



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

Determinación de la Composición más probable de muestras patrón de Aleaciones de Cobre

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO METALURGICO
P R E S E N T A
Francisco Javier Mandujano Ortiz

México, D. F.
1977



Universidad Nacional
Autónoma de México



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 esta 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.

...AB *Tesis 1977*

...DE *M- [redacted]*

248

...ECHA _____

...REC _____

• _____



QUIMICA

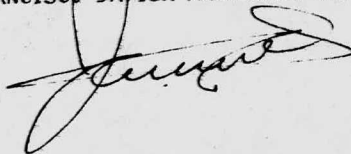
Jurado asignado originalmente según el tema:

<i>Presidente</i>	<i>Ing. Guillermo Hernández Angeles</i>
<i>Vocal</i>	<i>Ing. Alberto Obregón Pérez</i>
<i>Secretario</i>	<i>M. en C. María E. Noguez Amaya</i>
<i>1er. Suplente</i>	<i>Ing. Jorge Mencarini Peniche</i>
<i>2o. Suplente</i>	<i>Ing. Marco Antonio Chamorro Díaz</i>

Sitio donde se desarrolló el tema: FACULTAD DE QUIMICA DE
LA U.N.A.M.

Nombre completo y firma del sustentante:

FRANCISCO JAVIER MANDUJANO ORTIZ



Nombre completo y firma del asesor del tema:

ING. ALBERTO OBREGON PEREZ.



Mi agradecimiento cariñoso a mis padres, Javier y Ma. del Carmen por su confianza y orientación.

A mis hermanas

Ma. Guadalupe

Flor de María

Rossana

A mi hermano

Juan Ignacio

A quienes participaron en mi formación académica, principalmente a mis maestros:

Mons. Carlos J. Mandujano G.

Ing. Alberto Obregón P.

Ing. Manuel Gaviño R.

A mi muy grata Universidad Nacional Autónoma de México.

C A P I T U L O S

- I.- *Introducción*
- II.- *Generalidades*
 - II.1 *Generalidades del cobre y sus aleaciones*
 - II.2 *Tratamiento estadístico de datos analíticos*
- III.- *Parte experimental*
 - III.1 *Proyecto y muestras tipo*
 - III.2 *Datos colectados*
- IV.- *Datos representativos*
- V.- *Conclusiones*
- VI.- *Bibliografía.*

I N T R O D U C C I O N .

INTRODUCCION.

El objetivo principal de esta tesis es, como su nombre lo indica, el establecimiento de la composición más probable de muestras patrón - de aleaciones de cobre.

Es este el comienzo de una serie de programas tendientes a la elaboración de patrones de las principales aleaciones no ferrosas usadas en nuestro país con el fin de facilitar su obtención a los fabricantes de dichas aleaciones así también servirán para llevar a cabo un mejor control de calidad de sus productos pues teniendo un patrón que cumpla con las normas internacionales de calidad podrán comparar con este sus productos y ver que tan cercanos o alejados están de determinada norma de calidad.

Como primer paso en este programa se solicitó a varias industrias su colaboración para proporcionar determinada cantidad de muestras las cuales les fueron enviadas a otras junto con un informe proporcionando los resultados obtenidos y el método de análisis seguido por los laboratorios de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma - de México.

A cada una de las industrias que quisieron colaborar se pidió, - además de los resultados de su análisis, que proporcionasen los métodos seguidos en dicho análisis.

La historia del desarrollo de las muestras tipo es prácticamente la misma del programa del National Bureau of Standards (NBS) y fue en suma una de las consecuencias del cambio tecnológico que eliminó el empirismo en el desarrollo industrial entre el final del siglo XIX y el actual.

La historia de este programa comenzó en 1901 casi al mismo tiempo de la creación del NBS y la primera solicitud de preparación de estos materiales vino a través de la American Foundryment Association, quien solicitó de la división de Química la preparación de cuatro tipos de hierro fundido. El NBS tomó la responsabilidad de las muestras preparadas, analizadas y certificadas a través de los trabajos de los químicos del NBS y de un cierto número de laboratorios industriales y comerciales.

Las numerosas solicitudes de estas muestras y otras similares causaron que el NBS incrementara notablemente el número de muestras que podría suministrar, abarcando diversas industrias y preparando también substancias y reactivos que podían servir como patrones de propiedades físicas especiales. Resumiendo: un programa que inicialmente se empezó como parte de ayuda hacia la Química Analítica se diversificó hacia áreas de inversión científica, técnica y comercial.

Al mismo tiempo la cantidad de material procesado aumentaba significativamente. Mientras que las 8 primeras series de muestras de acero Bessemer representaron en su totalidad la suma de 13000 unidades (muestra número 8), la muestra número 9 contó con 3000 unidades.

Al mismo tiempo que en E.U.A., en otros países se promovía el interés hacia este tipo de materiales y en 1911 Ridsdale en Gran Bretaña propuso la creación de sus famosos analoids con miras a expeditar en lo posible los análisis químicos metalúrgicos y como consecuencia también de esto también lanzó al mercado una serie de muestras patrón, fundando lo que llegaría a ser el Bureau of - - Analysed Samples Ltd.

Dado que los patrones solamente pueden ser adquiridos en estos países se ha pensado fabricarlos en México comenzando por la elaboración de los patrones para aleaciones de cobre. Esto se hace con el fin de hacer más accesibles los patrones pues actualmente el costo de 100 gramos equivale a \$ 1000.00.

G E N E R A L I D A D E S

GENERALIDADES.

