el efecto es significativo.

Si: $Efecto_C < \sqrt{2} \times S_r$ entonces el efecto es no significativo.

Como el efecto del factor C (0.068) es menor que $\sqrt{2} \times S_r$ (0.122) entonces se demuestra que el efecto del factor C, solución extractiva, es no significativo.

3.4.3.6.5. Evaluación del factor D. Se procede a evaluar el efecto del factor D, peso del metálico, de la siguiente manera:

$$Efecto_D = \left| \frac{\sum Y_D - \sum Y_d}{4} \right| \quad (50)$$

Donde

$$\sum Y_D = Y_1 + Y_2 + Y_7 + Y_8 \quad (51)$$

$$\sum Y_d = Y_3 + Y_4 + Y_5 + Y_6 \quad (52)$$

Al reemplazar los valores de la tabla 16 en la ecuación 51, ecuación 52 y ecuación 50 se tiene que:

$$\sum Y_D = 243.52$$

$$\sum Y_d = 243.39$$

$$Efecto_D = 0.031$$

Criterio de aceptación:

Si: $Efecto_D \geq \sqrt{2} \times S_r$ entonces el efecto es significativo.

Si: $Efecto_D < \sqrt{2} \times S_r$ entonces el efecto es no significativo.

Como el efecto del factor D (0.031) es menor que $\sqrt{2} \times S_r$ (0.122) entonces se demuestra que el efecto del factor D, peso del metálico, es no significativo.

3.4.3.6.6. Evaluación del factor E. Se procede a evaluar el efecto del factor E, peso del titulante, de la siguiente manera:

$$Efecto_E = \left| \frac{\sum Y_E - \sum Y_e}{4} \right| \quad (53)$$

Donde

$$\sum Y_E = Y_1 + Y_3 + Y_6 + Y_8 \quad (54)$$

$$\sum Y_e = Y_2 + Y_4 + Y_5 + Y_7 \quad (55)$$

Al reemplazar los valores de la tabla 16 en la ecuación 54, ecuación 55 y ecuación 53 se tiene que:

$$\sum Y_E = 243.41$$

$$\sum Y_e = 243.61$$

$$Efecto_E = 0.025$$

Criterio de aceptación:

Si: $Efecto_E \geq \sqrt{2} \times S_r$ entonces el efecto es significativo.

Si: $Efecto_E < \sqrt{2} \times S_r$ entonces el efecto es no significativo.

Como el efecto del factor E (0.025) es menor que $\sqrt{2} \times S_r$ (0.122) entonces se demuestra que el efecto del factor E, peso del titulante, es no significativo.

3.4.3.6.7. Evaluación del factor F. Se procede a evaluar el efecto del factor F, Bureta (Pistón / Vidrio), de la siguiente manera:

$$Efecto_F = \left| \frac{\sum Y_F - \sum Y_f}{4} \right| \quad (56)$$

Donde

$$\sum Y_F = Y_1 + Y_4 + Y_5 + Y_8 \quad (57)$$

$$\sum Y_f = Y_2 + Y_3 + Y_6 + Y_7 \quad (58)$$

Al reemplazar los valores de la tabla 15 en la ecuación 57, ecuación 58 y ecuación 56 se tiene que:

$$\sum Y_F = 243.57$$

$$\sum Y_f = 243.34$$

$$Efecto_F = 0.056$$

Criterio de aceptación:

Si: $Efecto_F \geq \sqrt{2} \times S_r$ entonces el efecto es significativo.

Si: $Efecto_F < \sqrt{2} \times S_r$ entonces el efecto es no significativo.

Como el efecto del factor F (0.056) es menor que $\sqrt{2} \times S_r$ (0.122) entonces se demuestra que el efecto del factor F, bureta (Pistón/Vidrio), es no significativo.

3.4.3.7. Cálculo del “LDI” del plomo residual. Las 10 mediciones del blanco reactivo que se realizaron en el equipo de “AAS” se presentan en la tabla 17.

Tabla 17

Concentración del blanco reactivo (LDI del Pb residual)

Nº Datos	Concentración (mg/L)
1	-0.0003
2	-0.0009
3	-0.0043
4	0.0029
5	0.0096
6	-0.0088
7	0.0146
8	-0.0104
9	-0.0138
10	-0.0024

Nota. Tomado de F-LAB-012: LDM y LCM, COTECNA, s.f.

Se toman los 10 valores experimentales, detallados en la tabla 17 y se cargan en el programa EXCEL, en el programa EXCEL se encuentra formulado la ecuación 1 y la ecuación 18 para determinar el “LDI”. Los resultados se detallan a continuación:

$$S = 0.00879 \text{ mg/L}$$

$$\text{LDI} = 3 \times 0.00871 = 0.02638 \text{ mg/L}$$

3.4.3.8. Cálculo del “LDM” del plomo residual. Las 7 mediciones del blanco reactivo fortificado que se realizaron en el equipo de “AAS” en distintos días se presentan en la tabla 18.

Tabla 18*Concentración del blanco fortificado (LDM del Pb residual)*

Nº Datos	Día 1 (mg/L)	Día 2 (mg/L)	Día 3 (mg/L)
1	0.0715	0.0790	0.0747
2	0.0795	0.0636	0.0844
3	0.0797	0.0715	0.0818
4	0.0874	0.0699	0.0875
5	0.0849	0.0721	0.0795
6	0.0872	0.0681	0.0905
7	0.0963	0.0651	0.0748
Promedio	0.0838	0.0699	0.0819
S	0.0078	0.0051	0.0060
Varianza	6.14281×10^{-5}	2.6030×10^{-5}	3.65981×10^{-5}

Nota. Tomado de F-LAB-012: LDM y LCM, COTECNA, s.f.

Se toman los 21 valores experimentales, detallados en la tabla 18 y se cargan en el programa EXCEL, en el programa EXCEL se encuentra formulada la ecuación 19 y la ecuación 20 para determinar el “LDM”. Los resultados se detallan a continuación:

$$S_{\text{pooled}} = 0.006431 \text{ mg/L}$$

$$\text{LDM} = 3.14 \times 0.006431 = 0.020 \text{ mg/L}$$

Además, el porcentaje de recuperación de cada blanco reactivo fortificado debe estar entre el 70 % al 130 %. Los resultados se detallan en la tabla 19

Tabla 19*Porcentaje de recuperación del blanco fortificado (Pb residual)*

% Recuperación

89.38 %	98.75 %	93.38 %
99.38 %	79.50 %	105.50 %
99.63 %	89.38 %	102.25 %
109.25 %	87.38 %	109.38 %
106.13 %	90.13 %	99.38 %

% Recuperación		
109.00 %	85.13 %	113.13 %
120.38 %	81.38 %	93.50 %

Nota. Tomado de F-LAB-012: LDM y LCM, COTECNA, s.f.

3.4.3.9. Cálculo del “LCM” del plomo residual. Para determinar el “LCM” se tienen las siguientes consideraciones: La desviación estándar del “LDI” ($S_0 = 0.00879$), el número de réplicas de cada lectura es 2 ($n=2$) y se utiliza 1 blanco en el proceso de medición ($n_b=1$). En el programa EXCEL se encuentra formulado la ecuación 21, entonces al reemplazar los valores se obtiene la desviación estándar “ S'_0 ” que es igual a 0.0108 mg/l.

Luego se debe fortificar al blanco reactivo con una concentración que se encuentre entre 5 a 10 veces del valor de la desviación estándar “ S'_0 ”. Teniendo el valor de la desviación estándar “ S'_0 ” ($S'_0 = 0.0108 \text{ mg/L}$) entonces la concentración a fortificar el blanco reactivo debe estar entre 0.0538 mg/L y 0.1077 mg/L. La concentración a fortificar el blanco reactivo será de 0.0600 mg/L.

Finalmente se debe realizar 10 mediciones del blanco reactivo fortificado y demostrar que a la concentración de 0.0600 mg/L el valor es preciso y exacto.

Las 10 mediciones del blanco reactivo fortificado que se realizaron en el equipo de “AAS” se detallan en la tabla 20.

Tabla 20

Concentración del blanco fortificado (LCM del Pb residual)

Nº Datos	Concentración (mg/L)
1	0.0681
2	0.0589
3	0.0717
4	0.0715
5	0.0536
6	0.0570

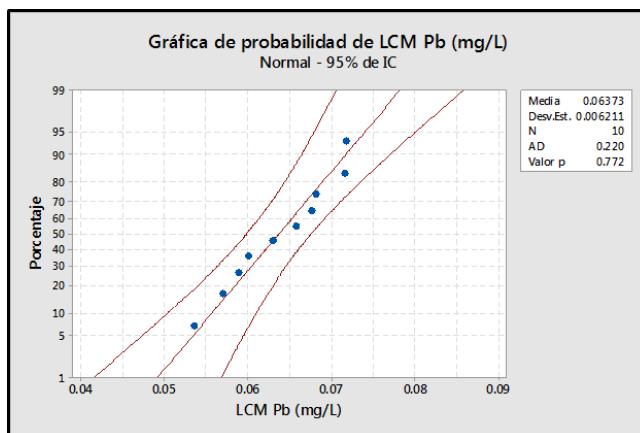
Nº Datos	Concentración (mg/L)
7	0.0676
8	0.0630
9	0.0601
10	0.0658

Nota. Tomado de F-LAB-012: LDM y LCM, COTECNA, s.f.

3.4.3.9.1. Prueba de Anderson-Darling. Se procede a tomar los 10 valores experimentales, detallados en tabla 20 y se cargan en el programa MINITAB para evaluar la normalidad con el estadístico de Anderson-Darling. El resultado de la prueba de Anderson-Darling se detalla en la figura 26.

Figura 26

Gráfica de probabilidad para el LCM del Pb residual



Nota. Tomado de F-LAB-012: LDM y LCM, COTECNA, s.f.

De la figura 26 se observa que el valor de "p" es 0.772. Como el "p" obtenido es mayor que 0.05 entonces el conjunto de datos muestra una tendencia hacia la distribución normal. Habiendo demostrado que los datos tienden a seguir una distribución normal, se procede a evaluar la precisión y la veracidad con la finalidad de demostrar la exactitud del límite de cuantificación.

3.4.3.9.2. Precisión. Se toman los 10 valores experimentales, detallados en la tabla 20 y se cargan en el programa EXCEL. En el programa EXCEL se encuentra formulado la

ecuación 1, la ecuación 3 y la ecuación 38 para determinar el “%RSD_r” y el “%RSD_{r (Horwitz)}”.

Los resultados se detallan en la tabla 21.

Tabla 21

Resultados del “%RSD_r” y el “%RSD_{r (Horwitz)}”

Parámetro	LCM
	(% Pb)
Promedio “X”	0.0637
Desviación estándar “S”	0.00621
% RSD _r	9.75
%RSD _{r (Horwitz)}	16.37

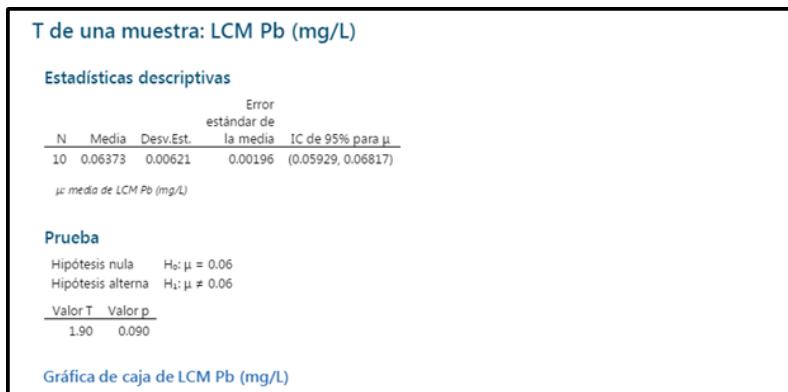
Nota. Tomado de F-LAB-012: LDM y LCM, COTECNA, s.f.

De la tabla 21 se puede apreciar que el “%RSD_r” (9.75 %) del conjunto de datos utilizados para determinar el límite de cuantificación del plomo residual es menor que “%RSD_{r (Horwitz)}” (16.37). Por lo tanto, se demuestra que a la concentración de 0.0600 mg/l existe precisión.

3.4.3.9.3. Veracidad. Se toman los 10 valores experimentales, detallados en la tabla 20 y se cargan en el programa MINITAB para evaluar el sesgo utilizando la prueba t de una muestra. El resultado de la prueba t de una muestra en el MINITAB, se detalla en la figura 27.

Figura 27

Resultado de la prueba t de una muestra para el LCM del Pb residual

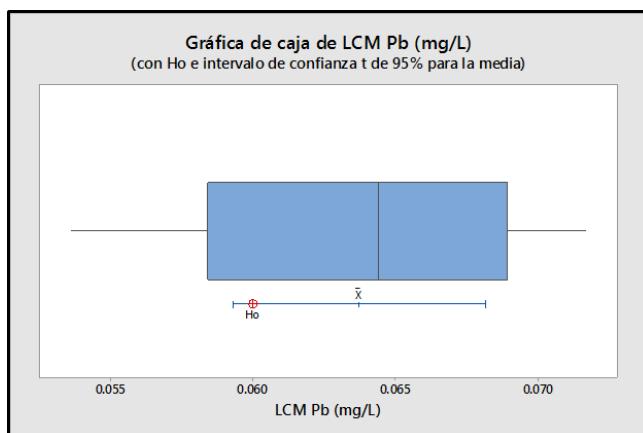


Nota. Tomado de F-LAB-012: LDM y LCM, COTECNA, s.f.

