

24/15



Universidad Nacional Autónoma de México

Escuela Nacional de Estudios Profesionales
" ZARAGOZA "

VALIDACION
DE UN METODO ANALITICO PARA
CONCENTRADO DE COBRE

T E S I S

Que Presenta

RAUL JUAREZ RUBI

Para obtener el título de:

Químico Farmacéutico Biólogo



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

- I. Introducción
- II. Fundamentación
- III. Planteamiento del Problema
- IV. Objetivos
- V. Hipótesis de Trabajo
- VI. Material y Métodos
- VII. Validación
- VIII. Material de Referencia
- IX. Método analítico a validar
- X. Evaluación estadística
- XI. Resultados
- XII. Conclusiones
- XIII. Apéndice

INTRODUCCION

En la organización de la Secretaría de Hacienda y Crédito Público, se encuentran diferentes Direcciones Generales encargadas de proporcionar la información necesaria para el óptimo funcionamiento de los objetivos fijados por la Secretaría. Algunas de las funciones que desempeñan tales Direcciones son conocidas, como por ejemplo: registro y pago de impuestos a vehículos, a comercios y a personas físicas.

La función que ejerce cada una de las Direcciones Generales quedan explicadas en la Política impuesta por la Secretaría de Hacienda, que se encarga de manejar todo lo referente al pago de impuestos y de la solicitud de préstamos de dinero y crédito a diferentes países del mundo y las Direcciones Generales son las encargadas de cumplir con dichos objetivos.

En lo referente a la exportación e importación de toda la variedad de productos debemos mencionar que la encargada para la captación y recepción de documentos y muestras para su posterior pago al fisco, es la Dirección General de Aduanas y del estudio que se le debe de efectuar a dicha muestra tanto física, química y de ingeniería, es la Dirección General de Laboratorio Central.

Esta Dirección General, proporciona servicios de apoyo y asistencia técnica a los diferentes organismos públicos y privados en materia de muestreo, análisis químicos y físicos y de estudios de ingeniería, para coadyuvar en la determinación de pagos fiscales, así como de la comprobación en la calidad de los materiales de consumo que son adquiridos por las diferentes Direcciones de la propia Secretaría.

En lo que a muestreo se refiere, el Laboratorio Central señala a través de manuales, los métodos de muestreo (32) que deben de ser aplicados, para que la muestra sea representativa de los lotes de material que es exportado o importado. Entre las muestras que son sujetas en sus diferentes especialidades al análisis químico, se encuentran las siguientes: leche, suero en polvo, grasas, alimentos humanos y animales, compuestos químicos elaborados, productos farmacéuticos, fertilizantes, colorantes, aceites esenciales, preparaciones químicas, resinas, hules, papeles, textiles, refractarios, deri-

vados del petróleo, vidrio, cristal, piel, metales, aleaciones, productos metalúrgicos, concentrado de minerales, etc.

Ahora bien, dada la responsabilidad que se tiene de obtener resultados confiables, se debe de constar con procedimientos de control que aseguren de una manera eficaz la calidad de estos, debido a que es el concentrado de cobre el que alcanza cifras enormes de exportación y por la gran responsabilidad que implica el corroborar el contenido del material que causa pago de impuestos, se hace necesario validar el método analítico para cuantificar cobre y fierro en el concentrado de cobre.

II. FUNDAMENTACION

Los beneficios que aporta la validación de métodos analíticos son grandes, considerando que ésta permite, después de conocer el comportamiento de un proceso bajo diferentes condiciones de operación, el utilizarlo en lo posible para procesos rutinarios.

La validación es el punto esencial en un sistema de control de la calidad que nos proporciona resultados para la toma de decisiones en la aplicación o la sustitución de una técnica aplicada para un procedimiento determinado (1).

Se ha mencionado que de nuestro país se exportan miles de toneladas de mineral, principalmente concentrado de cobre, siendo ésta una de las causas para contar con técnicas analíticas precisas y exactas. Por esto, se propone validar el método analítico de rutina para corroborar que es funcional y que al ser utilizado bajo condiciones de operación producirá los resultados confiables que son requeridos.

III. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El establecer un sistema que implique la validación de un método analítico, es fundamental para la obtención de resultados con la calidad esperada. Esta validación es una secuencia lógica del tratamiento estadístico de los resultados analíticos obtenidos, que nos servirán como parámetro para determinar los límites de funcionalidad, es decir un método puede ser preciso pero no exacto y viceversa. Sin los procesos que están implícitos en la validación, podríamos presumir erróneamente que el método reuna las cualidades suficientes para los fines perseguidos. Con los parámetros que se establecen para la validación, podemos perfectamente "calificar" un método analítico y de esta manera utilizarlo.

En el Laboratorio Central, se tiene la necesidad de validar los métodos analíticos para la aplicación inmediata de éstos, en los diferentes servicios de la Institución, por esto, el trabajo es avocado a una necesidad práctica y de aplicación real.

IV. OBJETIVOS

Generales:

Implantar un sistema para la validación de un método analítico, que permita detectar y corregir los errores debidos al azar y sistemáticos.

Particulares:

Determinar la exactitud, precisión (repetición, replicación) - linealidad, del método analítico para la determinación de los elementos de cobre y fierro que se encuentran en el concentrado de cobre.

V. HIPOTESIS DE TRABAJO

La técnica analítica para determinar cobre y fierro en concentrado de cobre por método volumétrico, será validada para establecer que pue de ser utilizada como un método de rutina.

VI. MATERIAL Y METODOS

A) Material

Material de vidrio para el análisis de una muestra.

- 2 buretas graduadas de 50 ml. cada una (Pyrex)
- 1 embudo de filtración rápida (Pyrex)
- 1 frasco gotero de 30 ml.
- 2 matraces aforados de 100 ml. (Pyrex)
- 2 matraces Erlenmeyer de 200 ml. (Pyrex)
- 2 pipetas volumétricas de 10 ml. (Pyrex)
- 2 probetas graduadas de 50 ml. (Pyrex)
- 4 vasos de precipitados de 400 ml. (Pyrex)
- 1 vidrio de reloj (Pyrex)
- 1 vidrio de reloj para pesadas
- 1 pincel para limpiar el vidrio de reloj
- 4 circunferencias de papel filtro Whatman No. 41
- 1 soporte universal
- 1 agitador magnético
- 1 barra magnética de 2 cm.

Reactivos:

Acido clorhídrico concentrado	G. R. *
Acido nítrico concentrado	G. R. *
Acido sulfúrico concentrado	G. R. *
Acido fosfórico concentrado	G. R. *
Hidróxido de amonio	G. R. *
Bifluoruro de amonio	G. R. *
Tiosulfato de sodio	G. R. *
Difenil amina sulfonato de bario	G. R. *

* grado reactivo.

B) Métodos

El método a validar es un método volumétrico cuyo principio es la disolución ácida del mineral, valorando el cobre yodométricamente y el hierro dicromatómetricamente, para el cobre y el hierro -- respectivamente.

El método estadístico utilizado es la prueba de hipótesis de Fisher, Bartlett's Chi-cuadrada, y el Análisis de Variancia, para probar - la interacción inter-analistas.

VII. VALIDACION

La validación es un juicio que proporciona el fundamento para decidir si un método reúne las condiciones necesarias para su aplicación en análisis químico. Los parámetros que suministran la información para decidir si un método es o no funcional son estudiadas con la herramienta estadística, es claro que un método que es válido para una situación, puede no serlo en otra (1). Existen diferentes definiciones en cuanto a validación se refiere, de las cuales mencionamos las siguientes:

- "Comprobación y verificación de la efectividad y reproducibilidad de una técnica, una operación o un proceso". (43)
- "Es el proceso para determinar que tan adecuada es una metodología para proporcionar resultados analíticos dentro de un margen establecido". (42)
- "Un documento desarrollado por los pasos críticos en un proceso de fabricación, el cual requiere control a través del uso apropiado de procesos rutinarios de los productos con una propiedad". (44)
- "Confianza que tiene una compañía en sus trabajos de proceso, que se está haciendo o que se harán en ésta". (45)
- "Sirve para el útil propósito de asegurar consistencia y reproducibilidad en los ciclos de esterilización, bajo condiciones ideales y bajo condiciones de operación". (46)

Procediendo de lo general a lo particular (1, 2) se dice que una técnica es un principio científico que se utiliza para proporcionar la información necesaria y la adaptación de éste con el propósito de seleccionar la medición, se denomina método.

La dirección necesaria para la utilización del método es llamado procedimiento y el conjunto de indicaciones que deben seguirse sin excep

ción, para la aceptación de resultados analíticos es denominado, protocolo.

La validación de las técnicas analíticas dependen del conocimiento científico que se tenga de éstas. Es una metodología que esta basada en el uso de material de referencia, de gráficas de control y de la utilización de herramientas estadísticas para su evaluación matemática (3, 26).

Un método validado es necesario pero no suficiente para la producción de datos útiles, dado que se requiere de un grado de habilidad por parte del analista y esta habilidad constituye un factor crítico en el proceso de medición que debe ser evaluado. Es común que los datos obtenidos por diferentes laboratorios sobre la misma muestra, utilizando la misma metodología, pueden mostrar un alto grado de variabilidad, que es detectado por técnicas estadísticas y por tal razón sería recomendable el análisis interlaboratorio en el proceso de validación.

Cabe señalar que la validez dependerá de las condiciones establecidas y del plan de muestreo. Las condiciones representan la conceptualización del problema que se debe de resolver y el plan la muestra que debe de ser analizada y los datos que se requieren (31, 38).

A) Exactitud y Precisión.

Existen problemas en cuanto a los términos de exactitud y precisión relacionados en el proceso de validación de un método analítico, por lo que se decidió apegarse a las definiciones establecidas por la National Bureau of Standards (NBS) publicadas en el Analytical Chemistry (37, 39).