No cabe duda de que el cobre fue uno de los primeros metales que empleó el hombre. Un día en el ocaso de la edad de piedra, unos trece mil años antes de J.C., algún cazador primitivo encontró en un aluvión glacial, una pepita pesada, de color pardo oscuro y pudo comprobar - que, al rayarla, brillaba y, aunque siendo dura, podía trabajarse, ya que era maleable y dúctil.

Más tarde puede haber ocurrido que algún hombre primitivo encontrase una pequeña pepita de metal entre los restos del fuego que ha-- bía encendido inadvertidamente sobre algún afloramiento de mineral - oxidado y entonces la fabricación del metal se iniciase en una escala mayor.

Sea lo que fuere, hace ocho mil años los egipcios ya fabricaban cuchillos y armas de cobre, y dos mil setecientos años antes de J.C. utilizaban el metal para la fabricación de tuberías. Estos antiguos metalurgistas pronto descubrieron que las aleaciones de cobre tenían más atractivos que el metal puro, y prueba de ello es que se ha encontrado un espejo de cobre que data del año mil ochocientos antes de J. C.

Si el cobre y sus aleaciones eran importantes en aquellos días tan lejanos, hoy no lo es menos, tanto a lo que se refiere a su utilidad como a la extensión de su empleo, ya que ambos respectos es el metal no ferroso más destacado.

GENERALIDADES DEL COBRE Y SUS ALEACIONES.

Las propiedades más importantes del cobre son su elevada conductividad térmica y eléctrica, excelente resistencia a la corrosión por su valor de electrodo (-0.34) maquinabilidad, resistencia y facilidad de fabricación.

Además es el cobre un material no magnético, de color atractivo, que puede soldarse con soldadura normal o fuerte y con estaño, y cuyo acabado puede realizarse con toda facilidad por electrodeposición o por barnizado.

Algunas de estas propiedades pueden mejorarse aleándolo convenientemente con otros elementos. En los conductores eléctricos el cobre utilizado contiene, en la mayoría de los casos, una riqueza en cobre superior al 99.98% y se denomina cobre electrolítico de alta conductividad desoxidado. El cobre electrolítico se usa también en las cubiertas de techados, conductores, canalones, en los radiadores y juntas de los automóviles, en los tanques a presión, etc.

Este tipo de cobre contiene un 0.02 o hasta 0.05% de oxígeno, que se encuentra combinado con el cobre en forma de óxido cuproso y que forma con él, en estado de fusión, una mezcla eutéctica interdendrítica. Esta red, después de deformado el metal en frío y de recocido, se destruye, aumentando su resistencia.

El cobre desoxidado se emplea para la fabricación de tubos electrónicos y materiales similares pues constituye buenas juntas con el vidrio.

El cobre arsenical, con un contenido de aproximadamente 0.3% de arsénico, presenta una mayor resistencia a la corrosión en determinados medios corrosivos especiales, por lo que se le utiliza para la fabricación de algunos tipos de conductores y cambiadores de calor.

El cobre de fácil mecanización, con un contenido de telurio de aproximadamente un 0.6%, tiene unas propiedades excelentes para su mecanización y se utiliza para fabricación de clavos de adorno, boquillas de soplete, conmutadores eléctricos y equipo eléctrico de precisión.

El cobre argentífero tiene un contenido de plata de 220 a 945 gramos por tonelada métrica. La plata eleva la temperatura de recristalización del cobre, evitándose así el ablandamiento de los conmutadores al soldarlos. Se le utiliza principalmente para la fabricación de motores eléctricos de ferrocarriles y aviones.

Como el cobre y la mayoría de sus aleaciones son soluciones monofásicas homogéneas, no experimentan ninguna modificación en el tratamiento térmico, por lo que su resistencia puede alterarse solo mediante una deformación en frío.

Existen dos clases generales en que se pueden encontrar las aleaciones de cobre forjables no tratables termicamente: Reformadas en frío y blandas o recocidas.

Las calidades correspondientes al estado de recocido se emplean para la conformación del material a la temperatura ambiente y vienen de terminadas por el intervalo de tamaños de grano o por el tamaño de grano nominal, expresado por el diámetro del grano medio en milímetros.

Tamaño de Grano Utilizados Normalmente

mm	Adecuado para
0.015	Operaciones de conformado ligeras; acabado superficial óptimo.
0.025	Embuticiones ligeras, buen acabado superficial:
0.035	Embuticiones de tipo medio: buen acabado superficial.
0.050	Embuticiones profundas y entallado: presenta más dificultad para obtener un buen acabado superficial
0.100	Grandes embuticiones en materiales - gruesos.

Las aleaciones comerciales de cobre de mayor aplicación son cuatro: Latones (alfa, amarillos, rojos, alfa más beta), Bronces (or dinarios, al silicio, al aluminio, al berilio), Cuproníqueles, Plata alemana o Alpaca.

LATONES.

Los latones son aleaciones muy antiguas que se emplean también actualmente en gran escala en la economía nacional. Sobre la base del costo final o total, aunque el costo inicial por unidad de peso puede parecer elevado se le considera un costo de acabado más bajo.

Entre las propiedades únicas de los latones están su elevada ductilidad y maleabilidad, baja temperatura de recocido (300 - 650°C), estirado rápido, elevado valor de la chatarra, buena base para el metalizado, color agradable y no atascar o ensuciar las matrices.

Por su contenido en zinc son más baratos que el cobre. Cuando el zinc es menor de 36% se llaman alfa y poseen características de trabajado en frío extraordinarias. Los latones alfa amarillos -- combinan una buena resistencia con una ductilidad elevada, lo que les hace particularmente adecuados para las operaciones que implican grandes deformaciones en frío.