El gráfico de cajas de cajas de la prueba t de una muestra para los datos empleados en la determinación del LCM se muestra en la figura 28.

Figura 28

Diagrama de caja de la prueba t de una muestra del LCM del Pb residual



Al realizar la prueba t de una muestra para los datos utilizados para determinar el “LCM” del plomo residual, se tiene que el valor de “p” es 0.090. Como el “p” obtenido es mayor que 0.05, se demuestra que a la concentración de 0.0600 mg/l existe veracidad.

Por lo tanto, el “LCM” del plomo residual es 0.0600 mg/L ya que se demostró que a ese nivel existe precisión y veracidad.

3.4.3.10. Cálculo del “LDI” del bismuto residual. Las 10 mediciones del blanco reactivo que se realizaron en el equipo de “AAS” se presentan en la tabla 22.

Tabla 22

Concentración del blanco reactivo (LDI del Bi)

Nº Datos	Concentración (mg/L)
1	0.0055
2	0.0175
3	0.0263
4	-0.0020
5	0.0206

Nº Datos	Concentración (mg/L)
6	0.0284
7	0.0234
8	0.0334
9	0.0245
10	0.0367

Nota. Tomado de F-LAB-012: LDM y LCM, COTECNA, s.f.

Se toman los 10 valores experimentales, detallados en la tabla 22 y se cargan en el programa EXCEL. En el programa EXCEL se encuentra formulada la ecuación 1 y la ecuación 18 para determinar el “LDI”. Los resultados se detallan a continuación:

$$S = 0.01193 \text{ mg/L}$$

$$\text{LDI} = 3 \times 0.01193 = 0.03579 \text{ mg/L}$$

3.4.3.11. Cálculo del “LDM” del bismuto residual. Las 7 mediciones del blanco reactivo fortificado que se realizaron en el equipo de “AAS” en distintos días se presentan en la tabla 23.

Tabla 23

Concentración del blanco fortificado (LDM del Bi)

Nº Datos	Día 1 (mg/L)	Día 2 (mg/L)	Día 3 (mg/L)
1	0.1282	0.1419	0.1145
2	0.1004	0.1166	0.1403
3	0.1288	0.1164	0.1455
4	0.1269	0.1211	0.1133
5	0.1314	0.1265	0.1236
6	0.1045	0.0855	0.1066
7	0.1162	0.1197	0.1328
Promedio	0.1195	0.1182	0.1252
S	0.0126	0.0169	0.0147
Varianza	0.0001598	0.0002861	0.0002171

Nota. Tomado de F-LAB-012: LDM y LCM, COTECNA, s.f.

Se toman los 23 valores experimentales, detallados en la tabla 22 y se cargan en el programa EXCEL. En el programa EXCEL se encuentra formulado la ecuación 19 y la ecuación 20 para determinar el “LDM”. Los resultados se detallan a continuación:

$$S_{\text{pooled}} = 0.014866 \text{ mg/L}$$

$$\text{LDM} = 3.14 \times 0.014866 = 0.0467 \text{ mg/L}$$

Además, el porcentaje de recuperación de cada blanco reactivo fortificado debe estar entre el 70 % al 130 %. Los resultados se detallan en la tabla 24.

Tabla 24

Porcentaje de recuperación del blanco fortificado (B_i)

% Recuperación		
106.83%	118.25%	95.42%
83.67%	97.17%	116.92%
107.33%	97.00%	121.25%
105.75%	100.92%	94.42%
109.50%	105.42%	103.00%
87.08%	71.25%	88.83%
96.83%	99.75%	110.67%

Nota. Tomado de F-LAB-012: LDM y LCM, COTECNA, s.f.

3.4.3.12. Cálculo del “LCM” del bismuto residual. Para determinar el “LCM” se tienen las siguientes consideraciones: La desviación estándar del límite de detección instrumental ($S_0 = 0.01193$), el número de réplicas de cada lectura es 2 ($n=2$) y se utiliza 1 blanco en el proceso de medición ($n_b=1$). En el programa EXCEL se encuentra formulada la ecuación 21, entonces al reemplazar los valores se obtiene la desviación estándar “ S'_0 ” que es igual a 0.0146 mg/l.

Luego se debe fortificar al blanco reactivo con una concentración que se encuentre entre 5 a 10 veces del valor de la desviación estándar “ S'_0 ”. Teniendo el valor de la desviación estándar “ S'_0 ” ($S'_0 = 0.0146 \text{ mg/L}$) entonces la concentración a fortificar el blanco reactivo debe

estar entre 0.0731 g/L y 0.1461 mg/L. La concentración a fortificar el blanco reactivo será de 0.1200 mg/L.

Finalmente se debe realizar 10 mediciones del blanco reactivo fortificado y demostrar que a la concentración de 0.1200 mg/L el valor es preciso y exacto

Las 10 mediciones del blanco reactivo fortificado que se realizaron en el equipo de “AAS” se presentan en la tabla 25.

Tabla 25

Concentración del blanco fortificado (LCM Bi)

Nº Datos	Concentración (mg/L)
1	0.1273
2	0.1174
3	0.1376
4	0.0909
5	0.0895
6	0.1049
7	0.1328
8	0.1255
9	0.1297
10	0.1209

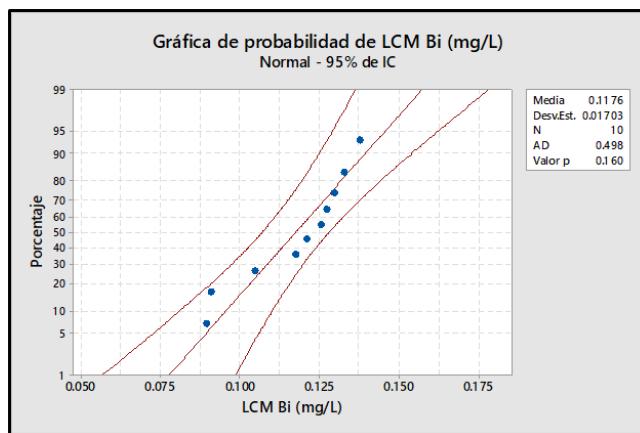
Nota. Tomado de F-LAB-012: LDM y LCM, COTECNA, s.f.

Finalmente se debe demostrar que a la concentración de 0.1200 mg/l existe precisión y veracidad.

3.4.3.12.1. Prueba de Anderson-Darling. Se toman los 10 valores experimentales que corresponden al “LCM”, detallados en tabla 25 y se cargan en el programa MINITAB para evaluar la normalidad con el estadístico de Anderson-Darling. El resultado de la prueba de Anderson-Darling se detalla en la figura 29.

Figura 29

Gráfica de probabilidad para el LCM del Bi



Nota. Tomado de F-LAB-012: LDM y LCM, COTECNA, s.f.

De la figura 29 se observa que el valor de “p” es 0.160. Como el “p” obtenido es mayor que 0.05 entonces el conjunto de datos muestra una tendencia hacia la distribución normal. Habiendo demostrado que el conjunto de datos tiende a seguir una distribución normal, se procede a evaluar la precisión y la veracidad con la finalidad de demostrar la exactitud del límite de cuantificación.

3.4.3.12.2. Precisión. Se toman los 10 valores experimentales, detallados en la tabla 25 y se cargan en el programa EXCEL. En el programa EXCEL se encuentra formulado la ecuación 1, la ecuación 3 y la ecuación 38 para determinar el “%RSD_r” y el “%RSD_{r (Horwitz)}”. Los resultados se detallan en la tabla 26.

Tabla 26

Resultados del “%RSD_r” y el “%RSD_{r (Horwitz)}”

Parámetro	LCM (% Bi)
Promedio “ \bar{X} ”	0.1176
Desviación estándar “S”	0.01703
% RSD _r	14.48
% RSD _{r (Horwitz)}	14.75

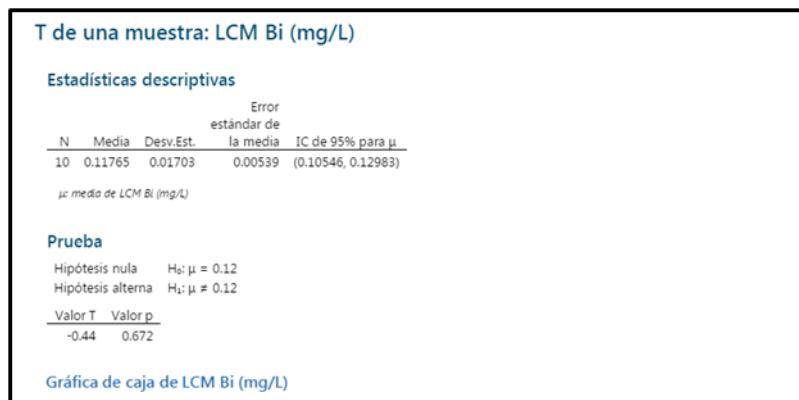
Nota. Tomado de F-LAB-012: LDM y LCM, COTECNA, s.f.

De la tabla 26 se puede apreciar que el "%RSD_r" (14.48 %) del conjunto de datos utilizados para determinar el límite de cuantificación del bismuto residual es menor que el "%RSD_{r (Horwitz)}" (14.75 %) entonces, se demuestra que a la concentración de 0.1200 mg/l existe precisión

3.4.3.12.3. Veracidad. Se toman los 10 valores experimentales, detallados en la tabla 25, y se cargan en el programa MINITAB para evaluar el sesgo utilizando la prueba t de una muestra. El resultado de la prueba t de una muestra en el MINITAB, se detalla en la figura 30.

Figura 30

Resultado de la prueba t de una muestra para el LCM del Bi

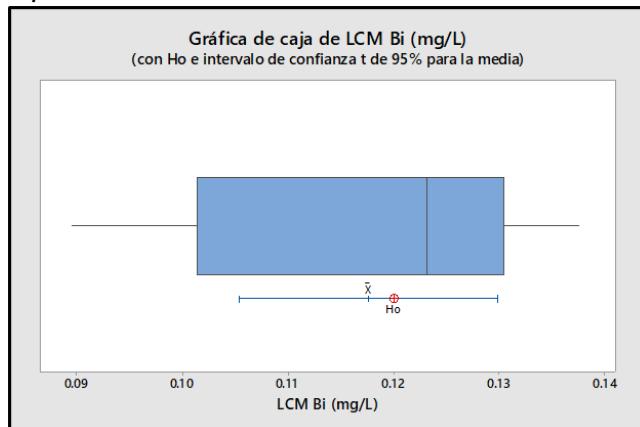


Nota. Tomado de F-LAB-012: LDM y LCM, COTECNA, s.f.

El diagrama de caja correspondiente a la prueba t de una muestra para los datos empleados en la determinación del LCM se muestra en la figura 31.

Figura 31

Diagrama de caja de la prueba t de una muestra del LCM del Bi



Al realizar la prueba t de una muestra para los datos utilizados para determinar el “LCM”, se tiene que el valor de “p” es 0.672. Como el “p” obtenido es mayor que 0.05, se demuestra que a la concentración de 0.1200 mg/l existe veracidad.

Por lo tanto, el “LCM” del bismuto residual es 0.1200 mg/l ya que se demostró que a ese nivel existe precisión y veracidad.

3.4.3.13. Evaluación de la linealidad para el plomo residual. Para determinar los valores del plomo residual presente en la muestra se utilizó el equipo de “AAS”. Este equipo utiliza el modelo racional nuevo para la ecuación de la curva de calibración. El modelo se detalla en la ecuación 59.

$$C = \frac{A}{aA^2 + bA + c} \quad (59)$$

Donde:

C: Concentración.

A: Absorbancia.

a, b, c: Constantes.

Para determinar la linealidad del plomo residual, se recolectaron 30 datos de absorbancia de cada punto de la curva de calibración que se han obtenido de manera experimental en distintos días. Los valores se presentan en la tabla 27.