. Exactitud:

Es una determinación de que tan cercano un resultado, o la media de una serie de valores concuerda con el valor real. Las condiciones en la que el experimento debe de efectuarse son condiciones controladas, es decir, misma muestra, mismo analista, mismos instrumentos, el mismo día y en el mismo laboratorio. Debemos hacer una consideración, si el método es exacto bajo condiciones controladas, debe de ser exacto en condiciones de rutina, por lo que también es probado bajo esas consideraciones como se verá más adelante.

• **Precisión:**

Se refiere a la semejanza de una serie de análisis sobre la misma muestra. La precisión esta comúnmente expresada en términos de desviación estandard de una serie de resultados sobre la misma muestra. Las mediciones de la precisión deben de calificarse en términos de posibles fuentes de variabilidad como son: replicación repetición, y reproducción (26,29).

• **Replicación:**

Mide la variabilidad entre repeticiones analíticas sobre la misma muestra, con los mismos analistas, los mismos aparatos, el mismo día de análisis, los mismos reactivos, el mismo laboratorio, estas condiciones también son denominadas Condiciones Optimas de Operación (CO) (26,29).

• **Repetición:**

Mide la variabilidad entre repeticiones analíticas sobre la misma muestra, pero que al menos el analista, los instrumentos y los días sean diferentes, como lo muestra la tabla 1. También es denominada como Condiciones de Rutina (CR) (26, 29).

Reproducción:

Mide la variabilidad entre repeticiones analíticas sobre la misma muestra, en diferentes laboratorios, diferentes analistas y diferentes instrumentos; el día puede ser el mismo o diferente, como se observa en la siguiente tabla que refleja los requerimientos de las condiciones.

Fuente de Variabilidad	Replicación	Repetición	Reproducción
Muestra	Misma	Misma	Misma
Analista	Mismo	Al menos	Diferente
Instrumento	Mismo	Uno de estos	Diferente
Días	Mismo	Es diferente	Mismo o diferente
Laboratorio	Mismo	Mismo	Diferente

Tabla 1. Fuentes de variabilidad para determinar la precisión.

Estadísticamente se hace una distinción cuidadosa entre una cantidad real (por ejemplo, una concentración verdadera) y su estimado (por ejemplo, la media de un número de determinaciones de la concentración).

La precisión está compuesta de errores al azar y de interlaboratorios y errores sistemáticos no identificados en laboratorios individuales. Estos errores se distribuyen normalmente.

Algunos investigadores prefieren el término de imprecisión al de precisión, para evitar la dificultad lingüística, decimos que el procedimiento es más preciso cuando la medición de la precisión decrece. La colaboración entre estadistas y químicos analíticos es tan importante que las dificultades semánticas deben de ser eliminadas (3, 25, 36).

B) Linearidad:

Es una medida del grado al cual la curva de calibración analítica se aproxima a una línea recta, o el grado al cual la sensibilidad es constante (sensibilidad es la pendiente de la curva de calibración analítica expresada como la relación del cambio de señal al cambio de sustancia a analizar).

Cuando se determina la linearidad se debe especificar el rango analítico de la determinación, el cual indica la más alta y la más baja concentración de la sustancia a ser determinada.

El rango de trabajo (linearidad de la muestra), indica que concentraciones de la muestra pueden ser determinadas por el método sin cambios en las diluciones especificadas en el mismo y operando bajo las mismas condiciones. (41)

VIII. MATERIAL DE REFERENCIA

Un material de referencia puede ser definido como un material homogéneo con propiedades específicas, tales como: identidad, pureza, matriz, que ha sido certificado por una organización calificada (9, 30).

Este material puede ser una sustancia pura o una sustancia con una matriz definida, (30, 39, 40) (a las sustancias puras se les denominaba estándar primario generalmente para la referencia de trabajo, es decir un patrón comparativo al análisis de la muestra problema).

Ocurre que cuando un material de referencia no reúne las condiciones de matriz, se desarrolla un material de referencia interno, el cual cumple con las características deseadas y de esta manera es utilizado como referencia primaria. (37) Los materiales de referencia internos deben de ser analizados por el mejor método conocido, se debe de manejar de la misma manera que un material de referencia primario y para certificar que la muestra es estable, se debe de analizar periódicamente.

Un gran número de condiciones externas afectan la precisión de la muestra, como lo es la temperatura, la limpieza del material con el cual fue preparado, etc. El entrenamiento del personal y la supervisión continua de sus operaciones, es parte de un proceso de seguridad de la calidad, deben de minimizar los errores asociados con los factores extrínsecos en la medición de la muestra.

(26)

1. Antecedentes:

El cobre es uno de los elementos más antiguos que se conocen con el cual se fabricaban instrumentos rudimentarios. La edad de cobre se dice, sigue muy de cerca a la edad de piedra y quizá sus propiedades y el hecho de que se encontraba en forma natural (nativo) con

relativa abundancia, le dieron la preferencia sobre los demás metales. Los Romanos y los Griegos lo alearon con el estaño para fabricar el bronce, aleación muy usada en aquellos tiempos. Los Romanos lo extrajeron de la Isla de Chipre (Cyprus) de donde derivó su nombre latino Cuprum y su símbolo moderno Cu, ya que en aquellos tiempos era el del espejo de la Diosa Venus y su símbolo era (15)

La forma y el nombre del compuesto como se encuentra en la naturaleza se muestra en la tabla 2. Se le encuentra más abundante --mente como sulfuro: es más escaso como carbonato y como óxido, --pues estos minerales se han ido agotando en el transcurso del tiempo en virtud de la enorme explotación que se hace de ellos. Los yacimientos más notables de cobre natural en México son: el Distrito Norte de Baja California, en los Distritos de Arío de Rosales, Calcoman, Huetamo, Maravatio, Zinapécuaro y Zitácuaro en Michoacán.

2. Metalurgia del Cobre:

La metalurgia del cobre consiste de una serie de procesos, tanto --para obtener el cobre en grado puro, como para obtener el concentrado del mineral. Actualmente los minerales que se extraen de las minas generalmente son de bajo contenido de cobre, por lo que se --hace necesario concentrarlos para aumentar el porcentaje de dicho elemento. (12)

El mineral extraído de las minas en forma de rocas es transportado a los centros metalúrgicos, donde se hace pasar por diferentes molinos para reducir el tamaño de partícula, hasta lograr que pase la malla 100, de aquí se transporta por medio de bandas transportadoras hasta el lugar donde se va a concentrar. (12, 22)

MINERALES DE COBRE

Nombre del Mineral	Fórmula Química	% Cu	Propiedades distintivas del mineral en polvo	Se descompone en ácidos.
Calcopirita	$CuFeS_2$	34.5	Negro verdoso	HNO_3
Bornita	Cu_5FeS_4	63.3	Negro grisáceo	"
Cuprita	Cu_2O	88.8	Café rojizo brillante	HNO_3 y HCl
Tenorita	CuO	79.8	Negro Terroso	"
Calcosita	Cu_2S	79.8	Gris-plomo	HNO_3
Covelita	CuS	66.4	Negro brillante	"
Tetrahedrita	$5Cu_2S \cdot 2(Cu, Fe, Zn)_2S \cdot 2Sb_2S_3$	variable	Gris a negro rojizo	Agua regia
Tenantita	$5Cu_2S_2(Cu, Fe, Zn)_2S \cdot 2As_2S_3$	variable	Gris a negro rojizo	"
Manaquita	$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	57.5	Verde pálido o brillante	HNO_3 y HCl
Azurita	$2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	55.4	Azul	"
Atacamita	$CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$	14.9	Verde manzana	"
Crisocola	$CuO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$	36.2	Verde azulado o blanco	HNO_3
Enargita	$3Cu_2SAs_2S_5$	48.3	Gris a negro manchado	Agua regia
Cobre nativo	Cu	95	Color rosa salmón	HNO_3

Tabla 2. Nombres más comunes del mineral encontrado en la naturaleza.

Los procedimientos más usuales de concentración son: por medio de mesas lavadoras y por medio de flotación.

A) Concentración por mesas lavadoras.

Se utilizan mesas de acero inoxidable con forma de charola, con un pequeño ángulo de inclinación, de aproximadamente 5°. El mineral se coloca en la parte superior, éste es arrastrado por medio de una corriente de agua, desde la parte superior hasta la más baja donde es detenido y llevado nuevamente al extremo superior por cepillos con cerdas metálicas de acero inoxidable, generalmente se le adapta a la charola un sistema de agitación, de tal manera que siempre se estén decantando porciones de agua que contiene el desecho del mineral. El mineral con contenido de valor se deposita en el fondo de la charola y posteriormente es transportado por medio de bandas hacia los hornos de secado.

B) Concentración por medio de flotación.

Una instalación de esta naturaleza consta de: una tolva por donde se conduce el mineral a las quebradoras, que tienen como objetivo el reducir el tamaño como se mencionó anteriormente. De estas quebradoras pasa el mineral a los molinos donde sufren una trituración fina que los prepara para ser clasificados en tamices.

Clasificados los polvos, pasan a la primera celda de flotación donde se lleva a cabo la primera concentración, estas celdas son recipientes en forma de cuba, con una propela que provoca un espumado debido a la adición de detergente de agua.

El mineral finamente pulverizado es captado por las burbujas formadas y como en el procedimiento anterior, se decanta la espuma, solo que aquí el producto decantado es aquel que contiene el mineral de valor mientras que en el fondo queda depositado el resto sin valor.

El material que no sirve, puede ser desechado, o se puede intentar una concentración más por medio de la cianuración, cuando contiene algunas veces oro y plata, se puede fundir para extraer estos metales.

3. Preparación del material de referencia:

Para llevar a cabo la parte experimental, es necesario contar con material de referencia con la matriz adecuada, que sea representativa de las muestras para las cuales el método será validado, por lo que para la elaboración, se tomaron en cuenta los elementos que constituyen al concentrado de cobre, la forma en la que estos se encuentran y la cantidad presente.