Normalmente estos latones, después de sufrir una importante deformación en frío, se someten a un recocido de alivio de tensiones con el fin de evitar la aparición de grietas por tensiones interiores.

Este agrietamiento por tiempo o por corrosión bajo tensión es consecuencia de las tensiones residuales que quedan en el material tras su deformación en frío, las cuales aumentan la susceptibilidad del latón a la corrosión intergranular, particularmente en atmósferas amoniacales. El riesgo de que se produzca este agrietamiento se reduce al mínimo sometiendo al material a un recodido de alivio de tensiones en el intervalo de temperaturas hasta 260°C - aproximadamente o tuzizando una aleación de cobre menos susceptible a la corrosión bajo tensión.

Este tipo de latones también sufre una corrosión localizada conocida como descincificación, la cual aparece cuando el latón está en contacto con el agua de mar o con agua dulce cuyo contenido en oxígeno y anhídrido carbónico sea elevado.

La descincificación supone la disolución de la aleación y la posterior deposición de cobre poroso inhadherente. Este proceso en caso de no pararse, progresará a través de la sección recta del metal, dando lugar a que se produzcan filtraciones a través - de la capa de cobre porosa. Si esta corrosión tiene lugar en un - área determinada se conoce como descincificación en zonas localizadas.

Los latones alfa amarillos más usados son el latón de cartuchería (70 Cu-30Zn) y el latón amarillo (65Cu-35Zn).

Entre sus aplicaciones más destacadas podemos citar a las industrias: automovilísticas, eléctrica, artículos de ferretería, fontanería y cartuchería. La adición de 0.5 a 3% de plomo mejora la maquinabilidad por lo que en la fabricación de elementos de máquinas de roscar, láminas de grabado, llaves, tiradores, ruedas dentadas y piezas de reloj se utilizan latones al plomo.

Para aplicaciones especiales, se han desarrollado dos variantes de los latones alfa amarillos. Una de ellas el metal del almirantazgo (71 Cu-28 Zn-1Sn), en el cual la adición de un 1% de estaño mejora la resistencia mecánica y a la corrosión, se utiliza en unidades que empleen vapor de agua.

La otra, los latones al aluminio (76 Cu- 22 Zn 2 Al) se caracterizan por su gran resistencia a la corrosión, ya que en esta aleación se forma una película tenaz y autorregenerable que protege al tubo, pese a las elevadas velocidades del agua refrigerante en las instalaciones generadoras de energía tanto terrestres como marinas.

Los latones rojos son latones cuyo contenido en zinc varía del 5 al 20%. Por lo general presentan una resistencia a la corrosión superior a la de los latones amarillos y no son susceptibles a la aparición de grietas por tiempo o por descincificación.

Los latones bajos en Zinc más utilizados son los denominados - latón de dorar o metal Gilding (95 Cu-5Zn), latón comercial (90 Cu-10Zn), latón rojo (85Cu-15 Zn) y el latón bajo o tombac (80 Cu-20Zn).

El latón de dorar o metal Gilding presenta una resistencia mecánica superior a la del cobre y se emplea en la fabricación de monedas, medallas, cápsulas detonantes, emblemas y artículos que requieren de un dorado o acabado superficial muy fino.

El latón comercial presenta unas características excelentes - tanto para el trabajo en frío como en caliente y se utiliza en la fabricación de objetos de bisutería, polveras, envases de barras de - labios, ferretería naval, piezas forjadas, clavos y tornillería. Si se le adiciona 1.75% de Pb se obtiene un material muy adecuado para fabricación de pernos y otras piezas de máquinas automáticas.

Los latones alfa más beta tienen un porcentaje de cobre comprendido entre 54 y 62 a temperatura ambiente la fase beta es más - dura y frágil que la alfa; por tanto estas aleaciones son más difíciles de trabajar en frío que los latones alfa. A temperatura elevada la fase beta adquiere una gran plasticidad presentando excelentes propiedades para el trabajo en caliente.

De todos estos latones el más utilizado es el denominado metal Muntz (60 Cu-40 Zn) el cual tiene una gran resistencia mecánica y características excelentes para el trabajo en caliente.

Laton de fácil mecanización (61.5Cu-35.5Zn-3Pb), esta aleación es la que presenta de todos los latones mayor maquinabilidad, junto con unas buenas características mecánicas, así como resistencia a la corrosión.

El latón para forjar (60 Cu-38Zn-2Pb) se caracteriza por sus buenas propiedades para el trabajo en caliente superiores a las de cualquier otro tipo de latón, y se utiliza en la fabricación de piezas estampadas en caliente y artículos de fontanería y ferretería.

El bronce arquitectónico (57Cu-40Zn-3Pb) se caracteriza por su excelente forjabilidad y fácil mecanización se aplica en molduras decorativas, enrejados, bisagras, cerrojos y piezas forjadas.

El latón naval (60 Cu-39.25Zn-0.75Sn) se caracteriza por su resistencia a la corrosión en agua salada, y se emplea para la fabricación de placas condensadoras, de ejes propulsores y vástagos de pistones y válvulas. La adición de pequeñas cantidades de plomo, un 1.75%, mejora sus condiciones de maquinabilidad.

El bronce al manganeso (58.5Cu-39Zn-1.4Fe-1Sn-0.1Mn) el cual es un latón alto en Zn, ofrece una gran resistencia mecánica - junto con una resistencia al desgaste excelente, es utilizado en la fabricación de piezas por extrusión.

Latones para fundir, cuya designación es similar a la de los latones de forja, pero normalmente contienen en su composición, además de los metales base, cantidades apreciables de otros metales como el estaño (de 1 a 6%) el plomo (de 1 a 10%) pueden contener también fierro, manganeso, níquel y aluminio.