Tabla 27

Valores de absorbancia por cada punto de calibración para el Pb

Nº	Concentración (mg/L)				
	0	2	5	10	20
	Absorbancia				
1	0.0002	0.0465	0.1144	0.2220	0.4132
2	-0.0003	0.0471	0.1153	0.2255	0.4280
3	-0.0002	0.0473	0.1152	0.2213	0.4175
4	-0.0002	0.0486	0.1212	0.2336	0.4337
5	0.0005	0.0485	0.1177	0.2270	0.4222

Nº	Concentración (mg/L)				
	0	2	5	10	20
	Absorbancia				
6	0.0003	0.0469	0.1168	0.2243	0.4166
7	0.0000	0.0489	0.1181	0.2262	0.4219
8	-0.0006	0.0455	0.1092	0.2123	0.3963
9	0.0014	0.0474	0.1154	0.2223	0.4146
10	-0.0004	0.0458	0.1114	0.2219	0.4077
11	0.0002	0.0472	0.1152	0.2211	0.4174
12	0.0010	0.0501	0.1173	0.2287	0.4245
13	0.0001	0.0460	0.1151	0.2196	0.4084
14	-0.0005	0.0481	0.1163	0.2299	0.4097
15	-0.0002	0.0465	0.1126	0.2191	0.4157
16	-0.0002	0.0462	0.1137	0.2187	0.4137
17	-0.0003	0.0477	0.1165	0.2249	0.4156
18	-0.0004	0.0460	0.1130	0.2186	0.4089
19	0.0004	0.0458	0.1131	0.2194	0.4040
20	0.0001	0.0456	0.1107	0.2155	0.4025
21	-0.0006	0.0445	0.1098	0.2123	0.3996
22	-0.0004	0.0451	0.1085	0.2135	0.3989
23	-0.0004	0.0484	0.1160	0.2239	0.4135
24	-0.0006	0.0474	0.1179	0.2261	0.4156
25	0.0004	0.0463	0.1159	0.2223	0.4115
26	0.0010	0.0470	0.1150	0.2264	0.4170
27	0.0006	0.0502	0.1248	0.2639	0.4442
28	-0.0004	0.0478	0.1182	0.2279	0.4198
29	-0.0006	0.0464	0.1127	0.2225	0.4041
30	-0.0005	0.0457	0.1131	0.2222	0.4058

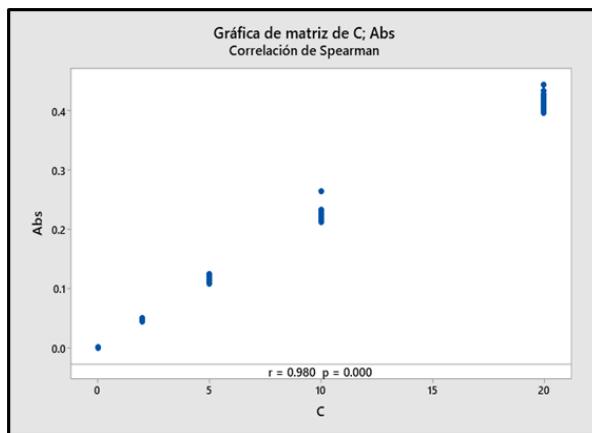
Nota. Tomado de F-LAB-015: Linealidad, COTECNA, s.f.

Se toman los 30 valores de absorbancia y concentración de cada punto de la curva de calibración, detallados en la tabla 27 y se cargan en el programa MINITAB para evaluar la

correlación de Spearman. El resultado de la correlación de Spearman se detalla en la figura 32.

Figura 32

Correlación de Spearman para la curva de calibración del Pb residual



Nota. Tomado de F-LAB-015: Linealidad, COTECNA, s.f.

De la figura 32 se observa que el valor de “p” es 0.000. Como el “p” obtenido es menor que 0.05, se demuestra que existe correlación entre las variables de absorbancia y concentración de plomo en las muestras.

3.4.3.14. Evaluación de la linealidad para el bismuto. Para determinar los valores del bismuto presente en la muestra se utilizó el equipo de “AAS”. Este equipo utiliza el modelo racional nuevo para la ecuación de la curva de calibración. El modelo se detalla en la ecuación 60.

$$C = \frac{A}{aA^2 + bA + c} \quad (60)$$

Donde:

C: Concentración.

A: Absorbancia.

a, b, c: Constantes.

Para determinar la linealidad del bismuto, se recolectaron 30 datos de absorbancia de cada punto de la curva de calibración que se han obtenido de manera experimental en distintos días. Los valores se presentan en la tabla 28.

Tabla 28

Valores de absorbancia por cada punto de calibración para el Bi

Nº	Concentración (mg/L)				
	0	1	2	5	10
Absorbancia					
1	0.000	0.048	0.096	0.225	0.429
2	0.002	0.045	0.090	0.219	0.423
3	0.001	0.048	0.094	0.229	0.437
4	-0.002	0.048	0.094	0.230	0.434
5	0.000	0.044	0.088	0.211	0.411
6	0.000	0.047	0.095	0.231	0.432
7	0.001	0.047	0.096	0.229	0.440
8	0.001	0.047	0.093	0.224	0.431
9	-0.002	0.046	0.090	0.217	0.419
10	0.001	0.044	0.086	0.211	0.407
11	-0.002	0.044	0.087	0.216	0.413
12	-0.001	0.046	0.092	0.214	0.410
13	0.001	0.045	0.091	0.213	0.405
14	-0.001	0.049	0.091	0.211	0.409
15	0.001	0.042	0.086	0.211	0.408
16	0.000	0.045	0.091	0.221	0.421
17	0.002	0.047	0.093	0.226	0.427
18	0.000	0.048	0.094	0.228	0.432
19	-0.001	0.049	0.097	0.233	0.437
20	0.005	0.045	0.089	0.221	0.428
21	0.000	0.046	0.092	0.223	0.424
22	0.000	0.048	0.092	0.225	0.433

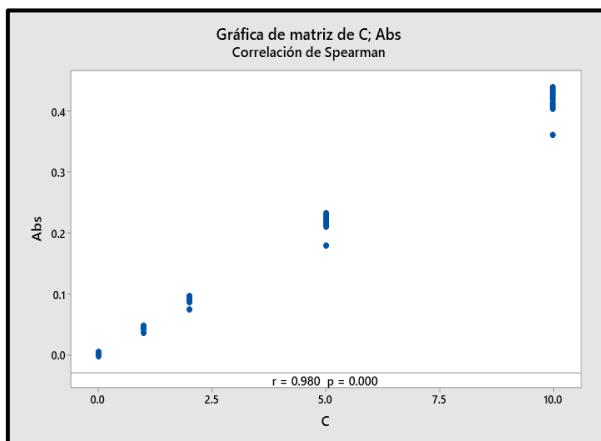
Nº	Concentración (mg/L)				
	0	1	2	5	10
	Absorbancia				
23	0.001	0.044	0.089	0.216	0.423
24	-0.001	0.044	0.091	0.224	0.433
25	-0.001	0.045	0.092	0.222	0.429
26	0.000	0.036	0.075	0.180	0.361
27	0.002	0.046	0.092	0.227	0.430
28	-0.001	0.047	0.091	0.224	0.432
29	0.002	0.046	0.092	0.228	0.438
30	-0.003	0.046	0.094	0.223	0.425

Nota. Tomado de F-LAB-015: Linealidad, COTECNA, s.f.

Se toman los 30 valores de absorbancia y concentración correspondiente a cada punto de la curva de calibración, detallados en la tabla 28 y se cargan en el programa MINITAB para evaluar la correlación de Spearman. El resultado de la correlación de Spearman se detalla en la figura 33.

Figura 33

Correlación de Spearman para la curva de calibración del Bi



Nota. Tomado de F-LAB-015: Linealidad, COTECNA, s.f.

De la figura 33 se observa que el valor de “p” es 0.000. Como el “p” obtenido es menor que 0.05, se demuestra que existe correlación entre las variables de absorbancia y concentración de plomo en las muestras.

3.4.3.15. Incertidumbre. En la presente validación, se va a determinar la incertidumbre para el rango de trabajo que es de 10 % a 75 %.

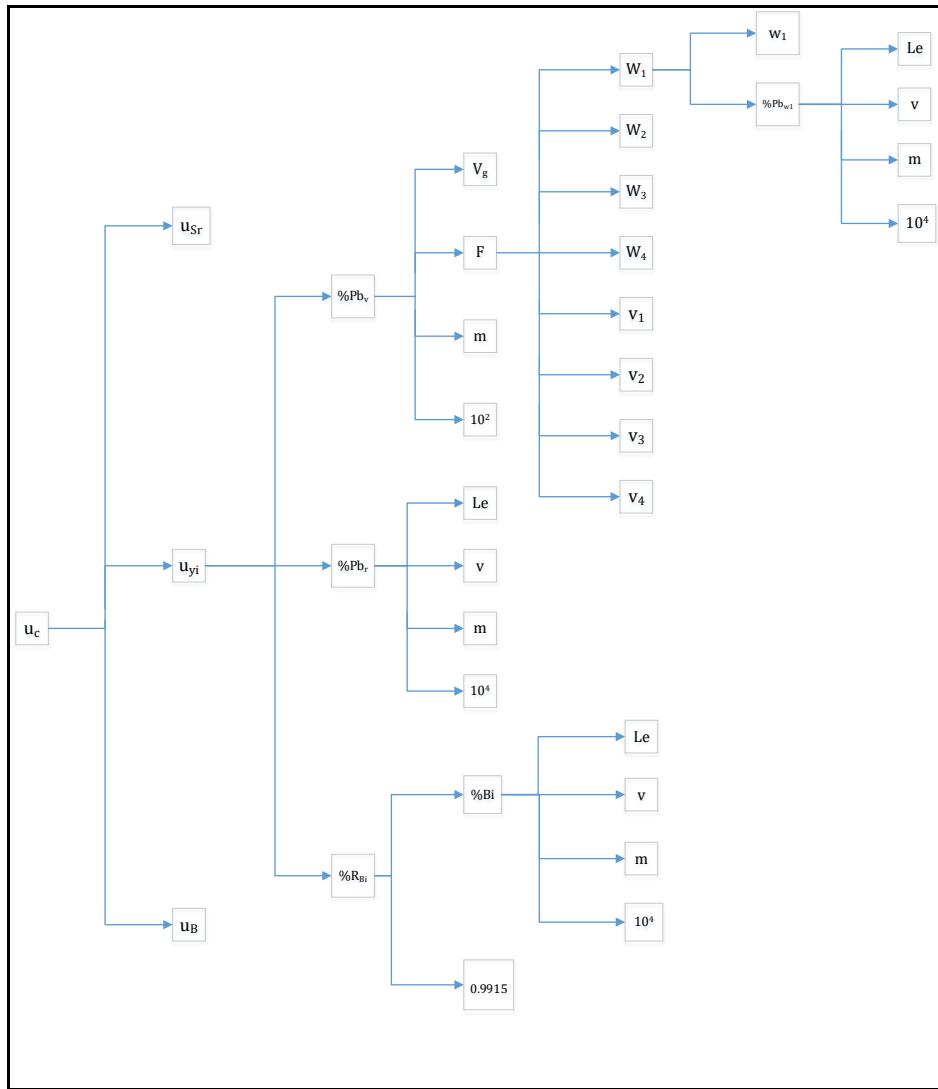
3.4.3.15.1. Mensurando. En la presente validación el mensurando se define de la siguiente manera: Determinación de la concentración de plomo (%) por volumetría, en concentrados polimetálicos.

3.4.3.15.2. Modelo matemático. Se utilizo la ecuación 36 para determinar la concentración de plomo por volumetría en concentrados polimetálicos.

3.4.3.15.3. Fuentes de incertidumbre. En la presente validación se han identificado las principales fuentes de incertidumbre, mediante el diagrama tipo árbol. En la figura 34 se detalla el diagrama tipo árbol para identificar las principales fuentes de incertidumbre.

Figura 34

Diagrama tipo árbol de las fuentes de incertidumbre



Nota. Tomado de F-LAB-021: Evaluación de la incertidumbre, COTECNA, s.f.

Donde:

u_c : Incertidumbre combinada

u_{Sr} : Incertidumbre estándar debido a la precisión del método

u_{yi} : Incertidumbre estándar combinada debido al modelo matemático

u_B : Incertidumbre estándar debido al sesgo del método

Después de haber identificado las fuentes de incertidumbre según lo indicado en la figura 34, el paso siguiente consiste en determinar la incertidumbre estándar.

3.4.3.15.4. Incertidumbre estándar debido a la precisión del método. Para determinar la incertidumbre estándar debido a la fuente de precisión del método se va a requerir los valores de desviación estándar bajo condiciones de repetibilidad por cada nivel que se hallaron en la tabla 8.

Los valores que se requieren para determinar la incertidumbre estándar debido a la precisión del método se presentan en la tabla 29.

Tabla 29

Valores de la precisión del método (Por nivel)

	Nivel 1 (% Pb)	Nivel 2 (% Pb)	Nivel 3 (% Pb)	Nivel 4 (% Pb)
Concentración	9.68	30.84	60.94	75.38
Desviación estándar "Sr"	0.062	0.077	0.094	0.100

Nota. Tomado de F-LAB-012: Evaluación de la incertidumbre, COTECNA, s.f.

Para determinar la incertidumbre estándar debido a la precisión del método se reemplaza los valores por cada nivel que se detalla en la tabla 29 en la ecuación 22. Los resultados de la incertidumbre estándar por cada nivel se presentan en la tabla 30.

Tabla 30

Incertidumbre estándar debido a la precisión del método (Por nivel)

	Nivel 1 (% Pb)	Nivel 2 (% Pb)	Nivel 3 (% Pb)	Nivel 4 (% Pb)
Concentración	9.68	30.84	60.94	75.38
Incertidumbre estándar debido a la precisión del método "u _r "	0.0197	0.0242	0.0296	0.0317

Nota. Tomado de F-LAB-012: Evaluación de la incertidumbre, COTECNA, s.f.

3.4.3.15.5. Incertidumbre estándar debido al sesgo del método. Para determinar la incertidumbre estándar debido a la fuente del sesgo del método se va a requerir los valores del sesgo por cada nivel.

Los valores que se requieren para determinar la incertidumbre estándar debido al sesgo del método se presentan en la tabla 31.

Tabla 31

Valores del sesgo del método (Por nivel)

	Nivel 1 (% Pb)	Nivel 2 (% Pb)	Nivel 3 (% Pb)	Nivel 4 (% Pb)
Concentración:	9.68	30.84	60.94	75.38
PROMEDIO:	9.72	30.88	60.97	75.35
$ B $:	0.060	0.069	0.086	0.083
$S_{ B }$	0.053	0.061	0.076	0.074

Nota. Tomado de F-LAB-012: Evaluación de la incertidumbre, COTECNA, s.f.