En realidad preparar un material de referencia formando la matriz por medio de la adición de los componentes, es una tarea laboriosa. Imaginémoslo adicionando fierro, níquel, cobalto, plata, oro, zinc y cobre en forma de sales de sulfato; además añadir calcio y magnesio en forma de óxidos. Por otra parte cuidar las cantidades que deben de ser añadidas, desde trazas (0.1 g. por tonelada) como ocurre con el oro, níquel y cobalto, hasta las concentraciones más elevadas (entre 15 y 40%) como es el caso del fierro, azufre y cobre. (42)

En nuestro caso se utilizó como material de referencia el mismo material que se exporta a diferentes industrias en el mundo, con el propósito de mantener una homogeneidad en cuanto a la muestra de referencia se refiere.

Tomamos como método para la elaboración del material de referencia un método que ha sido estudiado en Francia y que nosotros hemos adoptado por considerar que dicho procedimiento está adecuado a nuestras condiciones de operación. (8, 12)

A) Método de preparación de la muestra de referencia.

Condiciones de Operación:

Temperatura: la temperatura óptima es de 80°C.

La duración de secado dependerá de la humedad presente en la muestra.

El espesor óptimo de muestra que se coloca en charolas para lograr la separación efectiva de las moléculas de agua es de 10 mm.

Se considera suficiente homogenizar la muestra con tres horas de mezclado, en una mezcladora de corazas gemelas.

B) Precauciones.

El tamaño de partícula conocido en la Industria Metalúrgica como Traza Granulométrica, se debe de manejar entre 63 y 125 micras, presentando las siguientes ventajas:

Minimizar el efecto de variación por el tamaño de partícula, facilitar la homogenización y la desecación, oxidación mínima de los gránulos.

En cuanto a la temperatura se refiere, no debe de rebasar los 80°C porque provoca una sublimación del azufre, alterando los valores en la muestra.

La duración del secado puede ser de 6 a 24 horas dependiendo de la humedad contenida en la muestra.

Cabe señalar que el propósito de esta investigación es el de validar el método analítico, no el de proponer la metodología para la elaboración de material de referencia.

4. Procedimiento de elaboración del material de referencia:

Secar la muestra en horno con ventilación durante 24 horas a 80°C

Hacer pasar por malla de 63 y 125 micras, desechar la que no pase 125 micras, así como la que pase malla 63.

De la muestra que no fue rechazada secarla nuevamente en horno con ventilación durante 6 horas a 80°C.

Homogenizar la muestra en mezcladora de corazas gemelas durante 5 horas.

Secar la muestra en estufa sin ventilación a 80°C durante 3 horas.

Homogenizar la muestra en mezcladora de corazas gemelas durante tres horas.

Vaciar en frascos de vidrio color ámbar. Cerrarlos perfectamente.
(8)

IX. METODO ANALITICO A VALIDAR

El cobre y el fierro en el concentrado de cobre se encuentra en forma de sulfuro, ambos son susceptibles del ataque por ácidos para lograr la solubilidad de los metales de interés y su posterior valoración.

1. Método analítico para determinar cobre y fierro.

Técnica: Volumetría

Método : Iodometría para determinar cuantitativamente el cobre.

Dicromatometría para determinar cuantitativamente el fierro.

Muestra: Concentrado de cobre (material de referencia).

A) Procedimiento:

- Pesar 2 g de material de referencia en un vaso de precipitados limpio y seco.
- Agregar 50 ml. de mezcla de ácidos nítrico clorhídrico (3:2).
- Calentar cubriendo el vaso de precipitados con un vidrio de reloj, hasta la desaparición de los vapores nitrosos. Enfriar y lavar el vidrio de reloj y las paredes del vaso con agua destilada (10, 11).
- Agregar 10 ml. de ácido sulfúrico concentrado, hervir hasta que se desprendan en abundancia vapores de ácido sulfúrico, manteniendo el calentamiento durante 30 minutos. Evitar las proyecciones controlando la cantidad de calor aplicado (10, 11, 17, 18).

- . Enfriar y lavar las paredes del vaso con aproximadamente 50 ml de agua destilada, calentar hasta ebullición durante 5 minutos, enfriar.
- . Filtrar empleando papel filtro Whatman del N° 41, recibiendo el filtrado en un matraz volumétrico de 200 ml. Lavar el vaso y el papel filtro con agua destilada.
- . Pasar dos alcuotas de 50 ml cada una a :
 - a) Un matraz Erlenmeyer de 250 ml para la determinación de cobre (Alcuota A).
 - b) Un vaso de precipitados de 400 ml para la determinación de fierro (Alcuota B).
- a. 1)
 - Determinación de cobre.
 - . Neutralizar la alcuota A con solución de hidróxido de amonio al 50 % (v/v), hasta ligera coloración azul en el borde del líquido, agitar vigorosamente.
 - . Agregar 10 ml de solución acuosa de biftuoruro de amonio al 10 % (p/v).
 - . Valorar con tiosulfato de sodio 0.1 N (18, 20).
- b. 1)
 - Determinación de fierro.
 - . Agregar a la alcuota B 20 ml de ácido sulfúrico 1:1 (v:v) y una placa de aluminio de aproximadamente 4x4 cm., con las puntas dobladas en forma de Z, cubrirlo con un vidrio de reloj.
 - . Calentar durante 15 minutos regulando la ebullición, enfriar y filtrar, utilizando papel filtro Whatman del N°41, recibiendo el filtrado en un matraz Erlenmeyer de 250 ml lavando cuidadosamente la placa de aluminio y el vaso de precipitados con agua destilada.
 - . Agregar 10 ml de ácido fosfórico al 85 % al filtrado, adicionar tres gotas de indicador difenilaminasulfonato de bario al 0.1 % (p/v).
 - . Valorar con dicromato de potasio 0.1 N .

X. EVALUACION ESTADISTICA

1. Condiciones de Operación (27).

El material de referencia fué analizado bajo las condiciones siguientes:

- Condiciones de Rutina Con el Conocimiento del Valor de la Muestra (CRCCVM).
- Condiciones de Rutina Sin el Conocimiento del Valor de la Muestra (CRSCVM).
- Condiciones de Operación Optima con el Conocimiento del Valor de la Muestra tres niveles (COCCVM tres niveles).

A. Condiciones de Rutina con el Conocimiento del Valor de la Muestra (CRCCVM).

Se llevan a cabo análisis diariamente en el mismo material de referencia que es utilizado para las otras pruebas. El personal debe estar familiarizado con la técnica, los análisis se practican uno diaramente por no menos de veinte días, para obtener la precisión del método empleado (repetibilidad). El material de referencia se incorporó al total de la carga de trabajo, en posiciones no establecidas, es decir, al azar.

B. Condiciones de Rutina Sin el Conocimiento del Valor de la Muestra (CRSCVM).

Posiblemente este punto es uno de los de mayor interés, mostrando ser el más efectivo para detectar el error en el proceso, puesto que no existe influencia en el personal por la presencia de la muestra de referencia. El analista y el personal que maneja los resultados analíticos debe desconocer la presencia de la muestra y el único responsable de este proceso debe ser control de la calidad.

C. Condiciones de Operación Optima con Conocimiento del Valor de la Muestra (COCCVM).

Se llevan a cabo los análisis repetitivamente como en el punto A.

El material de referencia tiene los siguientes contenidos:

Material de referencia bajo.	30 %	de cobre	21 %	de fierro.
Material de referencia medio.	35 %	de cobre	18 %	de fierro.
Material de referencia alto.	40 %	de cobre	17 %	de fierro.

2. Pruebas estadísticas para la determinación de la exactitud, precisión, linealidad del método analítico.

A. Determinación de la Exactitud.

Según la definición de exactitud, debemos probar una hipótesis relacionando las medias obtenidas por los analistas y el valor real del material de referencia, decimos entonces;

Hipótesis H_0 : El valor medio obtenido por analista será igual al valor real de la muestra de referencia.

El análisis estadístico se lleva a cabo con la prueba F de Fisher.

$$F = \frac{\sum n_i (x_i - V_r)^2 / k}{\frac{\sum (n_i - 1) s_i^2}{\sum (n_i - 1)}}$$

dónde:

n = Número de análisis por analista.

x = valor medio de la serie de resultados.

V_r = Valor real de la muestra de referencia.

k = Número de analistas que participan en la prueba.

s^2 = Varianza de los analistas.

B. Determinación de la precisión.

El procedimiento estadístico para determinar la replicación, es evaluado con la prueba de Fisher y podemos considerar la replicación como sinónimo de la exactitud.

El procedimiento estadístico para determinar la repetición, es evaluado con la prueba de Bartlett's Chi-cuadrada, donde se prueba la hipótesis de homocedasticidad.

Ho: Existe homocedasticidad

con la hipótesis alternativa;

H1: No existe homocedasticidad.

El procedimiento estadístico es el siguiente:

$$\chi^2 = \frac{f \ln s^2 - \sum f_i \ln s_i^2}{1 + \frac{1}{3(n-1)} \left[\left(\sum \frac{1}{f_i} \right) - \frac{1}{f} \right]}$$

dónde:

s_i^2 = variancia de los analistas.

f_i = grados de libertad asociada a s_i^2 .

$i = 1, 2, \dots, n$.

n = número de análisis.

$$S^2 = \frac{\sum f_i s_i^2}{f}$$

$$f = \sum f_i$$

C. Prueba especial para determinar si existe efecto entre analistas y sus interacciones en las condiciones de rutina (3, 4).

Esta prueba es llamada ANOVA* y con ella podemos ver claramente si llega a existir algún problema, cual es la causa, mejor dicho, a quién podemos asignarle esa causa.