Entre este tipo de latones podemos citar el latón rojo al plomo (85Cu - 5Sn-5Pb-Zn) el cual se utiliza para la fabricación de piezas fundidas que requieran resistencia, ausencia de defectos y buenas condiciones de maquinabilidad como sucede en las válvulas de baja presión, empaquetaduras de tuberías, ruedas dentadas y bombas pequeñas.

BRONCES

En un principio el término bronce se utilizaba para designar a las aleaciones de cobre y estaño; sin embargo en la actualidad este término se aplica a cualquier aleación de cobre, con excepción de las aleaciones cobre zinc en las cuales el principal elemento intervenga en cantidades de hasta un 12%.

Los bronce comerciales son fundamentalmente aleaciones de cobre-estaño-aluminio-silicio ó berilio, pudiendo contener fósforo, plomo, zinc ó níquel.

Al bronce ordinario se le denomina fosforado pues el fósforo se encuentra siempre presente como desoxidante en las fundiciones en cantidades variables entre 0.01 y 0.5%; contienen también - cantidades entre 1 y 11% de Sn. Los bronce fosforados se caracterizan por una resistencia mecánica y tenacidad elevadas, gran resistencia a la corrosión, bajo coeficiente de rozamiento y ausencia del peligro de aparición de grietas por tiempo. Se utilizan en la fabricación de diafrágnas, tubos flexibles, arandelas de seguridad, discos de embrague y resortes. Algunas veces se sustituye parte del estaño por zinc, con lo que se consigue una mejora en las características mecánicas y en la tenacidad, sin tener por ello afectada la resistencia al desgaste. A menudo también se adiciona plomo en cantidades que pueden llegar hasta un 25% para mejorar la maquinabilidad y la resistencia al desgaste.

Los bronce al silicio son aleaciones de cobre endurecibles por deformación, más resistentes y presentan unas características mecánicas comparables a las del acero suave y una resistencia a la corrosión comparable a la del cobre. Se utiliza para la construcción de recipientes a presión.

La mayoría de los bronce comerciales de aluminio contienen entre un 4 y un 11% del aluminio. Las aleaciones que contienen menos de un 7.5% de Al son monofásicas mientras que las que presentan entre 7.5 y 11% son bifásicas. Frecuentemente se adicionan a este tipo de bronce otros elementos tales como el fierro, níquel, manganeso, silicio. El fierro en cantidades comprendidas entre un 0.5 y 5% aumenta la resistencia y dureza y afina el grano; el níquel, en cantidades inferiores al 5% ejerce la misma influencia que el fierro, aunque en menor grado el silicio, hasta un 2%, mejora la maquinabilidad; el manganeso favorece la obtención de fundiciones sanas, ya que se combina con los gases, aumentando al mismo tiempo la resistencia.

Los bronce al aluminio alfa más beta adquieren su singular importancia por el hecho de que pueden tratarse térmicamente obteniéndose estructuras similares a las de el acero. Al enfriar el material en el horno desde la temperatura de formación del eutectoide se obtiene una estructura laminar parecida a la perlita.

Si la aleación bifásica se enfría rápidamente, desde temperaturas comprendidas en el intervalo 815 a 871°C se obtiene una estructura acicular parecida a la martensita. Estas aleaciones, una vez templadas, se someten a un revenido a temperaturas entre 371 y 593°C, para aumentar su resistencia y dureza.

Los bronce al aluminio tratados termicamente se utilizan en la fabricación de piñones, núcleos de hélices paletas, elemento de bombas, cojinetes, herramientas que no desprenden chispas - al chocar y matrices de embutir y estampar.

En los bronce al berilio las propiedades mecánicas óptimas se obtienen con un 2% de Be aproximadamente, y el tratamiento térmico normal de esta aleación consiste en un recocido hasta 787°C, hasta obtener la solución total enfriamiento en agua, deformación en frío y finalmente envejecimiento a 315°C.

Este bronce se emplea en la fabricación de piezas que - deben reunir una conformabilidad excelente en estado blando junto con un límite de elasticidad práctico elevado, gran resistencia a la fatiga y resistencia al creep una vez endurecidas. Se - Se emplea para la construcción de muelles y para la construcción de piezas en las cuales la resistencia a la corrosión debe combi - narse con una resistencia mecánica elevada como: diafrámas, - - puentes de contacto, instrumentos quirúrgicos, y en los casos en que las piezas no deben desgastarse por el roce con el acero -- templado.

CUPRONÍQUELES

Los cuproníqueles son aleaciones cobre - níquel que contie
nen hasta un 30% de este último elemento, no admiten el tratamien
to térmico y en muchos casos basta con someter el material a una -
deformación en frío para conseguir una modificación en sus caracte-
rísticas.

Presentan una gran resistencia a la corrosión, a la fati-
ga, y a la acción corrosiva y erosiva del oleaje del mar. Son muy
utilizadas para construcción de generadoras de energía situadas en
las costas y de monedas.

PLATA ALEMANA O ALPACA

Con este nombre se conocen las aleaciones ternarias cons-
tituidas por cobre, níquel y zinc. Las aleaciones comerciales sue-
len tener su composición comprendida entre los siguientes márgenes:
Cu (50 a 70%), Ni (5 a 30%), Zn (5 a 40%). Las aleaciones que
contienen más de un 60% de cobre son monofásicas y se caracteri-
zan por su ductilidad y por la facilidad con que se trabajan a -
temperatura ambiente, aunque sus propiedades de trabajo en calien-
te son solo regulares. La adición de Ni a las aleaciones Cu-Zn -
les confiere el color blanco azulado, parecido al de la plata. En
la tabla siguiente se dan las características de composición y -
propiedades mecánicas típicas del cobre y de algunas de sus alea-
ciones.