Para determinar la incertidumbre estándar debido al sesgo del método se reemplaza los valores por cada nivel que se detalla en la tabla 31 en la ecuación 22. Los resultados de la incertidumbre estándar por cada nivel se presentan en la tabla 32.

Tabla 32

Incertidumbre estándar debido al sesgo del método (Por nivel)

	Nivel 1 (% Pb)	Nivel 2 (% Pb)	Nivel 3 (% Pb)	Nivel 4 (% Pb)
Concentración	9.68	30.84	60.94	75.38
Incertidumbre estándar debido al sesgo del método “ u_B ”	0.0167	0.0192	0.0242	0.0233

Nota. Tomado de F-LAB-012: Evaluación de la incertidumbre, COTECNA, s.f.

3.4.3.15.6. Incertidumbre estándar debido a la ecuación de plomo volumétrico

“ $\%Pb_v$ ”. Para determinar la incertidumbre estándar debido a la ecuación de plomo volumétrico se va a utilizar la ley de propagación de incertidumbre. Por consiguiente, al aplicar la ley de propagación de incertidumbre se tiene la ecuación 61:

$$u_{\%Pb_v}^2 = \left(\frac{\partial \%Pb_v}{\partial V_g}\right)^2 u_{V_g}^2 + \left(\frac{\partial \%Pb_v}{\partial F}\right)^2 u_F^2 + \left(\frac{\partial \%Pb_v}{\partial m}\right)^2 u_m^2 \quad (61)$$

Resolviendo las derivadas parciales se tiene la ecuación 62:

$$u_{\%Pb_v} = \sqrt{\left(\frac{100}{m}\right)^2 \times \left[V_g^2 u_F^2 + F^2 u_{V_g}^2 + \left(\frac{V_g F}{m}\right)^2 u_m^2\right]} \quad (62)$$

3.4.3.15.7. Incertidumbre estándar debido a la ecuación del plomo residual

“%Pb_r”. Para determinar la incertidumbre estándar debido a la ecuación de plomo residual se va a utilizar la ley de propagación de incertidumbre. Por consiguiente, al aplicar la ley de propagación de incertidumbre se tiene la ecuación 63:

$$u_{\%Pb_r}^2 = \left(\frac{\partial \%Pb_r}{\partial Le}\right)^2 u_{Le}^2 + \left(\frac{\partial \%Pb_r}{\partial v}\right)^2 u_v^2 + \left(\frac{\partial \%Pb_r}{\partial m}\right)^2 u_m^2 \quad (63)$$

Resolviendo las derivadas parciales, se obtiene la ecuación 64:

$$u_{\%Pb_r} = \sqrt{\left(\frac{1}{10000 \times m}\right)^2 \left[v^2 u_{Le\%Pb_r}^2 + Le_{\%Pb_r}^2 u_v^2 + \left(\frac{Le_{\%Pb_r} v}{m}\right)^2 u_m^2 \right]} \quad (64)$$

3.4.3.15.8. Incertidumbre estándar debido a la ecuación del residual de bismuto

“%R_{Bi}”. Para determinar la incertidumbre estándar debido a la ecuación del residual de bismuto se va a utilizar ley de propagación de incertidumbre. Por consiguiente, al aplicar la ley de propagación de incertidumbre se tiene la ecuación 65:

$$u_{\%R_{Bi}}^2 = \left(\frac{\partial \%R_{Bi}}{\partial Le}\right)^2 u_{Le}^2 + \left(\frac{\partial \%R_{Bi}}{\partial v}\right)^2 u_v^2 + \left(\frac{\partial \%R_{Bi}}{\partial m}\right)^2 u_m^2 \quad (65)$$

Resolviendo las derivadas parciales de la ecuación, se obtiene la ecuación 66:

$$u_{\%R_{Bi}} = \sqrt{\left(\frac{0.9915}{10000 \times m}\right)^2 \left[v^2 u_{Le\%Bi}^2 + Le_{\%Bi}^2 u_v^2 + \left(\frac{Le_{\%Bi} v}{m}\right)^2 u_m^2 \right]} \quad (66)$$

3.4.3.15.9. Incertidumbre estándar debido a la ecuación de plomo total “%Pb_T”.

Para determinar la incertidumbre estándar debido a la ecuación de plomo total se va a utilizar la ley de propagación de incertidumbre. Por consiguiente, al aplicar la ley de propagación de incertidumbre se tiene la ecuación 67:

$$u_{\%Pb_T}^2 = \left(\frac{\partial \%Pb_T}{\partial \%Pb_v}\right)^2 u_{\%Pb_v}^2 + \left(\frac{\partial \%Pb_T}{\partial \%Pb_r}\right)^2 u_{\%Pb_r}^2 + \left(\frac{\partial \%Pb_T}{\partial \%R_{Bi}}\right)^2 u_{\%R_{Bi}}^2 \quad (67)$$

Resolviendo las derivadas parciales de la ecuación, se obtiene la ecuación 68:

$$u_{\%Pb_T}^2 = u_{\%Pb_v}^2 + u_{\%Pb_r}^2 + u_{\%R_{Bi}}^2 \quad (68)$$

Al reemplazar las incertidumbres estándar obtenidas en la ecuación 62, ecuación 64 y ecuación 66 en la ecuación 68, se obtiene que la incertidumbre estándar para el plomo total y se detalla en la ecuación 69:

$$u_{y_i} = \sqrt{\left(\frac{100}{m}\right)^2 \times \left[V_g^2 u_F^2 + F^2 u_{V_g}^2 + \left(\frac{V_g F}{m}\right)^2 u_m^2\right] + \left(\frac{1}{10000 \times m}\right)^2 \left\{ \left[v^2 u_{Le\%Pbr}^2 + Le_{\%Pbr}^2 u_v^2 + \left(\frac{Le\%Pbr v}{m}\right)^2 u_m^2\right] + (0.9915)^2 \left[v^2 u_{Le\%Bi}^2 + Le_{\%Bi}^2 u_v^2 + \left(\frac{Le\%Bi v}{m}\right)^2 u_m^2\right] \right\}} \quad (69)$$

Los datos para poder calcular la incertidumbre estándar combinada debido al aporte de variables de medición directa del "%Pb_T" se tomaron del registro F-LAB-012: Evaluación de la incertidumbre, COTECNA, s.f. Los valores se detallan en la tabla 33:

Tabla 33

Valores asociados a cada aporte de las variables de medición

Parámetro	Nombre	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4
w ₁	Peso del metálico 1	0.1501	0.1500	0.1500	0.1500
w ₂	Peso del metálico 2	0.1502	0.1499	0.1499	0.1499
w ₃	Peso del metálico 3	0.1502	0.1502	0.1502	0.1502
w ₄	Peso del metálico 4	0.1497	0.1500	0.1500	0.1500
%Pb _{r_{w₁}}	Porcentaje de plomo residual de metálico 1	0.61	0.71	0.71	0.71
%Pb _{r_{w₂}}	Porcentaje de plomo residual de metálico 2	0.44	0.51	0.51	0.51
%Pb _{r_{w₃}}	Porcentaje de plomo residual de metálico 3	0.38	0.56	0.56	0.56
%Pb _{r_{w₄}}	Porcentaje de plomo residual de metálico 4	0.52	0.60	0.60	0.60
W ₁	Peso neto del metálico 1	0.1492	0.1489	0.1489	0.1489
W ₂	Peso neto del metálico 2	0.1495	0.1491	0.1491	0.1491
W ₃	Peso neto del metálico 3	0.1496	0.1494	0.1494	0.1494
W ₄	Peso neto del metálico 4	0.1489	0.1491	0.1491	0.1491

Parámetro	Nombre	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4
v_{g_1}	Volumen de gasto para el metálico 1	29.1	29.0	29.0	29.0
v_{g_2}	Volumen de gasto para el metálico 2	29.1	29.0	29.0	29.0
v_{g_3}	Volumen de gasto para el metálico 3	29.2	29.1	29.1	29.1
v_{g_4}	Volumen de gasto para el metálico 4	29.0	29.0	29.0	29.0
F	Factor de valoración del EDTA	0.005131	0.005138	0.005138	0.005138
m	Masa del concentrado	0.4997	0.2501	0.2498	0.2500
V_g	Volumen de gasto del EDTA	9.3	15.2	29.8	36.2
%Pb _v	Porcentaje de plomo por volumetría	9.55	31.23	61.29	74.40
%Pb _r	Porcentaje de plomo residual	0.18	0.27	0.26	1.00
%R _{Bi}	Porcentaje del Residual de bismuto	0.10	0.35	0.75	0.001
%Pb _T	Porcentaje de plomo total	9.62	31.14	60.80	75.39

Nota. Tomado de F-LAB-012: Evaluación de la incertidumbre, COTECNA, s.f.

Además, el registro F-LAB-012: Evaluación de la incertidumbre, COTECNA, s.f, es un archivo en EXCEL que además de encontrarse los datos por cada nivel se encuentra formulado la ecuación 62, ecuación 64, ecuación 66 y ecuación 69.

Entonces con los valores de la tabla 33, se procede a determinar la incertidumbre estándar para cada nivel. Los valores se detallan en la tabla 34.

Tabla 34

Incertidumbre estándar debido al aporte de las variables de medición

Parámetro	Nombre	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4
$u_{\%Pb_v}$	Incertidumbre estándar asociada a la variable %Pb _v	0.019621	0.063468	0.123806	0.150167
$u_{\%Pb_r}$	Incertidumbre estándar asociada a la variable %Pb _r	0.001824	0.002714	0.002661	0.010170
$u_{\%R_{Bi}}$	Incertidumbre estándar asociada a la variable %R _{Bi}	0.000741	0.002375	0.005114	0.000034
$u_{\%Pb_T}$	Incertidumbre estándar asociada a la variable %Pb _T	0.019720	0.063570	0.123940	0.150511

Nota. Tomado de F-LAB-012: Evaluación de la incertidumbre, COTECNA, s.f.

3.4.3.15.10. Estimación de la incertidumbre combinada. La incertidumbre combinada es la suma de todas las incertidumbres estándar. Cada contribución u_i de una fuente está especificada en el diagrama tipo árbol (Ver figura 33). Por lo tanto, la incertidumbre combinada se determina utilizando la ecuación 70.

$$u_c = \sqrt{u_{S_r}^2 + u_B^2 + u_{\%Pb_T}^2} \quad (70)$$

Los datos para poder calcular la incertidumbre combinada se tomaron del registro F-LAB-012: Incertidumbre-Pb, COTECNA, s.f. Además, el registro F-LAB-012: Incertidumbre-Pb, COTECNA, s.f, es un archivo en EXCEL que además de encontrarse los datos por cada nivel se encuentra formulada la ecuación 70. Los valores utilizados, se detallan en la tabla 35

Tabla 35

Valores para determinar la incertidumbre combinada (Por nivel)

Parámetro	Nombre	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4
u_{S_r}	Incertidumbre estándar debido a la precisión del método	0.0197	0.0242	0.0296	0.0317
u_B	Incertidumbre estándar debido al sesgo del método “ u_B ”	0.0167	0.0192	0.0242	0.0233
$u_{\%Pb_T}$	Incertidumbre estándar asociada a la variable %Pb _T	0.01972	0.06357	0.12394	0.15051
u_c	Incertidumbre combinada	0.03249	0.07070	0.12970	0.15557

Nota. Tomado de F-LAB-012: Evaluación de la incertidumbre, COTECNA, s.f.

3.4.3.15.11. Estimación de la incertidumbre expandida. La incertidumbre expandida “U” se determina utilizando la ecuación 71:

$$U = k \times u_c \quad (71)$$

Donde:

k : Factor de cobertura que depende del nivel de confianza. Para un nivel de confianza del 95%, K es aproximadamente igual a 2

u_c : Incertidumbre combinada.

Los datos para poder calcular la incertidumbre combinada se tomaron del registro F-LAB-012: Incertidumbre-Pb, COTECNA, s.f. Además, el registro F-LAB-012: Evaluación de la incertidumbre-Pb, COTECNA, s.f, es un archivo en EXCEL que además de encontrarse los datos por cada nivel se encuentra formulado la ecuación 71. Los valores utilizados, se detallan en la tabla 36.

Tabla 36.

Incertidumbre expandida (Por nivel)

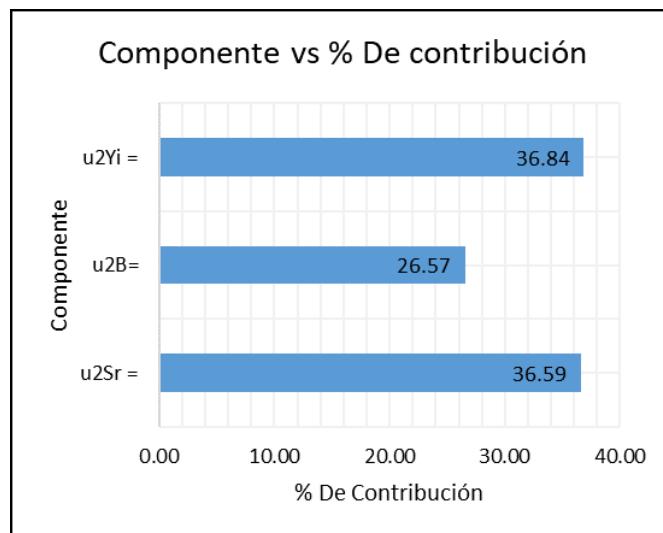
Parámetro	Nombre	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4
U	Incertidumbre expandida	0.07	0.15	0.26	0.32

Nota. Tomado de F-LAB-012: Evaluación de la incertidumbre, COTECNA, s.f.