A _i .	j=1		j=2		y _i .	n _i .
	y _{ij}	n _j	y _{ij} .	n _j		
A1	y11.	n1	y12.	n1	y1..	n1..
A2	y21.	n2	y22.	n2	y2..	n2..
A3	y31.	n3	y32.	n3	y3..	n3..
A4	y41.	n4	y42.	n4	y4..	n4..
A5	y51.	n5	y52.	n5	y5..	n5..
A6	y61.	n6	y62.	n6	y6..	n6..
A7	y71.	n7	y72.	n7	y7..	n7..
	y. 1.	n.	y. 2.	n.	y... .	n... .

D. Determinación de la linealidad.

Para probar la linealidad se lleva a cabo un análisis de regresión, determinando la pendiente y la ordenada al origen, además del coeficiente de determinación (41).

tenemos que:

Pendiente
$$B_1 = \frac{n \sum x_i y_i - (\sum x_i)(\sum y_i)}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

Ordenada al origen
$$B_0 = \frac{\sum y_i \sum x_i^2 - \sum x_i \sum x_i y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

Coeficiente de determinación.
$$R^2 = \frac{\sum y_i^2 - \frac{1}{n} (\sum y_i)^2}{\sum y_i^2 - \frac{1}{n} (\sum y_i)^2}$$

dónde debemos obtener si el método es lineal, lo siguiente:

Pendiente = 1

Ordenada al origen = 0

Coefficiente de determinación = 1

XL. RESULTADOS

Se tabulan los resultados obtenidos conforme a las operaciones mencionadas anteriormente (condiciones de operación).

CRCCVM.

Determinación de cobre

Analista 1	Analista 2	Analista 3	Analista 4	Analista 5	Analista 6	Analista 7
Valor f	Valor f	Valor f	Valor f	Valor f	Valor f	Valor f
35.1 2	35.3 2	34.8 1	35.6 8	35.2 1	35.0 1	35.1 1
35.2 2	35.4 1	35.0 1	35.7 11	35.3 2	35.1 3	35.2 1
35.3 4	35.5 1	35.1 1	35.8 2	35.4 6	35.2 1	35.3 1
35.4 2	35.6 6	35.2 4	35.9 3	35.5 5	35.3 1	35.4 1
35.5 4	35.7 7	35.3 4		35.6 5	35.4 4	35.5 6
35.6 4	35.8 8	35.4 7		35.7 5	35.5 1	35.6 10
35.7 3		35.5 5		36.1 1	35.6 6	35.8 2
35.8 2		35.7 2			35.7 2	35.9 2
35.9 1					35.9 2	36.0 1
					36.3 2	

Determinación de fierro

18.6 1	18.6 1	17.9 1	18.6 1	18.5 4	18.2 2	18.6 5
18.7 2	18.7 1	18.1 1	18.7 4	18.6 1	18.6 4	18.7 2
18.8 4	18.8 4	18.6 2	18.8 9	18.7 9	18.7 2	18.8 3
18.9 9	18.9 8	18.7 2	18.9 7	18.8 7	18.8 2	18.9 4
19.0 6	19.0 5	18.8 3	19.0 3	18.9 2	18.9 2	19.0 6
19.1 2	19.2 3	18.9 1		19.0 1	19.0 3	19.1 5
	19.3 3	19.0 4		19.1 1		
		19.1 1		19.2 4		
		19.2 2		19.3 2		
		19.3 3		19.4 1		
		19.4 2				
		19.5 3				

CRSCVM

Determinación de Cobre

Analista 1	Analista 2	Analista 3	Analista 4	Analista 5	Analista 6	Analista 7
Valor f	Valor f	Valor f	Valor f	Valor f	Valor f	Valor f
35.19 1	35.2 1	34.5 4	35.38 1	35.0 1	35.29 1	35.4 7
35.3 1	35.28 1	35.32 2	35.40 1	35.05 1	35.32 4	35.45 2
35.32 4	35.33 2	35.36 1	35.42 1	35.3 3	35.34 1	35.5 4
35.4 2	35.40 1	35.40 3	35.43 1	35.33 1	35.36 1	35.6 1
35.42 1	35.43 1	35.44 7	35.45 1	35.36 1	35.37 1	35.7 2
35.43 2	35.45 5	35.45 1	35.51 1	35.38 1	35.38 2	35.8 4
35.45 3	35.52 1	35.49 2	35.55 1	35.40 1	35.42 1	36.1 2
35.52 1	35.57 2	35.5 1	35.56 2	35.45 1	35.45 1	36.6 2
35.54 2	35.53 2	35.57 2	35.59 2	35.5 3	35.46 1	
35.55 2	35.62 1	35.63 2	35.64 1	35.53 1	35.49 1	
35.59 1	35.69 2	35.7 1	35.67 2	35.56 1	35.5 1	
35.65 1	35.7 2		35.68 2	35.58 2	35.60 1	
35.7 1	35.75 1		35.73 1	35.59 3	35.62 1	
35.78 2	35.78 1		35.77 1	35.62 2	35.71 1	
35.9 2	35.80 1		35.79 2	35.7 1	35.72 1	
	35.82 1		35.80 5	35.83 1	35.79 1	
	35.9 1		35.9 1	35.85 1	35.82 1	
				35.95 1	35.88 1	
					36.22 1	
					36.26 1	
					36.50 1	

Determinación de Hierro

18.50 1	18.59 2	18.40 3	18.54 1	18.40 6	18.4 2	18.2 1
18.62 1	18.60 2	18.42 2	18.65 2	18.41 1	18.58 3	18.34 1
18.63 1	18.62 1	18.48 1	18.66 2	18.42 2	18.59 1	18.40 1
18.64 1	18.65 1	18.53 1	18.71 1	18.44 1	18.6 1	18.45 1
18.65 1	18.71 5	18.54 8	18.76 8	18.45 1	18.64 3	18.50 1
18.72 1	18.8 3	18.59 5	18.77 7	18.47 1	18.7 2	18.54 4
18.73 2	18.82 4	18.60 2	18.87 3	18.48 7	18.76 1	18.56 1
18.75 6	18.9 1	18.65 2	18.88 1	18.50 1	18.78 2	18.58 3
18.84 5	18.95 3	18.67 1	18.99 1	18.59 1	18.86 5	18.60 6
18.86 5	19.0 2	18.8 1		18.65 2	18.94 1	18.64 2
18.90 1	19.1 2			18.70 2	18.98 2	18.76 2
18.97 1				18.80 1	19.12 1	18.90 1

COCCVM Tres niveles
Determinación de cobre.
Valores bajos.

Analista 1	Analista 2	Analista 3	Analista 4	Analista 5	Analista 6	Analista 7							
Valor f	Valor f	Valor f	Valor f	Valor f	Valor f	Valor f							
30.48	1	30.9	2	30.31	1	30.81	3	29.88	1	30.23	1	30.33	1
30.58	1	31.0	12	30.33	3	30.91	2	30.34	1	30.41	1	30.39	1
30.61	2	31.1	5	30.4	2	30.92	1	30.47	1	30.48	1	30.5	1
30.70	2	31.3	1	30.46	2	30.94	2	30.63	1	30.52	1	30.58	1
30.71	1			30.51	1	30.98	1	30.73	1	30.58	2	30.62	1
30.74	4			30.58	1	30.99	7	30.82	1	30.6	1	30.70	1
30.76	2			30.64	2	31.08	2	30.89	5	30.61	2	30.89	2
30.83	1			30.71	1	31.11	2	30.96	1	30.62	1	30.9	1
30.84	1			30.77	3			30.98	3	30.7	3	30.95	2
30.86	2			30.89	1			31.02	3	30.74	1	31.01	1
30.98	1			30.96	1			31.11	1	30.77	1	31.02	3
31.02	1			31.02	1			31.4	1	30.86	2	31.08	3
31.08	1			31.15	1					30.96	2	31.15	1
										30.99	1	31.53	1

Valores medios.

35.0	1	35.3	1	35.01	1	35.55	1	34.87	1	34.88	1	34.98	1
35.16	3	35.4	1	35.07	2	35.69	1	34.96	1	35.04	1	35.36	1
35.19	1	35.5	1	35.13	3	35.79	4	35.06	1	35.1	1	35.43	2
35.25	2	35.6	11	35.14	1	35.82	2	35.22	1	35.13	1	35.46	1
35.29	5	35.7	6	35.32	2	35.86	1	35.27	1	35.16	1	35.49	1
35.32	1			35.38	2	35.89	3	35.28	2	35.23	1	35.5	1
35.33	1			35.39	1	35.92	5	35.32	1	35.25	1	35.51	1
35.38	1			35.45	2	35.98	1	35.33	1	35.38	2	35.56	1
35.42	1			35.58	2	36.01	2	35.34	2	35.42	1	35.58	1
35.45	1			35.66	1			35.45	1	35.43	1	35.65	1
35.46	2			35.71	1			35.47	2	35.51	3	35.68	4
35.51	1			35.89	1			35.51	1	35.54	2	35.71	1
				35.95	1			35.57	1	35.67	1	35.74	1
								35.64	1	35.76	1	35.75	1
								35.66	1	35.80	1	35.80	1
								35.79	1	36.16	1	35.89	1
								35.96	1				

Valores altos.

Analista 1 Valor f	Analista 2 Valor f	Analista 3 Valor f	Analista 4 Valor f	Analista 5 Valor f	Analista 6 Valor f	Analista 7 Valor f
39.28 1	39.70 2	38.8 1	39.67 2	39.16 1	39.36 1	39.25 1
39.29 2	39.80 5	39.0 1	39.71 3	39.33 1	39.42 1	39.31 1
39.46 2	39.9 2	39.18 1	39.75 1	39.38 1	39.46 3	39.38 1
39.59 4	40.0 9	39.30 3	39.77 1	39.40 1	39.55 3	39.39 1
39.68 5	40.1 1	39.49 1	39.79 1	39.53 2	39.59 3	39.52 1
39.72 2	40.3 1	39.50 3	39.82 3	39.54 2	39.61 1	39.57 2
39.75 1		39.56 2	39.84 3	39.56 1	39.68 4	39.58 1
39.88 3		39.62 2	39.9 2	39.60 2	39.72 3	39.59 1
39.93 1		39.63 2	39.91 2	39.64 1	39.85 1	39.65 3
		39.64 1	39.94 1	39.65 1		39.70 1
		39.68 1	40.09 1	39.67 1		39.78 1
		39.79 1		39.71 1		39.83 1
		40.00 1		39.73 1		39.85 1
				39.79 1		39.89 1
				39.87 1		39.95 2
				39.91 1		39.97 1
				41.19 1		

COCCVM Tres niveles
 Determinación de hierro.
Nivel bajo de cobre contenido alto de hierro.