ALEACION	% de elemento aleante						Empleo
	Cu	Zn	Pb	Ni	Sn	Otro	
Cobre:							
Electrolítico	99.9	--	--	--	--	--	Electrónica
Arsenical	99.4	--	--	--	--	As	Tuberías
Fosforado	99.9	--	--	--	--	P	Tuberías
Plateado	99.9	--	--	--	--	Ag	Conmutadores
Latones:							
Rojo	85.0	15.0	--	--	--	--	Joyería
Cartuchos	70.0	30.0	--	--	--	--	Munición
Amarillo	65.0	35.0	--	--	--	--	Estampado
Muntz	60.0	40.0	--	--	--	--	Construcción
De plomo	67.0	32.3	0.8	--	--	--	Mecanización
Construcción	56.0	41.5	2.5	--	--	--	Construcción
Admiralty	71.0	28.0	--	--	1.0	--	Tuberías
Naval	60.0	39.0	--	--	0.7	--	Forja
Bronces:							
Herculoy A	96.5	--	--	--	0.5	Si	Depósitos
Herculoy B	97.8	--	--	--	0.8	Si	Utensilios
Cuproníquel	70.0	--	--	30	--	--	Cubas, Monedas
De Fósforo	95.0	--	--	--	5.0	P	Diafrágramas y Maquinarias.
P.Alemana	64.0	18	--	18	--	--	Muelles
P.Alemana	62.0	33	--	5	--	--	Joyería

TRATAMIENTO ESTADISTICO
DE DATOS ANALITICOS.

En el tratamiento de los datos analíticos son importantes o de tomarse en cuenta:

Las cifras significativas.

Las cuales nos dan los resultados de una medición con la precisión que se hizo. Por ello es muy importante que toda persona que efectúa mediciones exprese los resultados de las mediciones con el número debido de cifras significativas. Así, otra persona que lea y use o interprete de cualquier manera los resultados de esas mediciones puede usualmente, de una ojeada, decir cuantas cifras significativas intervienen.

Sin embargo existe una posibilidad de incertidumbre la cual puede ser considerada en dos puntos: Incertidumbre absoluta, que es la que se expresa directamente en unidades de medición ya sean gramos, litros, etc.

Incertidumbre relativa es la que se expresa en términos de la magnitud de la cantidad que se mide. Las incertidumbres relativas no tienen dimensiones de masa, volumen o cosas parecidas porque una incertidumbre relativa es simplemente una razón, entre dos números, con los dos en las mismas unidades dimensionales.

Muy rara vez el resultado de una determinación analítica se basa únicamente en un valor medido. Con frecuencia un valor medido ha de multiplicarse o dividirse entre otro.

Al analista le interesan las cifras significativas no solamente al tratar con resultados de mediciones únicas, sino también en conjunción con números calculados matemáticamente a partir de una o más cantidades medidas.

Interviene también la precisión, la cual se refiere a la variabilidad entre mediciones repetidas de la misma cantidad. La exactitud se refiere a la diferencia entre el valor medido y el valor real de una cantidad que va a medirse. Hablando en términos estrictos los valores reales no se conocen nunca, excepto en la cuenta de objetos discretos. Todos los demás tipos de mediciones, son realmente comparaciones con normas o patrones.

La exactitud se refiere a la diferencia entre un valor medido y el valor que se acepta como verdadero o correcto para la cantidad medida.

Son muy importantes de tomar en cuenta los errores de medición. Examinar los datos cuantitativos que se tienen no significa preguntarse si hay error, sino cual es el grado de error y de incertidumbre en que incurre. De modo arbitrario los errores pueden dividirse en dos categorías: sistemáticos y al azar.

Errores sistemáticos son aquellos de un solo lado cuya pista puede seguirse hasta una fuente específica ya sea en el marco estratégico del experimento o en el aparato empleado para realizarlo. Con frecuencia tales errores se pueden reducir al mínimo modificando el plan de ataque.

Pero si aún así no es posible eliminarlos por completo, la comprensión de su origen hace a menudo posible deducir un factor de corrección que puede aplicarse al resultado final, δ , o por lo menos, estimar el probable error residual de ese resultado.

Cuando aparecen uno o más errores grandes, con frecuencia es posible descubrir sus orígenes por una serie de experimentos regulados cuidadosamente en los que las condiciones y cantidades experimentales se varían ampliamente de manera sistemática. El error resultante puede seguir uno de tres cursos: 1).- Mantenerse relativamente constante y ser independiente de las condiciones experimentales. - - 2).- La magnitud del error puede variar sistemáticamente con una o más de las condiciones experimentales. 3).- El error puede persistir como error al azar.

Si el error en un proceso de precipitación resulta ser de magnitud constante, han de tomarse en consideración posibilidades tales como contaminación del reactivo. Si es evidente la variación sistemática del error, a menudo el parámetro ligado a esta variación indica la causa y conociendo la causa el error puede suprimirse o reducirse. Si esto no es posible, podría emplearse con ventaja un factor de corrección deducido del mismo proceso.

Cuando se encuentra un error que aparentemente es al azar, puede tratarse de algún error sistemático ligado a alguna condición experimental no investigada o gobernada todavía.

Los errores sistemáticos tienden a hacer que los valores calculados u observados sean constantemente altos o bajos. Esto significa que los errores sistemáticos pueden hacer que los resultados sean muy inexactos sin afectar la precisión de los resultados por duplicado. La buena precisión no significa buena exactitud necesariamente. El peligro de conservar errores de un solo lado sin advertir su presencia puede reducirse al mínimo variando por lo menos algunos factores del experimento en los experimentos repetidos.