3.4.3.15.12. Porcentaje de contribución por componente y nivel. El porcentaje de contribución de cada componente para el nivel 1 se detalla en la figura 35.

Figura 35

Gráfica del % contribución por componente (Nivel 1)

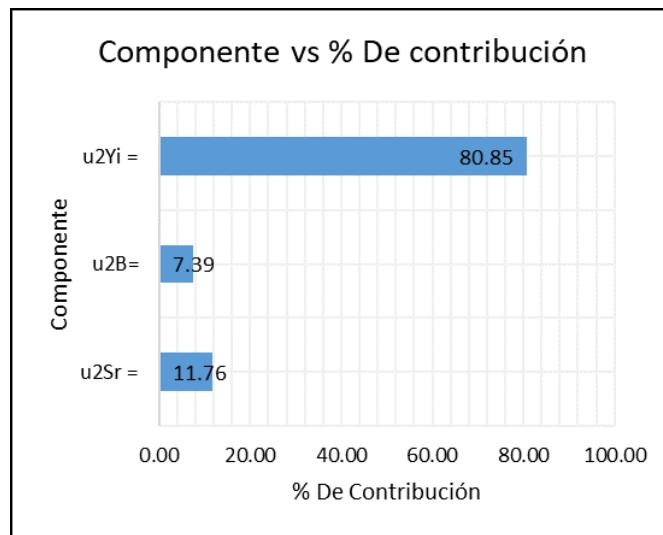


Nota. Tomado de F-LAB-012: Evaluación de la incertidumbre, COTECNA, s.f.

El porcentaje de contribución de cada componente para el nivel 2 se detalla en la figura 36.

Figura 36

Gráfica del % contribución por componente (Nivel 2)

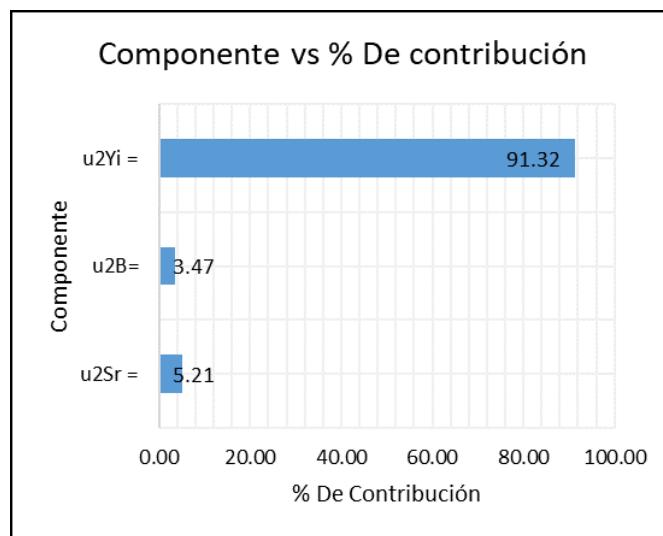


Nota. Tomado de F-LAB-012: Evaluación de la incertidumbre, COTECNA, s.f.

El porcentaje de contribución de cada componente para el nivel 3 se detalla en la figura 37.

Figura 37

Gráfica del % contribución por componente (Nivel 3)

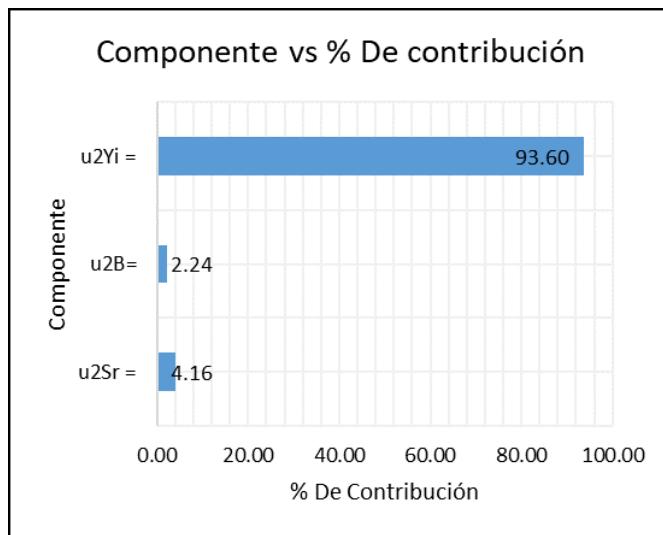


Nota. Tomado de F-LAB-012: Evaluación de la incertidumbre, COTECNA, s.f.

El porcentaje de contribución de cada componente para el nivel 4 se detalla en la figura 38.

Figura 38

Gráfica del % contribución por componente (Nivel 4)



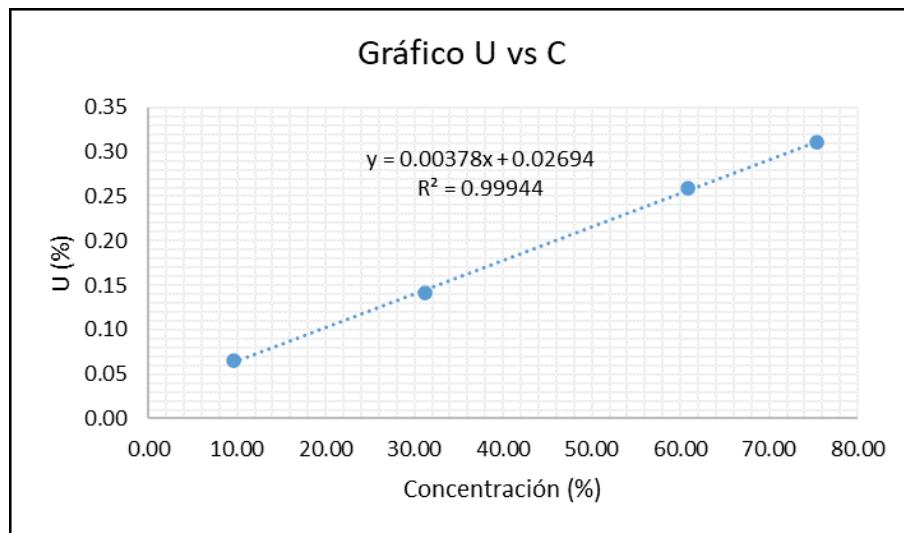
Nota. Tomado de F-LAB-012: Evaluación de la incertidumbre, COTECNA, s.f.

3.4.3.15.13. Ecuación de la incertidumbre expandida versus la concentración. En la tabla 35 nos detalla la incertidumbre expandida “U” por cada nivel de concentración. Esta incertidumbre es puntual por cada nivel. El propósito de relacionar la incertidumbre expandida con la concentración es disponer de la incertidumbre expandida para cualquier valor dentro del intervalo establecido, que va desde el 10 % hasta el 75 %. Debido a que en los ensayos de rutina no se conoce la concentración del plomo presente en el concentrado polimetálico.

Los datos para poder determinar la relación entre la “U” y la concentración se tomaron del registro F-LAB-012: Evaluación de la incertidumbre, COTECNA, s.f. Además, el registro F-LAB-012: Evaluación de la incertidumbre, COTECNA, s.f, es un archivo en EXCEL que grafica los resultados de la relación incertidumbre expandida y la concentración por cada nivel. La relación entre “U” y la concentración, se detalla en la figura 39.

Figura 39

Relación entre la incertidumbre expandida y la concentración del plomo



Nota. Tomado de F-LAB-012: Evaluación de la incertidumbre, COTECNA, s.f.

Como se puede apreciar la incertidumbre expandida “U” está en función de la concentración “C” mediante la siguiente ecuación 72:

$$U = 0.00378C + 0.02694 \quad 72$$

Donde:

U: Incertidumbre expandida

C: Concentración

Esto quiere decir que, para cada resultado correspondiente al ensayo de plomo en concentrados polimetálicos, que se encuentre en el rango de 10 % al 75 %, se puede determinar su incertidumbre expandida.

3.4.4. Evaluaciones y decisiones tomadas

Con la finalidad de asegurar que los resultados de plomo en concentrados polimetálicos sean precisos y exactos, se decide combinar la técnica volumétrica con la técnica instrumental (AAS) y realizar la validación del método.

Para validar el método, se decidió evaluar experimental y estadísticamente las siguientes características de desempeño:

- “LDI”, “LDM”, “LCM” y linealidad.
- Rango de trabajo.
- Selectividad.
- Robustez.
- Incertidumbre.

Luego de realizar la evaluación estadística, se pudo evidenciar el cumplimiento de cada criterio de aceptación que se establece en cada característica de desempeño.

Finalmente, se decide que el método validado utiliza la mejor técnica para determinar el contenido de plomo en concentrados polimetálicos debido a que los resultados en los diferentes ensayos fueron satisfactorios.

3.4.5. Informes, reportes, instructivos, fichas técnicas y formatos, presentados como resultado de la actividad realizada

En la presente validación se utilizaron los siguientes documentos:

- P-SGC-004 Estimación de la Incertidumbre.
- P-SGC-005 Aseguramiento de la Validez de Resultados.
- P-SGC-011 Validación del Método de Ensayo.
- MET-202 Determinación Pb por volumetría.

Además, se utilizaron los siguientes formatos:

- F-LAB-012 LDM y LCM.
- F-LAB-013 Precisión y Veracidad del Método.
- F-LAB-014 Evaluación de la Selectividad.
- F-LAB-015 Linealidad.
- F-LAB-016 Evaluación de la prueba de Robustez.
- F-LAB-021 Evaluación de la Incertidumbre.
- F-SGC-018 Informe de Validación Pb.

Capítulo IV. Discusión de resultados e implicancias

4.1. Contribuciones al desarrollo de la empresa

Para la presente validación tuve que implementar los siguientes formatos:

- F-LAB-012 LDM y LCM.
- F-LAB-013 Precisión y Veracidad del Método.
- F-LAB-014 Evaluación de la Selectividad.
- F-LAB-015 Linealidad.
- F-LAB-016 Evaluación de la prueba de Robustez.
- F-LAB-021 Evaluación de la Incertidumbre.

Luego tuve que actualizar los siguientes documentos:

- Manual de la calidad -COTECNA DEL PERU
- P-SGC-002 Instalaciones y Condiciones ambientales
- P-SGC-004 Estimación de la Incertidumbre.
- P-SGC-005 Aseguramiento de la Validez de Resultados.
- P-SGC-011 Validación del Método de Ensayo.

Finalmente tuve que realizar la capacitación en los siguientes temas:

- Términos y definiciones de los parámetros de validación.
- Requisito 7.2 de la Norma NTP-ISOIEC 17025:2017.
- En la directriz DA-acr-06D.
- En la directriz DA-acr-09D.
- En la directriz DA-acr-20D.
- Eficacia del sistema de gestión.

4.2. Impacto de la propuesta (Económico, tecnológico, ambiental)

Los 6 método de ensayo se validaron al finalizar el 2019 (Incluyendo el método de determinación de plomo por volumetría). Luego se sigue el proceso de ampliación ante el INACAL. Finalmente, el INACAL otorga la ampliación al laboratorio COTECNA a mediados del 2020.

Desde ese momento la cantidad de muestras que ingreso al laboratorio COTECNA fue aumentado en cada año. La cantidad de muestra se detalla en la tabla 37:

Tabla 37

Cantidad de muestras (Por año)

Mes	2024	2023	2022	2021	2020
Enero	7286	3902	3680	3384	716
Febrero	6657	4525	3713	2696	470
Marzo	5261	5427	3685	2946	381
Abril	4610	5336	2971	3539	478
Mayo	5047	6024	3621	2430	822
Junio	3495	4394	4044	3357	565
Julio	6571	3858	4018	3812	787
Agosto	6087	4286	5086	3503	1056
Septiembre	7093	3463	4713	3638	1044
Octubre	5861	4560	5397	4627	1280
Noviembre	5870	4667	5259	5569	1810
Diciembre	7449	4791	3518	4961	2111
Total	71282	55233	49705	44462	11520

Nota. Tomado de F-SIG-016: Informe de revisión por la dirección, COTECNA, s.f.

Finalmente, el aumento de muestra indica que los clientes confían en los resultados emitidos por del laboratorio COTECNA.

Conclusiones

Se demuestra de manera experimental y estadísticamente que el método: "Determinación de plomo por volumetría, en concentrados polimetálicos" es preciso bajo condiciones de repetibilidad ya que cumple con el criterio de aceptación especificado en el ítem 3.4.3.2.

Se demuestra de manera experimental y estadísticamente que el método: "Determinación de plomo por volumetría, en concentrados polimetálicos" es preciso bajo condiciones de reproducibilidad ya que cumplen con el criterio de aceptación especificado en el ítem 3.4.3.2.

Se demuestra de manera experimental y estadísticamente que el método: "Determinación de plomo por volumetría, en concentrados polimetálicos" es veras ya que cumplen con el criterio de aceptación especificado en el ítem 3.4.3.3.

Se demuestra de manera experimental y estadísticamente que el método: "Determinación de plomo por volumetría, en concentrados polimetálicos" es exacto ya que cumplen con los criterios de aceptación especificados en los ítems 3.4.3.2 y 3.4.3.3.