Analista 1 Valor f	Analista 2 Valor f	Analista 3 Valor f	Analista 4 Valor f	Analista 5 Valor f	Analista 6 Valor f	Analista 7 Valor f
21.67 1	21.40 1	20.97 1	21.97 2	21.07 1	21.59 1	21.41 1
21.78 2	21.70 5	21.05 1	21.99 1	21.40 1	21.64 1	21.50 1
21.89 1	21.80 2	21.33 3	22.04 7	21.46 1	21.70 1	21.52 1
22.00 3	21.90 4	21.42 1	22.08 4	21.51 3	21.73 1	21.58 1
22.09 7	22.00 4	21.44 1	22.11 2	21.52 1	21.76 2	21.61 1
22.20 3	22.1 2	21.55 1	22.12 1	21.56 1	21.79 1	21.66 2
22.22 1	22.20 1	21.56 2	22.16 2	21.62 2	21.84 1	21.69 2
22.31 1	22.30 1	21.64 1	22.41 1	21.63 2	21.87 2	21.74 1
22.65 1		21.75 2		21.73 2	21.95 1	21.77 2
		21.78 1		21.74 2	21.98 2	21.80 4
		21.86 1		21.80 2	22.01 1	21.83 1
		21.87 2		21.86 1	22.06 3	21.99 1
		21.97 1		21.89 1	22.09 1	22.10 1
		21.98 2			22.17 2	22.43 1

Nivel medio de cobre contenido medio de hierro.

18.72 1	18.8 5	18.09 1	19.03 1	17.12 1	18.65 2	18.58 1
18.82 1	18.9 1	18.43 4	19.04 1	18.36 1	18.82 1	18.69 1
18.83 1	19.0 1	18.54 4	19.22 2	18.38 1	18.87 4	18.75 1
18.85 1	19.1 2	18.74 1	19.25 6	18.42 1	18.88 3	18.80 6
18.86 1	19.2 3	18.85 2	19.30 2	18.43 2	18.98 1	18.85 1
18.93 2	19.4 1	18.97 2	19.33 5	18.54 4	18.99 1	18.91 1
18.96 1		19.08 4	19.36 2	18.59 1	19.04 1	18.95 1
19.04 1		20.30 2	19.91 1	18.60 2	19.10 3	18.96 1
19.08 6				18.65 3	19.15 1	18.97 1
19.15 1				18.70 3	19.20 1	19.02 4
19.26 1				18.71 1	19.21 2	19.18 1
19.30 3						19.24 1

Nivel alto de cobre contenido bajo de hierro.

17.07 1	17.5 6	16.73 1	17.96 1	16.68 1	17.29 1	16.19 1
17.40 1	17.6 4	16.97 2	18.01 1	16.95 1	17.37 1	17.02 2
17.51 4	17.7 2	17.09 2	18.07 1	17.01 1	17.40 1	17.04 1
17.63 4	17.8 6	17.10 1	18.12 1	17.06 1	17.43 2	17.13 1
17.73 1	17.9 2	17.20 2	18.13 6	17.12 2	17.54 2	17.15 2
17.74 6		17.31 2	18.18 1	17.17 3	17.59 4	17.21 1
17.84 1		17.40 1	18.23 3	17.18 1	17.62 1	17.25 1

17.85	1			17.51	4	18.24	2	17.23	1	17.67	2	17.29	1
17.95	1			17.63	1	18.26	2	17.24	3	17.73	1	17.32	2
				17.74	4	18.34	1	17.29	1	17.78	3	17.35	3
						18.37	1	17.34	1	17.84	1	17.37	1
								17.35	1	17.89	1	17.43	1
								17.41	1			17.52	1
								17.46	1			17.57	1
								17.52	1			17.59	1

1. Evaluación estadística de la exactitud, precisión, linealidad.

La prueba de Fisher analiza la media individual en diferentes condiciones de operación evaluando la exactitud y replicación, basándose en la diferencia que puede existir entre el valor real de la muestra de referencia y la media obtenida por una serie de análisis en las condiciones de operación ya mencionadas (3, 4, 5, 6, 7, 13, 14).

Por otra parte la prueba de Bartlett's fué utilizada para determinar si existe diferencia entre las variancias de los analistas, en las diferentes condiciones de operación, es decir se prueba la homocedasticidad. La prueba especial de ANOVA nos proporciona la información para -- determinar si existen causas significativas debido al analista o a las condiciones de operación (CRCCVM y CRSCVM) (3, 26, 27).

2. Calculo de los parámetros estadísticos (4, 5, 6, 21, 22, 33, 34).

Se calcula estadísticamente:

Media poblacional.

Desviación estandard.

Varianza o variancia.

Rango.

para que con esta información sean utilizadas las fórmulas aritméticas ya mencionadas, los resultados se presentan en las tablas 3, 4, 5 y 6 (ver anexo).

1. A. Evaluación de la homocedasticidad.

1. A.a. Prueba de Bartlett's Chi-cuadrada

Hipótesis a probar:

Ho: Existe diferencia significativa entre las variancias de los analistas en las condiciones de operación siguiente; CRCCVM y CRSCVM.

con la hipótesis alternativa;

H1: No existe diferencia significativa.

Resultado

$$X^2_{\text{cobre}} = 103.58$$

$$X^2_{\text{fierro}} = 166.97$$

La X^2 con 0.95 de nivel de confianza y 13 grados de libertad es 22.4

La hipótesis H_0 se acepta y la evidencia muestra que no existe homocedasticidad por lo que se lleva a cabo la prueba de Kruskal-Wallis para probar que no existe diferencia significativa entre analistas, utilizando la fórmula siguiente:

$$K = \frac{-3(n+1) + \frac{12}{n(n+1)} \left(\sum \frac{R_i^2}{t_i} \right)}{1 - \frac{\sum M_i (M_i - 1) (M_i + 1)}{n^3 - n}}$$

dónde:

n= número de análisis

t= número de muestras por analista

= frecuencia de los datos.

R=número que corresponde a la frecuencia.

con la hipótesis;

H_0 : Las medias de los analistas no presentan significancia en las CRCCVM y en CRSCVM.

Resultados;

CRCCVM	Cobre	5.6	fierro	24.1
CRSCVM	Cobre	25.45	fierro	85.71

La K con 6 grados de libertad y un nivel de confianza de 0.95 es de 12.6

por lo tanto; Se acepta para cobre en CRCCVM pero no para fierro

Se rechazan ambas en CRSCVM.

Se rechaza la hipótesis.

Según la evidencia el método no es repetitivo.

B. Evaluación de la exactitud.

a. Con la evaluación de la exactitud se prueba si existe diferencia entre el valor real y la media de los analistas utilizando la prueba de t de student con la formula siguiente;

$$t = \frac{\bar{x} - V_r}{D_s / \sqrt{n}}$$

dónde;

\bar{x} = media obtenida por los analistas.

V_r = valor real.

D_s = desviación estandard.

n = número de análisis.

a. 1) Determinación de la exactitud en las condiciones siguientes; CRCCVM y CRSCVM para probar la exactitud del método.

Hipótesis;

Ho: Existe diferencia entre las medias obtenidas por los analistas y el valor real.

con la hipótesis alternativa:

H1: No existe diferencia entre las medias obtenidas por los analistas y el valor real.

Resultados;

t_{CRCCVM}	=	Cobre	2.5
		Fierro	3.5
t_{CRSCVM}	=	Cobre	3.0
		Fierro	12.0

La t de tablas con 170 grados de libertad es 1.96

La t de tablas con 177 grados de libertad es 1.96

Según la evidencia se acepta la hipótesis Ho. Podemos presumir que el método no es exacto, esto lo corroboraremos con la prueba de linealidad.

b. Prueba de hipótesis para individuos. Determinación de la exactitud de los analistas en las condiciones siguientes; CRCCVM y CRSCVM - para probar la exactitud de los analistas.

Hipótesis;

Ho: La diferencia entre el valor real y la media de los analistas es - significativa.

con la hipótesis alternativa:

H1: La diferencia entre el valor real y la media obtenida por los analistas no es significativa.

Resultados;

Analista	CRCCVM		
	t calculada		
	cobre	hierro	n
1	0.75	4.0	24
2	5.33	4.0	25
3	4.0	2.38	25
4	11.89	0.5	24
5	0.67	2.67	25
6	2.29	0	23
7	2.0	2.0	25

Analista	CRSCVM		
	t calculada		
	cobre	hierro	n
1	0.25	1.5	26
2	6.5	0	26
3	2.57	12.5	26
4	4.67	2.0	26
5	0	15.0	26
6	1.29	1.75	24
7	2.57	7.67	24

La t de student en tablas con 23 grados de libertad = 2.069

La t de student en tablas con 24 grados de libertad = 2.064

La t de student en tablas con 25 grados de libertad = 2.060

La t de student en tablas con 26 grados de libertad = 2.056

Análisis de resultados.

CRCCVM

- Analista 1** Se acepta para cobre se rechaza en fierro.
- Analista 2** Se rechaza en ambos.
- Analista 3** Se rechaza en ambos.
- Analista 4** Se rechaza para cobre se acepta en fierro.
- Analista 5** Se acepta en cobre se rechaza en fierro.
- Analista 6** Se rechaza para cobre se acepta para fierro.
- Analista 7** Se acepta en ambos.