En análisis críticos se deben analizar juegos por duplicado de muestras del mismo tamaño, por métodos totalmente distintos, pues es poco probable que los errores sistemáticos aparezcan en el mismo grado en procedimientos analíticos completamente diferentes.

La causa de un error al azar pudiera o no conocerse. En todas las determinaciones se requiere de cierto grado de criterio personal, como al leer carátulas o medidores de los instrumentos, al observar cuando un envase está lleno hasta determinada marca de calibrado etc.

Algunos errores de este tipo surgen del mismo método empleado, como una impureza en un precipitado que se supone puro, las variaciones con la agitación y la velocidad de mezcla de reactivos.

Las variaciones al azar en la temperatura ambiente y otros factores del medio circundante pueden introducir errores al azar en los resultados analíticos.

Estos errores se reducen mediante el trabajo cuidadoso, elección de esquemas de análisis que han sido o se ha demostrado son válidos; y manteniendo los factores ambientales constantes lo más posible.

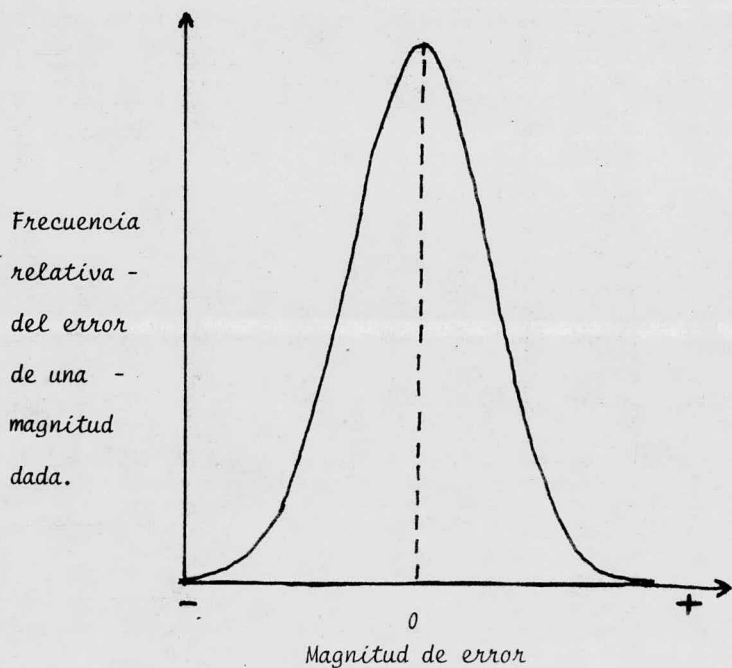
Sin embargo, siguen quedando errores residuales al azar aún después ^{de} haber hecho todos los esfuerzos razonables para asegurar un trabajo exacto y cuidadoso.

El análisis matemático de este tipo de error proporciona dos criterios para el reconocimiento de los errores al azar: 1).- Las pequeñas desviaciones del valor correcto son mucho más frecuentes que las grandes. 2).- Ocurren desviaciones positivas y negativas de igual magnitud más o menos con la misma frecuencia. Estos dos criterios se expresan en la gráfica que a continuación se indica la cual muestra la distribución normal de los errores en gran número de repeticiones de una determinación idealmente perfecta, salvo por errores al azar.

La distribución de los errores, particularmente como se expresa en el criterio (2), sugiere que si se efectúan un gran número de determinaciones de la misma cantidad y si la medición está afectada únicamente por errores al azar, el promedio de todos los valores debe dar directamente el valor correcto. Aún cuando se hagan relativamente pocas determinaciones, el promedio suministra una estimación más segura del valor correcto que cualquiera de las determinaciones por separado, bajo el supuesto que solo har errores al azar.

El tratamiento cuantitativo de los promedio y de medidas de precisión está directamente relacionado con la curva normal de distribución.

Curva que muestra la distribución normal de errores.



Tratamiento estadístico de los datos.

Con el fin de advertir los errores y reducir al mínimo los efectos sobre el resultado final, el analista debe efectuar cada determinación más de una vez, de ordinario se hace por triplicado o cuadruplicado.

Luego ha de combinar los resultados de estos experimentos repetidos para dar la respuesta del análisis realizado. En la combinación e interpretación de estas mediciones repetidas se emplean métodos estadísticos.

El promedio es la medida de la tendencia central. Se obtiene sumando los resultados obtenidos en las determinaciones repetidas y dividiendo la suma por el número de estos resultados.

El promedio, como la medida de la tendencia central, es muy importante pero no indica por sí mismo toda la información que puede derivarse de una serie de resultados numéricos.

El grado de las variaciones de este promedio tiene también intereses considerable. La variación de un solo valor respecto del promedio puede expresarse sencillamente como la diferencia entre los dos, a esta diferencia se le denomina desviación. Es conveniente restar la media aritmética del valor específico para obtener la desviación positiva pues es negativa si la media aritmética es mayor. La suma algebraica de todas las desviaciones de un grupo debe ser igual a cero, por lo menos dentro de los estrechos límites fijados al redondear los números.

Las desviaciones individuales pueden expresarse en unidades absolutas o en unidades relativas.

Se necesita un número sólo por el que se pueda representar la desviación general dentro de un grupo de determinaciones repetidas. Esta desviación es en realidad la precisión. Hay varios métodos para expresar numéricamente la precisión. Los dos más usados son la desviación media y la desviación normal.