Se demuestra de manera experimental y estadísticamente que el método: "Determinación de plomo por volumetría, en concentrados polimetálicos" es lineal en el rango establecido de 10 % al 75 % ya que cumplen con los criterios de aceptación especificados en el ítem 3.4.3.4.

Se demuestra de manera experimental y estadísticamente que el método: "Determinación de plomo por volumetría, en concentrados polimetálicos" es selectivo bajo las condiciones propuestas en la presente validación ya que cumplen con el criterio de aceptación especificado en el ítem 3.4.3.5.

Se demuestra que el método: "Determinación de plomo por volumetría, en concentrados polimetálicos" es robusto en los factores de variabilidad evaluados en la

presente validación ya que cumplen con el criterio de aceptación especificado en el ítem 3.4.3.6.

Se demuestra de manera experimental y estadísticamente que el método: "Determinación de plomo por volumetría, en concentrados polimetálicos" cumple con los requisitos específicos descritos en la marcha analítica, ya que cumple con los criterios especificados en los ítems 3.4.3.3, 3.4.3.4, 3.4.3.5, 3.4.3.6 y 3.4.3.15.

Se demuestra de manera experimental y estadísticamente que la incertidumbre expandida para cualquier valor que se encuentre en rango establecido de 10 % al 75 % sigue un comportamiento lineal de acuerdo con el ítem 3.4.3.15.13

Recomendaciones

En caso se detecte un punto atípico se recomienda no eliminar este valor basado solo en el resultado estadístico, ya que el posible punto atípico puede ser el único posible valor convencionalmente verdadero. Se debe realizar el reensayo y evaluar las fuentes de error y tomar acciones para minimizar o eliminar el error.

Se recomienda distribuir las áreas para evitar la contaminación cruzada y en caso sea necesario controlar las condiciones ambientales de las diferentes áreas.

Se recomienda realizar las verificaciones tanto en los equipos como en los materiales volumétricos para garantizar la validez del resultado obtenido.

Se recomienda preparar materiales de referencia interno en diferentes productos y en distintos niveles de concentración para poder tener bajo control los ensayos de rutina.

Se recomienda realizar el control permanente de las gráficas de control de los materiales de referencia. A fin de identificar posibles sesgos y/o tendencia, para poder tomar acciones inmediatas para minimizar y/o eliminar los posibles sesgos y/o tendencias.

Referencias bibliográficas

- [1] Norma Técnica Peruana NTP-ISO/IEC 17025:2017 Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración, 3^a Edición, el 03 de enero de 2018.
- [2] Eurolab España. P.P. Morillas y colaboradores. Guía EURACHEM: La adecuación al uso de los métodos analíticos – Una Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados (1^a ed. 2016).
- [3] Directriz para la validación de métodos de Ensayo.
- [4] TEXT ON VALIDATION OF ANALYTICAL PROCEDURES. ICH HARMONISED TRIPARTITE GUIDELINE.
- [5] Norma Técnica Peruana NTP-ISO 5725-1:1999 (revisada el 2018) EXACTITUD (VERACIDAD Y PRECISIÓN) DE LOS MÉTODOS Y RESULTADOS DE MEDICIÓN. Parte 1: Principios y definiciones generales, 1^a Edición el 29 de diciembre de 1999.
- [6] Norma Técnica Peruana NTP-ISO 5725-3:2000 (revisada el 2018) EXACTITUD (VERACIDAD Y PRECISIÓN) DE LOS MÉTODOS Y RESULTADOS DE MEDICIÓN. Parte 3: Medidas intermedias de precisión de un método de medición normalizado, 1^a Edición el 09 de agosto del 2000.
- [7] Eurolab España. Guía CG 4 EURACHEM / CITAC: Cuantificación de la Incertidumbre en Medidas Analíticas (1^a ed. 2012).
- [8] Norma Técnica Peruana NTP-ISO 13545:2017 Concentrados de sulfuro de plomo. Determinación del contenido de plomo. Método de titulación con EDTA después de la digestión ácida, 1^a Edición, el 05 de julio de 2017.
- [9] American Society for Testing and Materials. Standard Practices from Ores and Related Metallurgical Materials by Acid Digestion, E2941-21, 2021.
- [10] American Society for Testing and Materials. Standard Specification for Reagent Water, D1193-06, 2018.

[11] Norma Técnica Peruana NTP-ISO 12743:2017 Concentrados de cobre, plomo, cinc y níquel – Procedimientos de muestreo para determinar el contenido de metales y humedad, 1^a Edición, el 05 de diciembre de 2017.

[12] Skoog, Douglas A., Donald M. West, F. James Holler y Stanley R. Crouch. Fundamentos de química analítica. Novena edición.

[13] Gary D. Christian. Química analítica. Sexta edición.

[14] Norma Técnica Peruana NTP-ISO 5725-2:2021 (revisada el 2021) Exactitud (veracidad y precisión) de los métodos y resultados de medición. Parte 2: Método básico para la determinación de la repetibilidad y reproducibilidad de un método de medición normalizado. 2^a Edición.

[15] Technical Material and Preparations: Guidance for generating and reporting methods of analysis in support of pre- and post-registration data requirements for Annex II (part A, Section 4) and Annex III (part A, Section 5) of Directive 91/414.

[16] GUIDELINES FOR VALIDATION OF ANALYTICAL METHODS FOR NON-AGRICULTURAL PESTICIDE ACTIVE INGREDIENTS AND PRODUCTS.

[17] U.S. Environmental Protection Agency. Method 200.7: Determination of Metals and Trace Elements in Water and Wastes by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, revision 4.4. T.D. Martin, C.A. Brockhoff, J.T. Creed, and EMMC Methods Work Group - Method 200.7, Revision 4.4 (1994).

[18] U.S. Environmental Protection Agency. Method 200.8: Determination of trace Elements in Water and Wastes by Inductively Coupled Plasma- Mass Spectrometry, revision 5.4. J.T. Creed, C.A. Brockhoff, and T.D. Martin - Method 200.8, Revision 5.4 (1994)

[19] Code of Federal Regulations 40, Ch. 1- Part 136 - Guidelines Establishing Test Procedures for the Analysis of Pollutants– Appendix B – Definition and Procedure for the Determination of the Method Detection Limit. Revision 1.11.

[20] AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23 rd. edition, Washington, 2017.

[21] Vocabulario Internacional de Metrología Conceptos fundamentales y generales, y términos asociados (VIM), 3ra edición en español 2012, Traducido de la 3ra edición del VIM 2008, NIPO:074-13-004-1 (Edición digital), Centro Español de Metrología.

[22] W. Schmid y R. Lazos, Guía para Estimar la Incertidumbre de la Medición, Centro Nacional de Metrología, México, mayo 2000.

Anexos

	Pág.
Anexo 1: Carta de uso de información.....	1
Anexo 2: Plan de validación.....	2
Anexo 3: Reporte de resultados (Rango de trabajo – Analista 1)	3
Anexo 4: Reporte de resultados (Rango de trabajo – Analista 2)	4
Anexo 5: Reporte de resultados (Selectividad)	5
Anexo 6: Reporte de resultados (Robustez)	6
Anexo 7: Hoja de trabajo (Rango de trabajo – Analista 1).....	8
Anexo 8: Hoja de trabajo (Rango de trabajo – Analista 2).....	10
Anexo 9: Hoja de trabajo (Selectividad).....	12
Anexo 10: Hoja de trabajo (Robustez)	13

Anexo 1: Carta de uso de información

Lima, 10 de diciembre de 2020

Señora

Ing. Sonia Torre Tapay
Jefe de laboratorio de COTECNA del Perú S.A
Jr. Trinidad Celis 1630, Urb. Elio - Cercado de Lima

Presente. -

Yo, Ricardo Rojas Huamaní, identificado con DNI 43200513, trabajador de la empresa COTECNA del Perú S.A con el cargo de Coordinador SIG-QA/QC, me presento ante usted y solicito lo siguiente:

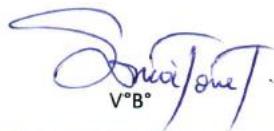
Se me pueda brindar la información correspondiente a la validación del método de plomo por volumetría con el fin de presentarlo como tema en el proceso de titulación de suficiencia profesional por experiencia laboral del suscrito. Debo manifestar que la información solicitada, se mantendrá estrictamente de manera confidencial y será utilizada solo para fines correspondiente del informe de titulación por experiencia laboral.

Agradeciendo la atención a la presente, quedo de Ud.

Atentamente,

Ricardo Rojas Huamaní

Ricardo Rojas Huamaní
Coordinador SIG – QA/QC
COTECNA del Perú S.A


VºBº

Con la conformidad de esta jefatura, se
se autoriza la presente solicitud.

15/12/2020

Anexo 2: Plan de validación

Plan de Validación para la Implementación de métodos (Lab. Químico)				
Sede: Lima				
Parámetros	Determinación de Cu (MET-200)	Determinación de Zn (MET-201)	Determinación de Pb (MET-202)	Determinación de Ag (MET-100)
Disciplina	Fisicoquímicos	Fisicoquímicos	Fisicoquímicos	Química instrumental
Subdisciplina	Gravimetría	Gravimetría	Gravimetría	Especrometría Atómica
Método	Actualizar el MET-200	Actualizar el MET-201	Actualizar el MET-202	Actualizar el MET-100
LDI	-	-	-	10 repeticiones en un día por analito y por equipo
LDM	-	-	-	7 repeticiones por día en 3 días distintos por analito y por equipo
LCM	-	-	-	10 repeticiones en un día por analito y por equipo
Rango de trabajo	10 % - 40 %	10 % - 65 %	10 % - 75 %	LCM (g/t) - 300 g/t
Niveles	Nivel 1: 9.80 % (GBM321-16 + AD) Nivel 2: 23.90 (OREAS 993) Nivel 3: 45.98 (OREAS 992b)	Nivel 1: 9.80 % (CPb-3 + AD) Nivel 2: 21.23 % (RR 21-4208) Nivel 3: 49.30 % (OREAS 354) Nivel 4: 66.0 % (MRI-CZn-001+ AD)	Nivel 1: 9.80 % (RR 21-1973 + AD) Nivel 2: 31.13 % (MRI-Cpb-001) Nivel 3: 60.94 % (MRI-CPb-002) Nivel 4: 76.0 % (QAP + AD)	Nivel 1: LCM Nivel 2: 51.4 g/t (CZn-4) Nivel 3: 156 g/t (MRI-CCu-004) Nivel 4: 325 g/t (MRI-Ccu-002 + AD)
Precisión del método	10 repeticiones por nivel y en días distintos	10 repeticiones por nivel y en días distintos	10 repeticiones por nivel y en días distintos	10 repeticiones por cada nivel en días distintos por analito y por equipo
Veracidad del método	10 repeticiones por nivel en días distintos y por equipo	10 repeticiones por nivel en días distintos y por equipo	10 repeticiones por nivel en días distintos y por equipo	10 repeticiones por cada nivel en días distintos por analito y por equipo
Rango dinámico lineal (RDL)	-	-	-	30 datos obtenidos de la curva de calibración por cada analito en distintos días.
Especificidad y/o Selectividad	7 repeticiones de la matriz mas compleja	7 repeticiones de la matriz mas compleja	7 repeticiones de la matriz mas compleja	7 repeticiones de la matriz mas compleja por cada analito
Robustez	8 repeticiones por cada analito (0.2000 g, 0.2500 g y 0.5000 g)	8 repeticiones por cada analito (0.2000 g, 0.2500 g y 0.5000 g)	8 repeticiones por cada analito (0.2000 g, 0.2500 g y 0.5000 g)	8 repeticiones por cada analito (0.2500 g, 0.5000 g y 1.0000 g)
Incertidumbre	Evaluación de los datos obtenidos y elaboración de la plantilla	Evaluación de los datos obtenidos y elaboración de la plantilla	Evaluación de los datos obtenidos y elaboración de la plantilla	Evaluación de los datos obtenidos y elaboración de la plantilla

Anexo 3: Reporte de resultados (Rango de trabajo – Analista 1)