Según la evidencia el analista 7 produce resultados exactos.

Los analistas 1 y 5 tienen exactitud en cobre pero no en fierro.

Los analistas 4 y 6 tienen exactitud en fierro pero no en cobre.

Los analistas 2 y 3 no tienen exactitud.

CRSCVM

- Analista 1** Se acepta en ambos.
- Analista 2** Se rechaza en cobre se acepta en fierro.
- Analista 3** Se rechaza en ambos.
- Analista 4** Se rechaza en cobre se acepta en fierro.
- Analista 5** Se acepta en cobre se rechaza en fierro.
- Analista 6** Se acepta en ambos.
- Analista 7** Se rechaza en ambos.

Según la evidencia los analistas 1 y 6 producen resultados exactos.

Los analistas 2 y 4 tienen exactitud en fierro pero no en cobre

El analista 5 tiene exactitud en cobre pero no en fierro

Los analistas 3 y 7 no tienen exactitud.

Debido a esta evidencia, la exactitud del método no puede ser rechazada.
No es válido decir que el método es inexacto.

C. Análisis de Variancia.

El análisis de varianza se utiliza para probar si las diferencias observadas entre las medias de los analistas pueden atribuirse al azar o si existe indicio de diferencia entre las correspondientes medias de la población debido a las condiciones de operación. por lo que se lleva a cabo el siguiente diseño;

Analista	Condiciones de operación	
	CRCCVM	CRSCVM
1	y11	y12
2	y21	y22
3	y31	y32
.	.	.
7	y71	y72

El modelo que asumimos para el análisis de este tipo de experimentos esta dado por:

$$y_{ij} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \epsilon_{ij} \quad \begin{array}{l} \text{para } i = 1, 2, \dots, a, \\ j = 1, 2, \dots, b. \end{array}$$

Dónde μ es la gran media, α es el efecto de i tratamientos, β es el efecto de bloque y ϵ son valores de las variables independientes al azar distribuidas normalmente con la varianza común σ^2 .

Las hipótesis a probar son:

H01 : Existe variación significativa entre las medias de los analistas.

H02 : Existe variación significativa entre las condiciones de operación.

Las formulas utilizadas para el ANOVA son:

. Suma total de cuadrados.

$$STC = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b y_{ij}^2 - C$$

. Suma de cuadrados de los analistas (tratamientos).

$$SCA = \frac{\sum \bar{y}_{.a}^2}{b} - C$$

. Suma de cuadrados de las condiciones (bloques).

$$SCC = \frac{\sum \bar{y}_{.b}^2}{a} - C$$

. Factor de corrección.

$$C = \frac{\bar{y}_{..}^2}{ab}$$

. Suma de cuadrados del error.

$$SCE = STC - SCA - SCC$$

El resultado obtenido en este análisis esta resumido en la siguiente tabla de análisis de variancia.

Fuentes de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Media del cuadrado	F
Analistas	a-1	SCA	MCA=SCA/a-1	*
Condiciones de operación	b-1	SCC	MCC=SCC/b-1	**
Error	(a-1)(b-1)	SCE	MCE=SCE/(a-1)(b-1)	
Total	ab-1	SCT		

$$* F_A = MCA / MCE$$

$$** F_C = MCC / MCE$$

Resultados.

Análisis de variancia para el cobre.

Fuente de variación	grados de libertad	Suma de cuadrados	media cuadrada	F
Analistas	6	0.3013	0.05	7.14
Condiciones	2	0.008	0.004	0.50
Error	12	0.085	0.007	
Total	20	0.3963		

Análisis de variancia para el fierro.

Fuente de variación	grados de libertad	Suma de cuadrados	media cuadrada	F
Analistas	6	0.3	0.05	2.5
Condiciones	2	0.27	0.14	7.0
Error	12	0.2	0.02	
Total	20	0.77		

La F de tablas es 2.91 con 6 grados de libertad y .95 de nivel de confianza.

La F de tablas para 2 grados de libertad y 0.95 de nivel de confianza es 3.49.

Análisis de resultados.

Cobre. La variación por analistas es de 7.143 con 6 grados de libertad.

La evidencia muestra que existe efecto debido a los analistas.

Por otra parte, no existe efecto por las condiciones.

Fierro. La variación por los analistas es de 2.5 con 6 grados de libertad.

La evidencia muestra que no existe efecto por los analistas.

Por otra parte, existe efecto por las condiciones.

D. Linearidad.

La linealidad nos sirve para determinar si un método es exacto o no. La variante es que, los análisis se deben de llevar a cabo bajo condiciones de operación óptima, para lograr esto, se utilizó además material de referencia con contenido bajo y alto de cobre e inversamente, de fierro.

La fórmula utilizada se explicó con anterioridad, utilizando las medias como se indica enseguida.

Cobre		Fierro	
Valor real X	Valor obtenido Y	Valor real X	Valor obtenido Y
30.83	30.77	17.56	18.64
"	31.03	"	17.67
"	30.62	"	17.35
"	30.97	"	18.18
"	30.84	"	17.197
"	30.67	"	17.606
"	30.91	"	17.23
35.5	35.3	18.93	19.036
"	35.6	"	19.01
"	35.38	"	18.86
"	35.86	"	19.29
"	35.39	"	18.49
"	35.41	"	18.96
"	35.58	"	18.89
39.68	39.65	21.85	22.076
"	39.93	"	21.89
"	39.48	"	21.6
"	39.82	"	22.08
"	39.66	"	21.616
"	39.59	"	21.903
"	39.65	"	21.76

Resultados.

	Cobre	Fierro
Pendiente	1	0.97
Ordenada al origen	-0.01	0.58
Coefficiente de determinación	1	0.96

En ambos casos se observa una buena linealidad, parece ser que existe problema en el fierro, como se observa en la ordenada al origen.

XII. CONCLUSIONES

Se estableció un procedimiento para poder determinar la precisión, exactitud y linealidad de métodos analíticos.

Se estableció el procedimiento para la elaboración de material de referencia en todo tipo de concentrado de minerales.

Para lograr una buena determinación en los procesos rutinario de análisis, se establecieron los sistemas de trabajo para determinar el comportamiento bajo diferentes condiciones de operación.

Por último el uso de la estadística mostró ser una herramienta útil para evaluar los resultados correspondientes.

XIII. A P E N D I C E

C R C C V M

Analista 1		Analista 2		Analista 3		Analista 4		Analista 5		Analista 6		Analista 7	
Cobre	Fierro	Cobre	Fierro	Cobre	Fierro	Cobre	Fierro	Cobre	Fierro	Cobre	Fierro	Cobre	Fierro
X=851.39	453.22	891.40	474.15	883.62	474.64	856.18	451.52	888.08	468.02	816.96	434.51	926.24	490.94
X=30203.8	8559.0	31784.3	8993.6	31232.4	9015.55	30543.64	8494.8	31548.14	8762.25	29020.9	8210.93	32993.4	9271.31
I= 35.47	18.8841	35.66	18.966	35.345	18.98	35.67	18.81	35.52	18.72	35.52	18.89	35.62	18.88
S= Q 218	0.115	0.15	0.19	0.20	0.42	0.07	0.09	0.17	0.15	0.33	0.32	0.313	0.22
S ² =00441	0.0121	0.0225	0.036	0.04	0.168	0.005	0.0081	0.0289	0.0225	0.109	0.096	0.096	0.048
N= 24	24	25	25	25	25	24	24	25	25	23	23	26	26
R= 0.84	0.49	0.50	0.70	0.90	1.64	0.25	0.34	0.83	0.61	1.30	1.19	1.73	0.91

C R S C V M

X= 923.2	488.09	924.49	488.83	918.31	482.29	926.76	487.82	922.96	480.96	889.84	468.29	856.3	446.65
X=32781.56	9163.04	32873.2	9191.17	32437.74	8946.51	33034.6	9152.83	32764.85	8897.34	31673.21	8772.6	30554.96	8275.6
I= 35.51	18.77	35.58	18.8	35.32	18.55	35.64	18.76	35.5	18.5	35.59	18.73	35.68	18.57
S= 0.19	0.11	0.18	0.16	0.37	0.09	0.15	0.09	0.22	0.11	0.33	0.18	0.35	0.14
S= 00324	0.029	0.0324	0.0225	0.129	0.008	0.0225	0.008	0.044	0.012	0.108	0.032	0.1225	0.0196
N= 26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	25	25	24	24
R= 0.71	0.47	0.7	0.51	1.2	0.4	0.52	0.45	0.95	0.4	1.21	0.72	1.2	0.7

Valores totales de las condiciones de operación

C R C C V M

C R S C V M

Cobre

Hierro

Cobre

Hierro

$\sum X = 5901$

$\sum X = 3131.7$

$\sum X = 6327.8$

$\sum X = 3324.4$

$\sum X = 209807.26$

$\sum X = 59090.23$

$\sum X = 225028.76$

$\sum X = 62093.52$

$\bar{x} = 35.55$

$\bar{x} = 18.87$

$\bar{x} = 35.56$

$\bar{x} = 18.68$

DS = 0.23

DS = 0.23

DS = 0.21

DS = 0.18

N = 171

N = 171

N = 178

N = 178

R = 0.90

R = 0.84

R = 0.92

R = 0.52

Valores Globales CRCCVM Y CRSCVM

Cobre

Hierro

$\sum X = 12475.73$

$\sum X = 6588.93$

$\sum X = 443454.6735$

$\sum X = 123706.4605$

$\bar{x} = 35.55$

$\bar{x} = 18.77$

S = 0.267

S = 0.238

S = 0.07129

S = 0.05664

N = 351

N = 351

R = 0.91

R = 0.68

Tabla 4. Valores globales de las condiciones de operación

C O C C V M tres niveles de contenido Def. COBRE

Analista 1

Valor bajo	Valor medio	Valor alto
$I = 30.77$	$= 35.3$	$= 39.65$
$S = 0.1479$	$= 0.1269$	$= 0.26$
$\Sigma X = 615.34$	$= 705.95$	$= 793.01$
$\Sigma X^2 = 18932.5816$	$= 24918.5763$	$= 31443.8575$