La desviación media de un resultado individual es la media -- aritmética de las desviaciones individuales, haciendo caso omiso de los signos positivos y negativos en cada desviación individual. La desviación normal de un resultado individual es la raíz cuadrada de la media aritmética de los cuadrados de las desviaciones individuales.

Con el fin de poder conocer más cabalmente la verdadera significación de la media aritmética y de la desviación normal se hará referencia a la figura anterior que representa la distribución normal de los errores o desviaciones en un grupo de repeticiones de una determinación idealmente perfecta, salvo por errores al azar.

El tratamiento matemático del que se deriva la curva revela, por ejemplo, que el 68% de las desviaciones individuales son menores que la desviación normal que el 95% son menores que dos tantos la desviación normal, y que el 99% es menor que 2.5 tantos la desviación normal.

Los datos que pueden rigurosamente interpretarse en términos de la curva normal de distribución o de sus orígenes matemáticos no se representan por lo general en la mayoría de las situaciones analíticas. Hay dos razones para este hecho: La derivación específica únicamente errores al azar, en tanto que muchos datos analíticos se ven influidos así mismo por errores sistemáticos de un solo lado; la derivación específica un número grande de determinaciones en tanto que en las situaciones prácticas sólo es posible realizar un pequeño número de determinaciones.

Por la primera razón, los errores sistemáticos, de un sólo lado, han de eliminarse para poder aplicar el concepto de límites de confianza.

Como consecuencia de la segunda razón, el analista nunca puede saber con certidumbre absoluta si su media aritmética es el valor absolutamente correcto a menos que efectúe un número extraordinariamente grande de determinaciones. Sin embargo, aún con unas cuantas determinaciones puede especificar un intervalo de valores centrado en su media aritmética y luego decir que hay 50%, 95%, o 100% de probabilidad o cualquier otra probabilidad deseada de que el valor verdadero se encuentre en ese intervalo.

Es decir puede saber y especificar la probabilidad de que la respuesta verdadera se encuentre en un intervalo dado y puede indicar ese intervalo en términos de la media aritmética y de la desviación normal. Este intervalo se designa con el nombre de límite de confianza y la probabilidad de que el verdadero valor se encuentre dentro de ese intervalo se llama probabilidad la cual se expresa comodamente en unidades de porcentaje.

Fórmulas para calcular la desviación media \bar{d} y la desviación normal S .

$$\bar{d} = \frac{d_1 + d_2 + \dots + d_n}{n}$$

$$S = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + \dots + d_n^2}{n-1}}$$

PARTE EXPERIMENTAL.

PROYECTO Y MUESTRAS TIPO.

Este proyecto se remonta al año de 1962 cuando el personal del laboratorio de Química del Instituto de Geología tuvo acceso a dos muestras de rocas preparadas por el Servicio Geológico Americano - con miras a una investigación conjunta entre una serie de analistas y laboratorios dedicados a el análisis completo de rocas con miras a una investigación fundamentalmente académica pudo detectar fallas en los métodos que se seguían e integrar un sistema de análisis, - de acuerdo con los elementos que se contaban, que llenara los requesitos de exactitud y reproducibilidad, así como de rapidez que los investigadores geólogos demandaban.

El proceso anterior permitió a los analistas apreciar la uti-lidad y empleo de lo que se conoce como muestras tipo o muestras - patrón y su posible uso como elementos de conexión entre activida-des académicas, docentes, industriales y comerciales.

Una de las mejoras que se pueden llevar a cabo mediante el - uso de muestras tipo, en trabajos analíticos es la eliminación de - desviaciones u errores personales, mucho más común de lo que parece.

Este tipo de error rara vez es causado por falta de honestidad o de competencia sino que responde a un cierto modo de actuar ruti-nariamente y a criterios personales en lo que respecta a la magnitud de errores en los diferentes procesos analíticos: Igniciones, fusión, filtración, estimación del vireen indicadores, lectura de buretas, - etc.

Cada uno de los cuales es capaz de introducir errores rutinarios que no es posible eliminarlos si se atiene uno a la costumbre tradicional de llevar a cabo análisis duplicados al mismo tiempo y con el mismo método.

La complejidad de los materiales manufacturados actualmente, el efecto de la matriz en muchos métodos analíticos, la necesidad de referirse en determinadas calibraciones a materiales cuya composición se aproxima tanto como se pueda a la de las muestras problema han propiciado un notable incremento en el uso de muestras tipo.

Habiendo sido el National Bureau of Standards el primero en desarrollar este programa es conveniente examinar algunos aspectos de su proyecto entre ellos los factores que guían la selección de las muestras a preparar.

El interés comercial e industrial está dado por las solicitudes hacia determinadas muestras y por la asesoría de especialistas industriales. También la previsión de futuro en número de demandas debe tenerse en cuenta en relación con los gastos involucrados en preparación y control.

La forma física en que se presentan los materiales, esto es en forma de rebabas y tamaño de las mismas, debe ser rigurosamente controlado ya que tiene una influencia determinante sobre algunos de los constituyentes a determinar.

Por ejemplo, rebabas muy pequeñas de hierro fundido, con grafito libre, muestran cierta deficiencia en comparación con la misma muestra con rebaba gruesa. La preparación y control de las muestras tiene un historial muy rígido. Desde la fundición de la aleación es preciso atenerse a determinadas reglas con el fin de reducir al mínimo el peligro de segregaciones y obtener desde la colada una homogeneización máxima.