Reporte de Resultados de Plomo - Volumetría											
Instrucción de Trabajo:	Rango Trabajo	Método ensayo:	MET - 202		Tipo de Muestreo		N.A				
Tipo de muestra:		Titulante:	EDTA		Indicador:	Xilenol Orange					
Elemento:	Pb	Concentración:	0.025 N		Código Bureta:	VH-B-3					
	1	2	3	4	Promedio	Factor	Mat. Refencia	Rango (%)			
WPb metálico neto =	0.1488	0.1492	0.1489	0.1491	0.1490	0.005129					
Vgastado =	29.0	29.1	29.0	29.1	29.1						
	1	2	3	4							
WPb metálico =	0.1500	0.1502	0.1500	0.1501							
%Pb residual=	0.767	0.690	0.742	0.682							
Ítem	Código de Muestra	Peso de muestra (g)	Vgastado (ml)	Concentración de Pb _{volumétrica} (%)	Concentración de Pb _{Residual} (%)	Concentración de R _{Bi} (%)	%R _{Bi} ≡ %Pb (%)	Concentración de Pb _{Total} (%)	Criterio del Rango (R): R ≤ 0.20%	Conc. Reportada en Promedio (%)	
1	Nivel 2: Pb.1	0.2500	15.1	30.98	0.22	0.41	0.41	30.79	0.08	Cumple	30.83
2	Nivel 2: Pb.2	0.2501	15.1	30.97	0.25	0.35	0.35	30.87			
3	Nivel 2: Pb.3	0.2499	15.1	30.99	0.24	0.40	0.40	30.84	0.06	Cumple	30.87
4	Nivel 2: Pb.4	0.2502	15.1	30.95	0.29	0.35	0.35	30.90			
5	Nivel 2: Pb.5	0.2498	15.1	31.00	0.25	0.42	0.41	30.84	-	-	-
7	CPb-002.1	0.2502	30.1	61.70	0.22	1.00	1.00	60.93	0.15	Cumple	61.00
8	CPb-002.2	0.2499	29.9	61.37	0.29	0.59	0.58	61.08			
9	CPb-002.3	0.2504	30.0	61.45	0.28	0.67	0.67	61.07	0.08	Cumple	61.02
10	CPb-002.4	0.2497	29.9	61.42	0.29	0.73	0.72	60.98			
11	CPb-002.5	0.2504	30.0	61.45	0.39	0.79	0.78	61.05	-	-	-
16	QAP-EA-02Pb.1	0.2502	36.6	75.03	0.33	0.00	0.00	75.35	0.20	Cumple	75.25
17	QAP-EA-02Pb.2	0.2502	36.5	74.82	0.33	0.00	0.00	75.15			
18	QAP-EA-02Pb.3	0.2502	36.6	75.03	0.27	0.00	0.00	75.30	0.11	Cumple	75.35
19	QAP-EA-02Pb.4	0.2500	36.6	75.09	0.32	0.00	0.00	75.40			
20	QAP-EA-02Pb.5	0.2500	36.5	74.88	0.28	0.00	0.00	75.16	-	-	-

Reporte de Resultados de Plomo - Volumetría											
Instrucción de Trabajo:	Rango Trabajo	Método ensayo:	MET - 202		Tipo de Muestreo		N.A				
Tipo de muestra:		Titulante:	EDTA		Indicador:	Xilenol Orange					
Elemento:	Pb	Concentración:	0.025 N		Código Bureta:	VH-B-3					
	1	2	3	4	Promedio	Factor	Mat. Refencia	Rango (%)			
WPb metálico neto =	0.1493	0.1493	0.1490	0.1492	0.1492	0.005136					
Vgastado =	29.1	29.1	29.0	29.0	29.1						
	1	2	3	4							
WPb metálico =	0.1502	0.1502	0.1499	0.1502							
%Pb residual=	0.601	0.591	0.583	0.663							
Ítem	Código de Muestra	Peso de muestra (g)	Vgastado (ml)	Concentración de Pb _{volumétrica} (%)	Concentración de Pb _{Residual} (%)	Concentración de R _{Bi} (%)	%R _{Bi} ≡ %Pb (%)	Concentración de Pb _{Total} (%)	Criterio del Rango (R): R ≤ 0.20%	Conc. Reportada en Promedio (%)	
1	Nivel 1: Pb.1	0.4999	9.4	9.66	0.16	0.12	0.12	9.71	0.03	Cumple	9.69
2	Nivel 1: Pb.2	0.4999	9.4	9.66	0.14	0.12	0.12	9.68			
3	Nivel 1: Pb.3	0.5002	9.4	9.65	0.17	0.09	0.09	9.74	0.08	Cumple	9.78
4	Nivel 1: Pb.4	0.5002	9.5	9.76	0.15	0.09	0.09	9.81			
5	Nivel 1: Pb.5	0.5002	9.5	9.76	0.16	0.10	0.10	9.81	-	-	-

Anexo 4: Reporte de resultados (Rango de trabajo – Analista 2)

Reporte de Resultados de Plomo - Volumetría											
Instrucción de Trabajo:	Rango Trabajo	Método ensayo:	MET - 202		Tipo de Muestreo	N.A					
Tipo de muestra:	Titulante:	EDTA	Indicador:			Xilenol Orange					
Elemento:	Plomo	Concentración:	0.025 N		Código Bureta:	VH-B-3					
	1	2	3	4	Promedio	Factor	Mat. Refencia	Rango (%)			
WPb metálico neto =	0.1489	0.1491	0.1494	0.1491	0.1491	0.005138					
Vgastado =	29.0	29.0	29.1	29.0	29.0						
	1	2	3	4							
WPb metálico =	0.1500	0.1499	0.1502	0.1500							
%Pb residual=	0.712	0.505	0.565	0.603							
Ítem	Código de Muestra	Peso de muestra (g)	V _{gastado} (ml)	Concentración de Pb _{volumétrica} (%)	Concentración de Pb _{Residual} (%)	Concentración de R _{Bi} (%)	%R _{Bi} ≡ %Pb (%)	Concentración de Pb _{Total} (%)	Criterio del Rango (R): R ≤ 0.20%	Conc. Reportada en Promedio (%)	
1	Nivel 2: Pb.1	0.2501	15.1	31.02	0.27	0.35	0.35	30.94	0.05	Cumple	30.91
2	Nivel 2: Pb.2	0.2502	15.1	31.01	0.24	0.37	0.37	30.88			
3	Nivel 2: Pb.3	0.2498	15.0	30.85	0.27	0.36	0.36	30.76	0.02	Cumple	31.00
5	Nivel 2: Pb.4	0.2500	15.1	31.03	0.30	0.34	0.34	30.99			
6	Nivel 2: Pb.5	0.2500	15.1	31.03	0.28	0.30	0.30	31.01			
7	CPb-002.1	0.2498	29.8	61.29	0.26	0.76	0.75	60.80	0.15	Cumple	60.88
8	CPb-002.2	0.2503	29.9	61.38	0.30	0.73	0.72	60.95			
9	CPb-002.3	0.2499	29.8	61.27	0.29	0.61	0.61	60.95	0.13	Cumple	60.89
10	CPb-002.4	0.2500	29.8	61.24	0.27	0.70	0.69	60.82			
11	CPb-002.5	0.2500	29.9	61.45	0.27	0.64	0.64	61.09	-	-	-
16	QAP-EA-02Pb.1	0.2500	36.2	74.40	1.00	0.00	0.00	75.39	0.18	Cumple	75.49
17	QAP-EA-02Pb.2	0.2501	35.9	73.75	1.83	0.00	0.00	75.58			
18	QAP-EA-02Pb.3	0.2499	35.9	73.81	1.56	0.00	0.00	75.37	0.01	Cumple	75.38
19	QAP-EA-02Pb.4	0.2499	36.1	74.22	1.16	0.00	0.00	75.38			
20	QAP-EA-02Pb.5	0.2499	36.1	74.22	1.19	0.00	0.00	75.41	-	-	-

Reporte de Resultados de Plomo - Volumetría											
Instrucción de Trabajo:	Rango Trabajo	Método ensayo:	MET - 202		Tipo de Muestreo	N.A					
Tipo de muestra:	Titulante:	EDTA	Indicador:			Xilenol Orange					
Elemento:	Plomo	Concentración:	0.025 N		Código Bureta:	VH-B-3					
	1	2	3	4	Promedio	Factor	Mat. Refencia	Rango (%)			
WPb metálico neto =	0.1492	0.1495	0.1496	0.1489	0.1493	0.005131					
Vgastado =	29.1	29.1	29.2	29.0	29.1						
	1	2	3	4							
WPb metálico =	0.1501	0.1502	0.1502	0.1497							
%Pb residual=	0.614	0.444	0.382	0.524							
Ítem	Código de Muestra	Peso de muestra (g)	V _{gastado} (ml)	Concentración de Pb _{volumétrica} (%)	Concentración de Pb _{Residual} (%)	Concentración de R _{Bi} (%)	%R _{Bi} ≡ %Pb (%)	Concentración de Pb _{Total} (%)	Criterio del Rango (R): R ≤ 0.20%	Conc. Reportada en Promedio (%)	
1	Nivel 1: Pb.1	0.4997	9.3	9.55	0.18	0.11	0.11	9.62	0.02	Cumple	9.63
2	Nivel 1: Pb.2	0.5003	9.4	9.64	0.13	0.13	0.12	9.64			
3	Nivel 1: Pb.3	0.4999	9.4	9.65	0.17	0.12	0.12	9.70	0.08	Cumple	9.74
4	Nivel 1: Pb.4	0.4999	9.5	9.75	0.16	0.13	0.13	9.78			
5	Nivel 1: Pb.5	0.5000	9.4	9.65	0.19	0.12	0.12	9.71	-	-	-

Anexo 5: Reporte de resultados (Selectividad)

Reporte de Resultados de Plomo - Volumetría											
Instrucción de Trabajo:	IT-608	Método ensayo:	MET - 202	Tipo de Muestreo		N.A					
Tipo de muestra:	Selectividad	Titulante:	EDTA	Indicador:		Xilenol Orange					
Elemento:	Plomo	Concentración:	0.025 N	Código Bureta:		VH-B-4					
	1	2	3	4	Promedio	Factor	Mat. Refencia				
WPb metálico neto =	0.1495	0.1494	0.1493	0.1494	0.1494	0.005134	MRI-CPb-002				
Vgastado =	29.1	29.1	29.1	29.1	29.1		60.22-61.43%				
	1	2	3	4							
WPb metálico =	0.1501	0.1500	0.1501	0.1501							
%Pb residual=	0.3953	0.3886	0.5335	0.4824							
ítem	Código de Muestra	Peso de muestra (g)	V _{gastado} (ml)	Concentración de Pb _{volumetría} (%)	Concentración de Pb _{Residual} (%)	Concentración de R _{Bi} (%)	%R _{Bi} = %Pb (%)	Concentración de Pb _{Total} (%)	Criterio del Rango (R): R ≤ 0.20%	Conc. Reportada en Promedio (%)	
22	4209-1	0.2497	30.0	61.68	0.27	0.94	0.94	61.02	0.07	Cumple	61.05
23	4209-2	0.2500	30.1	61.81	0.29	1.02	1.01	61.09			
24	4209-3	0.2502	30.1	61.76	0.29	0.79	0.79	61.27	0.17	Cumple	61.18
25	4209-4	0.2497	30.0	61.68	0.25	0.84	0.83	61.10			
26	4209-5	0.2499	30.1	61.84	0.27	0.98	0.97	61.14	0.11	Cumple	61.19
27	4209-6	0.2501	30.2	61.99	0.29	1.04	1.03	61.25			
28	4209-7	0.2502	30.1	61.76	0.28	0.89	0.88	61.17	0.10	Cumple	61.12
29	4209-8	0.2502	30.1	61.76	0.32	1.03	1.02	61.07			
30	CPB-002-1	0.2502	29.9	61.35	0.33	0.78	0.78	60.91	N.A	N.A	60.91

Anexo 6: Reporte de resultados (Robustez)

Reporte de Resultados de Plomo - Volumetría										
Instrucción de Trabajo:	Robustez	Método ensayo:	MET - 202		Tipo de Muestreo	N.A				
Tipo de muestra:		Titulante:	EDTA		Indicador:	Xilenol Orange				
Elemento:	Pb	Concentración:	0.025 N		Código Bureta:	Ecotec 259				
	1	2	3	4	Promedio	Factor	Mat. Refencia	Rango (%)		
WPb metálico neto =	0.1496	-	-	-	0.1496	0.005122				
Vgastado =	29.20				29.2					
	1	2	3	4						
WPb metálico =	0.1504									
%Pb residual=	0.563									
Ítem	Código de Muestra	Peso de muestra (g)	Vgastado (ml)	Concentración de Pb _{volumétrica} (%)	Concentración de Pb _{Residual} (%)	Concentración de R _{Bi} (%)	%R _{Bi} ≡ %Pb (%)	Concentración de Pb _{Total} (%)	Criterio del Rango (R): R ≤ 0.20%	Conc. Reportada en Promedio (%)
1	CPb002-1	0.2504	29.960	61.28	0.27	0.75	0.74	60.81	-	-
8	CPb002-8	0.2496	29.90	61.35	0.33	0.71	0.71	60.98	-	-

Reporte de Resultados de Plomo - Volumetría										
Instrucción de Trabajo:	Robustez	Método ensayo:	MET - 202		Tipo de Muestreo	N.A				
Tipo de muestra:		Titulante:	EDTA		Indicador:	Xtenol Orange				
Elemento:	Plomo	Concentración:	0.025 N		Código Bureta:	VH-B-4				
	1	2	3	4	Promedio	Factor	Mat. Refencia	Rango (%)		
WPb metálico neto =	-	0.1496	-	-	0.1496	0.005123				
Vgastado =		29.20			29.2					
	1	2	3	4						
WPb metálico =		0.1504								
%Pb residual=		0.544								
Ítem	Código de Muestra	Peso de muestra (g)	V _{gastado} (ml)	Concentración de Pb _{volumétrica} (%)	Concentración de Pb _{Residual} (%)	Concentración de R _{Bi} (%)	%R _{Bi} ≡ %Pb (%)	Concentración de Pb _{Total} (%)	Críterio del Rango (R): R ≤ 0.20%	Conc. Reportada en Promedio (%)
2	CPb002-2	0.2504	29.925	61.22	0.36	0.72	0.71	60.87	-	-
7	CPb002-7	0.2496	29.90	61.37	0.22	0.74	0.73	60.86	-	-