Analista 2

Valor bajo	Valor medio	Valor alto
$= 31.03$	$= 35.6$	$= 39.93$
$= 0.0864$	$= 0.1026$	$= 0.1454$
$= 620.6$	$= 712$	$= 798.6$
$= 19257.36$	$= 25347.4$	$= 31888.5$

Analista 3

Valor bajo	Valor medio	Valor alto
$I = 30.621$	$= 35.377$	$= 39.48$
$S = 0.25297$	$= 0.2718$	$= 0.2724$
$\Sigma X = 612.43$	$= 707.54$	$= 789.6$
$\Sigma X^2 = 18754.741$	$= 25032.046$	$= 31174.018$

Analista 4

Valor bajo	Valor medio	Valor alto
$= 30.967$	$= 35.858$	$= 39.820$
$= 0.09$	$= 0.1095$	$= 0.1044$
$= 619.34$	$= 717.17$	$= 796.41$
$= 19179.256$	$= 25716.868$	$= 31713.65$

Analista 5

Valor bajo	Valor medio	Valor alto
$I = 30.839$	$= 35.389$	$= 39.666$
$S = 0.319$	$= 0.264$	$= 0.401$
$\Sigma X = 618.79$	$= 707.79$	$= 793.33$
$\Sigma X^2 = 19023.429$	$= 25049.663$	$= 31471.68$

Analista 6

Valor bajo	Valor medio	Valor alto
$= 30.674$	$= 35.41$	$= 39.596$
$= 0.1934$	$= 0.2966$	$= 0.123$
$= 613.48$	$= 708.2$	$= 791.92$
$= 18618.596$	$= 25079.033$	$= 31357.152$

Analista 7

Valor bajo	Valor medio	Valor alto
$I = 30.91$	$= 35.578$	$= 39.651$
$S = 0.2569$	$= 0.19846$	$= 0.21595$
$\Sigma X = 618.29$	$= 711.56$	$= 793.03$
$\Sigma X^2 = 19115.38$	$= 25316.63$	$= 31445.715$

COCCVM tres niveles Cont. de Fierro

Analista 1

Valor bajo Valor medio Valor alto

E = 17.64 + 19.0365 + 22.0765

S = 0.1918 + 0.1727 + 0.21082

C_X = 352.84 + 380.73 + 441.53

C_X² = 6225.502 + 7248.3333 + 9740.2815

Analista 2

Valor bajo Valor medio Valor alto

E = 17.67 + 19.01 + 21.89

S = 0.1454 + 0.1637 + 0.21

C_X = 353.4 + 380.1 + 437.8

C_X² = 6244.98 + 7224.31 + 9584.28

Analista 3

Valor bajo Valor medio Valor alto

E = 17.35 + 18.86 + 21.6

S = 0.3 + 0.5676 + 0.2991

C_X = 347.0 + 377.27 + 431.99

C_X² = 6022.16 + 7122.7541 + 9332.468

Analista 4

Valor bajo Valor medio Valor alto

E = 18.176 + 19.294 + 22.08

S = 0.1018 + 0.1704 + 0.0942

C_X = 363.52 + 385.89 + 441.6

C_X² = 6607.536 + 7446.106 + 9750.696

Analista 5

Valor bajo Valor medio Valor alto

E = 17.197 + 18.4925 + 21.616

S = 0.1884 + 0.3418 + 0.1884

C_X = 343.95 + 369.85 + 432.33

C_X² = 5915.75 + 6841.67 + 9346.136

Analista 6

Valor bajo Valor medio Valor alto

E = 17.606 + 18.966 + 21.903

S = 0.1654 + 0.1698 + 0.1759

C_X = 352.12 + 379.32 + 438.06

C_X² = 6199.94 + 7194.731 + 9595.416

Analista 7

Valor bajo Valor medio Valor alto

E = 17.229 + 18.896 + 21.757

S = 0.2975 + 0.1808 + 0.2249

C_X = 344.58 + 377.92 + 435.15

C_X² = 5938.45 + 7141.668 + 9468.738

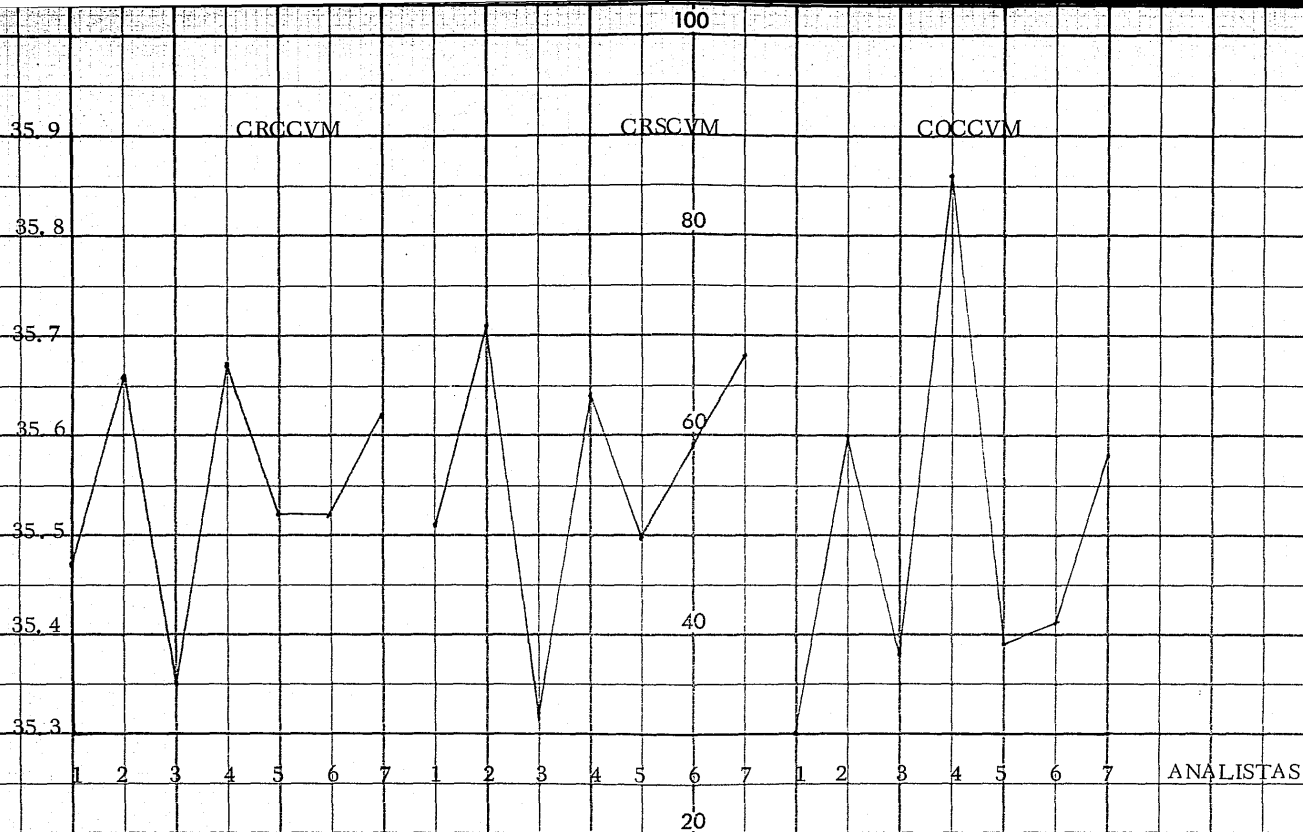
COCVVM tres valores
 Determinación de cobre
 valores globales

Valor alto	Valor medio	Valor bajo
$\bar{X} = 39.658$	$= 35.501$	$= 30.83$
$S = 0.2612$	$= 0.27254$	$= 0.2502$
$\sum X = 5555.9$	$= 4970.15$	$= 4316.2$
$\sum X^2 = 220495.37$	$= 176455.97$	$= 133066.665$
$\sum XY = 220458.11$	$= 176445.29$	$= 133063.205$

COCVVM tres valores
 Determinación de fierro
 valores globales

Valor alto	Valor medio	Valor bajo
$\bar{X} = 21.8461$	$= 18.9363$	$= 17.558$
$S = 0.27435$	$= 0.3595$	$= 0.3625$
$\sum X = 3058.46$	$= 2651.08$	$= 2458.10$
$\sum X^2 = 66826.016$	$= 50219.573$	$= 43177.238$
$\sum XY = 66815.423$	$= 50201.646$	$= 43159.3198$

Tabla 6. Valores globales en la determinación de condiciones óptimas.



GRAFICA 1 A. % de contenido de cobre en las condiciones de operación.