Reporte de Resultados de Plomo - Volumetría										
Instrucción de Trabajo:	Robustez	Método ensayo:	MET - 202		Tipo de Muestreo	N.A				
Tipo de muestra:		Titular:	EDTA		Indicador:	Xilenol Orange				
Elemento:	Pb	Concentración:	0.025 N		Código Bureta:	VH-B-4				
	1	2	3	4	Promedio	Factor	Mat. Refencia	Rango (%)		
WPb metálico neto =	-	-	0.1487	-	0.1487	0.005113				
Vgastado =			29.09		29.1					
	1	2	3	4						
WPb metálico =			0.1496							
%Pb residual=			0.569							
Ítem	Código de Muestra	Peso de muestra (g)	V _{gastado} (ml)	Concentración de Pb _{volumétrica} (%)	Concentración de Pb _{Residual} (%)	Concentración de R _{Bi} (%)	%R _{Bi} ≡ %Pb (%)	Concentración de Pb _{Total} (%)	Criterio del Rango (R): R ≤ 0.20%	Conc. Reportada en Promedio (%)
3	CPb002-3	0.2504	29.945	61.15	0.30	0.75	0.74	60.70	-	-
6	CPb002-6	0.2496	29.90	61.25	0.32	0.67	0.66	60.91	-	-

Reporte de Resultados de Plomo - Volumetría

Instrucción de Trabajo:	Robustez	Método ensayo:	MET - 202	Tipo de Muestreo	N.A
Tipo de muestra:		Titulante:	EDTA	Indicador:	Xilenol Orange
Elemento:	Plomo	Concentración:	0.025 N	Código Bureta:	Ecotec 259

	1	2	3	4	Promedio	Factor	Mat. Refencia	Rango (%)
WPb metálico neto =	-	-	-	0.1489	0.1489	0.005129		
Vgastado =				29.03	29.0			

	1	2	3	4
WPb metálico =				0.1496
%Pb residual=				0.479

Ítem	Código de Muestra	Peso de muestra (g)	V _{gastado} (ml)	Concentración de Pb _{volumétrica} (%)	Concentración de Pb _{Residual} (%)	Concentración de R _{Bi} (%)	%R _{Bi} ≡ %Pb (%)	Concentración de Pb _{Total} (%)	Criterio del Rango (R): R ≤ 0.20%	Conc. Reportada en Promedio (%)	Incertidumbre Expandida "U" Reportada (%)
4	CPb002-4	0.2504	29.950	61.34	0.27	0.79	0.78	60.83	-	-	-
5	CPb002-5	0.2496	29.90	61.44	0.29	0.79	0.78	60.95	-	-	-

Anexo 7: Hoja de trabajo (Rango de trabajo – Analista 1)

Código: F-LAB-023
Nº Versión: 01

F.E: 2019/08/12
Página 1 de 2

COTECNA

Hoja de Trabajo - Vía Húmeda (Volumetría)

Método ensayo: Yut-202 N° Instrucción trabajo: Verificación - Rango de trabajo
 Elemento: Pb Código Bureta: UH-B-3
 Código balanza: Eute - 019 Código Plancha calentamiento: Eute - 157
 Fecha inicio: 27-02-23 Fecha término: 28-02-23

Nº	Código muestra	Peso muestra (g)	Volumen gastado(ml)	Observaciones
	Newl 2.1	0,2500	15.10	Blend
	· 2	0,2501	15.10	
	· 3	0,2499	15.10	
	· 4	0,2502	15.10	
	· 5	0,2499	15.10	
	CPb002 .1	0,2502	30.10	M(15-Cpb-002 sobre 31)
	· 2	0,2499	29.90	
	· 3	0,2504	30.0	
	· 4	0,2497	29.90	
	· 5	0,2504	30.0	
	QAP-EA-02Pb-1	0,2262	36.60	QAP-EA-02Pb / Ensayo
	-2	0,2262	36.50	de Ajustado)
	-3	0,2262	36.60	se adiciona 3ml de
	-4	0,2260	36.60	la solución 1 a
	-5	0,2260	36.50	cada muestra.

Estandarización de la solución titulante:

	1	2	3	4	Promedio
Peso metálico (g):	0,1500	0,1502	0,1500	0,1501	0,1490
Volumen gastado (ml):	29.10	29.10	29.10	29.10	29.10
Factor:	0.005129				

COTECNA

Hoja de Trabajo - Vía Húmeda (Volumetría)

Método ensayo: CWT-282 N° Instrucción trabajo: Página - de

Elemento: Pb Código Bureta: 111-2

Código balanza: E-F-28 Código Blancha calentamiento: b-t-1-2

Fecha inicio: 82-01-2014 Fecha fin: _____

Nº	Código muestra	Peso muestra (g)	Volumen gastado(ml)	Observaciones
	Nº Pb-1	0.4999	9.40	Blend.
	-2	0.4999	9.4	
	-3	0.5002	9.4	
	-4	0.5002	9.50	
	-5	0.5002	9.50	

Estandarización de la solución titulante:

	1	2	3	4	Promedio
Peso metálico (g):	0.1502	0.1502	0.1499	0.1502	0.1492
Volumen gastado (ml):	29.10	29.10	29.00	29.10	29.1
Factor:	0.005136				

Anexo 8: Hoja de trabajo (Rango de trabajo – Analista 2)

Código: F-LAB-023 Nº Versión: 01	F.E: 2019/08/12 Página 1 de 2																																																																																		
COTECNA																																																																																			
Hoja de Trabajo - Vía Húmeda (Volumetría)																																																																																			
Método ensayo:	<u>MET-202</u>	Nº Instrucción trabajo:	<u>Rango de trabajo</u>																																																																																
Elemento:	<u>Pb</u>	Código Bureta:	<u>UH-B-3</u>																																																																																
Código balanza:	<u>Loter - 019</u>	Código Plancha calentamiento:	<u>COTEC-157</u>																																																																																
Fecha inicio:	<u>28-02-23</u>	Fecha término:	<u>28-02-23</u>																																																																																
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th>Nº</th> <th>Código muestra</th> <th>Peso muestra (g)</th> <th>Volumen gastado(ml)</th> <th>Observaciones</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1</td><td>Núm 2 . 1</td><td>0.2501</td><td>15.1</td><td>BLEND</td></tr> <tr><td>2</td><td></td><td>0.2502</td><td>15.1</td><td></td></tr> <tr><td>3</td><td></td><td>0.2498</td><td>15.0</td><td></td></tr> <tr><td>4</td><td></td><td>0.2500</td><td>15.1</td><td></td></tr> <tr><td>5</td><td></td><td>0.2500</td><td>15.1</td><td></td></tr> <tr><td>1</td><td>CPb002 . 1</td><td>0.2498</td><td>29.8</td><td>MRI - CPb-002 (sobre 33)</td></tr> <tr><td>2</td><td></td><td>0.2503</td><td>29.9</td><td></td></tr> <tr><td>3</td><td></td><td>0.2499</td><td>29.8</td><td></td></tr> <tr><td>4</td><td></td><td>0.2500</td><td>29.8</td><td></td></tr> <tr><td>5</td><td></td><td>0.2500</td><td>29.9</td><td></td></tr> <tr><td>1</td><td>QAP-EN-02Pb-1</td><td>0.2260</td><td>36.2</td><td>QAP-EN-02 Pb</td></tr> <tr><td>2</td><td></td><td>0.2261</td><td>35.9</td><td>(Ensayo de Aptitud)</td></tr> <tr><td>3</td><td></td><td>0.2259</td><td>35.9</td><td>Se adicionó 5ml de</td></tr> <tr><td>4</td><td></td><td>0.2259</td><td>36.1</td><td>la solución a cada</td></tr> <tr><td>5</td><td></td><td>0.2259</td><td>36.1</td><td>muestra.</td></tr> </tbody> </table>				Nº	Código muestra	Peso muestra (g)	Volumen gastado(ml)	Observaciones	1	Núm 2 . 1	0.2501	15.1	BLEND	2		0.2502	15.1		3		0.2498	15.0		4		0.2500	15.1		5		0.2500	15.1		1	CPb002 . 1	0.2498	29.8	MRI - CPb-002 (sobre 33)	2		0.2503	29.9		3		0.2499	29.8		4		0.2500	29.8		5		0.2500	29.9		1	QAP-EN-02Pb-1	0.2260	36.2	QAP-EN-02 Pb	2		0.2261	35.9	(Ensayo de Aptitud)	3		0.2259	35.9	Se adicionó 5ml de	4		0.2259	36.1	la solución a cada	5		0.2259	36.1	muestra.
Nº	Código muestra	Peso muestra (g)	Volumen gastado(ml)	Observaciones																																																																															
1	Núm 2 . 1	0.2501	15.1	BLEND																																																																															
2		0.2502	15.1																																																																																
3		0.2498	15.0																																																																																
4		0.2500	15.1																																																																																
5		0.2500	15.1																																																																																
1	CPb002 . 1	0.2498	29.8	MRI - CPb-002 (sobre 33)																																																																															
2		0.2503	29.9																																																																																
3		0.2499	29.8																																																																																
4		0.2500	29.8																																																																																
5		0.2500	29.9																																																																																
1	QAP-EN-02Pb-1	0.2260	36.2	QAP-EN-02 Pb																																																																															
2		0.2261	35.9	(Ensayo de Aptitud)																																																																															
3		0.2259	35.9	Se adicionó 5ml de																																																																															
4		0.2259	36.1	la solución a cada																																																																															
5		0.2259	36.1	muestra.																																																																															
Estandarización de la solución titulante:																																																																																			
Peso metálico (g):	1 <u>0.1500</u>	2 <u>0.1499</u>	3 <u>0.1502</u>	4 <u>0.1500</u>	Promedio <u>0.1491</u>																																																																														
Volumen gastado (ml):	29.0	29.0	29.1	29.0	29.0																																																																														
Factor:	<u>0.005138</u>																																																																																		

Hoja de Trabajo - Vía Húmeda (Volumetría)

Método ensayo:	PCT-202	Nº Instrucción trabajo:	Rango de trabajo.
Elemento:	Pb	Código Bureta:	UH-B-3
Código balanza:	EQUATEC - 019	Código Plancha calentamiento:	EQUATEC-157
Fecha inicio:	02-03-23	Fecha término:	2-03-23

Estandarización de la solución titulante:

	1	2	3	4	Promedio
Peso metálico (g):	0.1501	0.1502	0.1502	0.1497	0.1493
Volumen gastado (ml):	29.1	29.1	29.2	29.0	29.1
Factor:	0.005131				

Anexo 9: Hoja de trabajo (Selectividad)

Código: F-LAB-023
Nº Versión: 01

F.E: 2019/08/12
Página 1 de 2

COTECNA

Hoja de Trabajo - Vía Húmeda (Volumetría)

Método ensayo: RET- 202

Nº Instrucción trabajo: SELECTIVIDAD

Elemento: Pb

Código Bureta: VI+ - 34

Código balanza: elotec - 019

Código Plancha calentamiento: EUTEC - 157

Fecha inicio: 15 - 03 - 23

Fecha término: 16-03-23

Estandarización de la solución titulante:

	1	2	3	4	Promedio
Peso metálico (g):	0.1501	0.1500	0.1501	0.1501	0.1494
Volumen gastado (ml):	29.10	29.10	29.10	29.10	29.1
Factor:	0.005134				

Anexo 10: Hoja de trabajo (Robustez)

Código: F-LAB-023
Nº Versión: 01

F.E: 2019/08/12
Página 1 de 2



Hoja de Trabajo - Vía Húmeda (Volumetría)

Método ensayo: MET-202 N° Instrucción trabajo: Robuster
Elemento: Pb Código Bureta: Eustec 259
Código balanza: Eustec -019 Código Plancha calentamiento: Eustec -157
Fecha inicio: 6-03-21 Fecha término: 7-03-21

Estandarización de la solución titulante:

	1	2	3	4	Promedio
Peso metálico (g):	0.1547				
Volumen gastado (ml):	29.20				
Factor:					



Hoja de Trabajo - Vía Húmeda (Volumetría)

Método ensayo: MTR-202 N° Instrucción trabajo: Pabellón 2

Elemento: Pb Código Bureta: NH-B-4

Código balanza: 2.5.1.2019 Código Plancha calentamiento: 2.4.1.12

Fecha inicio: 6-12-13 Fecha término: 7

Estandarización de la solución titulante:

	1	2	3	4	Promedio
Peso metálico (g):	0.1504				
Volumen gastado (ml):	29.20				
Factor:					

COTECNA

Hoja de Trabajo - Vía Húmeda (Volumetría)

Método ensayo: MEF-202 N° Instrucción trabajo: Robuster
Elemento: Pb Código Bureta: UH-B-4
Código balanza: Loter - 019 Código Plancha calentamiento: Loter - 157
Fecha inicio: 6-03-23 Fecha término: 7-03-23

Estandarización de la solución titulante:

	1	2	3	4	Promedio
Peso metálico (g):	454.70				
Volumen gastado (ml):	29.50				
Factor:					

COTECNA

Hoja de Trabajo - Vía Húmeda (Volumetría)

Método ensayo: MER-202 N° Instrucción trabajo: Robust

Elemento: Pb Código Bureta: 150-155-250

Código balanza: 2019 - 019 Código Plancha calentamiento: 8-1-12

Fecha inicio: 6-03-22 Fecha término: 2-04-22

Estandarización de la solución titulante:

	1	2	3	4	Promedio
Peso metálico (g):	0.1496				
Volumen gastado (ml):	29.03				
Factor:					