19.3

CRCCVM

CRSCVM 100

COCCVM

19.2

19.1

19.0

18.9

18.8

18.7

18.6

18.5

80

60

40

20

1

2

3

4

5

6

7

1

2

3

4

5

6

7

1

2

3

4

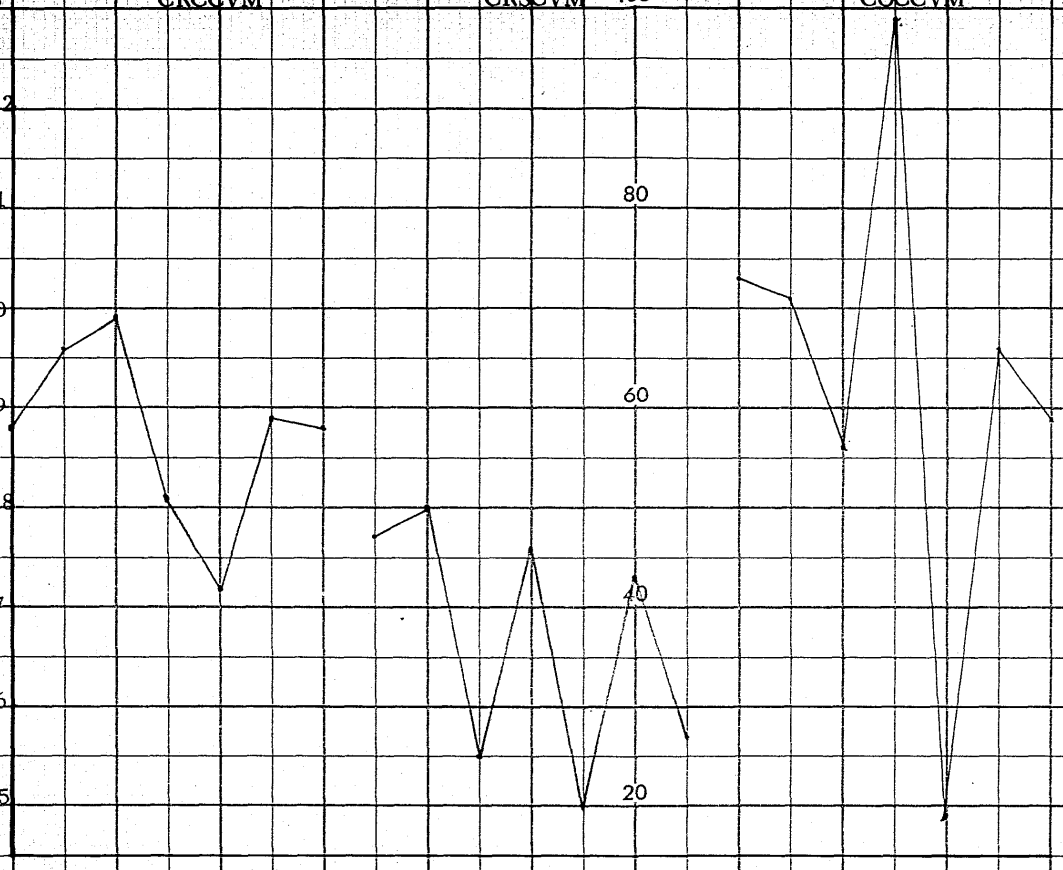
5

6

7

ANALISTAS

GRAFICA 1 B. % de contenido de hierro en las condiciones de operación.



BIBLIOGRAFIA

- (1) Taylor John K. , "Validation of analytical methods" Anal. Chem. , Vol. 55 N°6 May. 1983, 600-608 A.
- (2) Glaser J. A. , "Guide for use of terms in reporting data" Anal. -- Chem. Vol. 47 1975, 2527.
- (3) Massart D. L. , Dijkstra A. , Kaufman L. , "Evaluation and Optimization of laboratory methods and analytical procedures" - Ed. Elsevier Scientific Publishing Company. 1a. ed. 1978.
- (4) Duncan R. C. , Knapp R. G. , "Bioestadística" Edit. Interamericana 1978 1a. ed. .
- (5) Gmurman V. E. , "Problemas de la teoría de las probabilidades y de la estadística matemática" Ed. Mir, URSS. 1975.
- (6) Miller I. , Freund J. E. , "Probability and statistics for engineers" 2a ed. Edit. Prentice-Hall, Inc. , 1977.
- (7) Spiegel M. R. , "Teoría y problemas de estadística" Edit. Mc-Graw-Hill. 1970.
- (8) Bastin J. , Bomans m. , et. al. , "Utilisation de matériaux de référence pour analyse commerciale de grande précision" parte II Vol. 10, N°6, 1982. 253-265.
- (9) Cochran S. , "Sampling Techniques" 2nd. ed. , Edit. Wiley Publications in statistics. 1963.
- (10) Jacobson. "Encyclopedia of chemical reactions " Edit. Reinhold - Publishing corporation. Vol. III, 1949. pp. 368.
- (11) Jacobson. "Encyclopedia of chemical reaction" Edit. Reinhold Publishing corporation. Vol IV, 1951. pp. , 71.
- (12) Bastin J. , Bomans M. , et. al. , "Utilisation de Matériaux de référence pour analyse commerciale de grande précision" Vol. 9 N°9 1981, 417-426. Parte I.

- (13) Grant E. I., Leavenworth R. S., "Control estadístico de la calidad" Edit. CECSA. 1981.
- (14) Feigenbaum A. V., "Control total de la calidad" Ed CECSA. 1982.
- (15) Gonzales R. J., "Riqueza minera y yacimientos minerales de México" Ed. Gráfica Panamericana, S. A. de R. L. 1947.
- (16) Blaedel W.J. & Meloche V. W., "Elementary quantitative analysis" 2a ed. Edit. Harper International 1963. pp. 488-490.
- (17) Brumblay R. U., "Quantitative analysis" Edit. Sarnes & Noble, Inc. 1968. pp. 151-157.
- (18) Dozinel C., "Modern Methods of analysis of copper and its alloys" 2a. Ed. Edit. Elsevier Publishing Company London. 1963.
- (19) Ringbom A., "Formación de complejos en química analítica" Edit. Alhambra España, 1979.
- (20) Vogel A. I. "Química analítica Cuantitativa" Vol. II. Edit. -- Kapelusz. 1979.
- (21) Freund J. E. "Mathematical statistics" Edit. Prentice -Hall, 1962.
- (22) E 180-67 (Reapproved 1972) "Developing precision data on --- ASTM methods for analysis and testing of industrial chemicals" ASTM. 511-530.
- (23) E-456-72 "Standard definitions of terms relating to statistical methods" ASTM. 553.
- (24) D-2906-74 "Standard recommended practice for use of the terms precision and accuracy" ASTM. 546-560.
- (25) E-177-71 "Standard recommended practice for use of the terms precision and accuracy as applied to measurement of a property of a material" ASTM. 853-870.

- (26) Garfield F. M. "Quality Assurance principles for analytical laboratories" AOAC.
- (27) Whitehead T. P. "Quality control in clinical chemistry" Edit. Wiley Medical publication, 1977.
- (28) Welcher F. J. "Standard methods of chemical analysis" 6a. Ed. - Vol. III parte A y B. Edit. Van Nostrand Company Inc. 1939.
- (29) ASTM. "Guide for used of terms in reporting data in analytical chemistry" 1982. Anal. Chem. 54, 157.
- (30) Taylor J. K. , "Reference materials - How ther are and How they should be used" ASTM Journal of Testing and Technology , in - press.
- (31) Taylor J. K. "Quality assurance of chemicals measurements " Anal. Chem. 1981, 53, 1588-96 A.
- (32) Kratochvil B. , Taylor J. K. , "Sampling for chemical analysis" Anal. Chem. 1981 , 53, 924-38 A.
- (33) Natrella M. G. , "Experimental statistics" National Bureau of Standards Handbook 91, August. 1963 U. S. Government Printing Office, 2-13 and Table A6.
- (34) Dixon W. J. , Messery F. J. Jr. "Introduction to statisticals -- analysis " 3a. ed. Edit. Mac. Graw-Hill, New York, 1969.
- (35) Cardone & Lehman "Detection and determination of error in analytical methodology" parte IIb Direct Calculation technique for making corregible systematic error correction. J. - Assoc. of Anal. Chem. Vol. 61 N° 2. 1985, pp. 199.
- (36) Cardone M. J. "Detection and determination of error in analytical methodology" Part. I . In the method variation program. J. Assoc. of Anal. Chem. Vol. 66 N° 5, 1983. 1257, 82.
- (37) Youden W. J. " In precision measurement and calibration" -- Natl. Bur. Stand. U. S. Spec. Publ. 300, Vol. 1, 133-137. --- (Feb 1969).
- (38) Wernimont G. "Validation of meassurement process" ACS. - Symp. Ser. 63 1977.

- (39) Youden W.J. "Precision measurement and calibration" Nat. Bur. Stand. U. S. Spec. Publ. 300, Vol. I 147-51 165-69. 1969.
- (40) Ku H. H. , " Precision Measurement and calibration" Nat. Bur. -- Stand. U. S. Publ. 300, Vol. I. Feb. 296- 330. 1969.
- (41) Draper N. R. , Smith W. "Applied regression analysis" Edit. -- John Wiley & sons, Inc. , New York, N. Y. 17.
- (42) Cairns J. Jr. "Les épreuves biologiques et la qualité de l'eau" bulletin de la qualité des eaux. Vol. X, N° 1 , Mars 1985 pp. 18-21. Canada Environment O, M, S, .
- (43) Whitlow S. H. , "Evaluation de la qualité de l'eau au Canada" bulletin de la qualité des eaux Vol X, N° 2. Juin 1985 pp. 76-80 - Canada Environment O, M, S, .
- (44) Fujiwara M. "Water quality monitoring in Japan" Water quality bulletin Vol. 10, N° 3 July 1985 pp. 120-125. Canada Environment O, M, S, .
- (45) Hill F. D. "Quality assurance in the pesticide product laboratory" J. Assoc. Off. Anal. Chem. (Vol 68, N°5, 1985) pp. 921-924.
- (46) Peterz & Narberg "Freeze-dried mixed cultures as samples for proficiency test and collaborative studied in food microbiology" J. Assoc. Off. Anal. Chem. (Vol 66, N° 6, 1983) pp. 1510-1513.

INDICE

I.	Introducción	1
II.	Fundamentación	3
III.	Planteamiento del Problema	4
IV.	Objetivos	5
V.	Hipótesis de trabajo	6
VI.	Material y Métodos	7
VII.	Validación	9
VIII.	Material de referencia	13
IX.	Método analítico a validar	20
X.	Evaluación estadística	22
XI.	Resultados	27
XII.	Conclusiones	43
XIII.	Apéndice	44
	Bibliografía	51