Tomando por caso las preparaciones de muestras en cilindros huecos, con un grueso de pared de 30 cm. Bronces fosforados se obtienen por colada centrífuga formando cilindros huecos de 17.78 cm. de largo. Un diámetro externo de 2.47 mts. y un grueso de pared de 0.533 mts. pesando aproximadamente 20.41 Kgs.

Aún cuando los métodos usados por el N.B.S. buscan la máxima exactitud no se tiende a obtener más cifras significativas que las que se pueden usar razonablemente por la industria. Si es posible se emplean métodos diversos de análisis para correr muestras duplicadas, y en análisis rutinario se van comparando los datos obtenidos corriendo un testigo con soluciones cuya composición sea conocida previamente.

La colaboración que en este proyecto solicita la Facultad de Química de los laboratorios industriales o comerciales deja a los analistas de estos en entera libertad de usar los métodos de análisis que estimen convenientes.

Sin embargo, progresivamente se han coordinado esfuerzos para poder localizar datos analíticos en relación con ejecutantes determinados y poder determinar así sus errores personales y sus discrepancias.

Los principales usos de las muestras tipo son:

Comprobar métodos de análisis, técnicas analíticas, así como patrones para titulación de soluciones volumétricas, controlar las variaciones que se verifiquen en los métodos de análisis establecidos y en general, calibrar y normalizar aparatos y equipo instrumental analítico.

El resultado final de su empleo es la uniformidad de los productos terminados y por consiguiente coordinar tercerías entre proveedores y consumidores.

El programa que origina este tésis está encaminado a preparar muestras patrón de aleaciones de base cobre o sea principalmente latones y bronces. Para ello el programa se comenzó con la invitación a industrias relacionadas con este ramo de producción a colaborar activamente, no solo mediante donación de material sino, y esto último con miras a evitar la falta de información del primer proyecto, a contribuir con un análisis corrido en sus propios laboratorios y con sus propios químicos a cada una de las aleaciones de la colección de muestras que se les suministrara.

Los análisis se tabularían sin indicar su procedencia y, se procedería a un trabajo estadístico contándose con datos suficientes para realizarlo.

Como se pensaba que el proyecto sería una tentativa se invitó a diez empresas a colaborar en el plan proporcionando cada una de ellas una cantidad de su aleación más representativa con un peso - de 20 Kg y de preferencia en forma de rebabas.

Las siguientes industrias proporcionaron ocho muestras en diversas cantidades y mostraron gran interés en el proyecto:

Bronces Finos, S. A.	Latones Nacionales, S.A.
Cobre de México, S.A.	Manufacturera de Cobre, S.A.
Condumex, S.A.	Mémpex, S.A.
Fundiciones Miranda, S.A.	Metalúrgica Almena, S.A.
Nacional de Cobre, S.A.	Stockham de México, S.A.

Las muestras se rebabearon en torno, lavando las rebabas con tricloroetileno y pasándolas por un separador magnético muy potente para eliminar las esquirlas del buril.

Una vez perfectamente secas y bien mezcladas a mano las muestras se envasaron en frascos de vidrio previamente etiquetados.

El Ingeniero Alberto Obregón director de esta tesis realizó los análisis por duplicado por parte de la Facultad de Química y se invitó a las industrias a participar en el proyecto de análisis.

Es interesante hacer algunas comparaciones de los datos de análisis con que se cuenta. Mientras que las muestras 1,3,4,5,6 y 8 exhiben resultados que pueden ser justamente promediables, - las muestras 2 y 7 discrepan notablemente en su contenido de - plomo y cobre la 7 y de plomo la 2. No necesariamente alguno de los análisis está mal. Como no se conoce la historia previa de - la muestra es posible atribuir las divergencias a segregación du rante la colada o falta de suficiente homogeneización.

En cambio la muestra uno compuesta de rebaba burdamente tomada exhibe una concordancia adecuada si se toma en cuenta que - son trabajos analíticos llevados a cabo por dos químicos diferen - tes y probablemente con métodos diversos. Este es un ejemplo en que la colada homogeneizó totalmente la materia fundida. La mues - tra seis es un cobre al cadmio y lo que analíticamente se reporta como zinc debe ser cadmio. Este error es, en materiales no espe - cialmente investigados muy fácil de cometer por la similitud ana - lítica entre el zinc y el cadmio, además de el hecho de que - - A.S.T.M. propone entre sus métodos la determinación de zinc por - diferencia.

Los análisis que se hicieron en la Facultad de Química fue - ron sin purificación de reactivos y siguiendo en todo lo posible las marchas industriales que se indican en la página siguiente.

- Disolución de la muestra en ácido nítrico.
- Determinación del Sn como ácido metaestánico.
- Determinación de Pb volumetricamente después de su separación como sulfato.
- Determinación electrolítica de cobre.
- Determinación gravimétrica de Fe y Al como óxidos.
- Posterior disolución y determinación colorimétrica de Fe. El Al se toma por diferencia.
- Alfaro del filtrado y determinación de Ni gravimetricamente en una alícuota como dimetilglioximato.
- Determinación gravimétrica de Mn en otro alícuota.
- Determinación gravimétrica de Zn como pirofosfato de zinc en el resto de la solución.

Esta fue utilizada en todas las determinaciones a excepción de las últimas dos columnas las cuales fueron realizadas por absorción atómica salvo el cobre y aluminio.

En las columnas 3, 4, 5, 6, el cobre se determinó por Iodometría y el Fe por colorimetría.

Muestra número uno, porcentajes

Cu	88.16	88.26	88.20	88.23	88.21
Sn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Pb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Zn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	9.56	9.95	9.61	9.54	9.56
Mn	0.50	0.41	0.48	0.46	0.51
Fe	1.64	1.68	1.70	1.69	1.65
Al	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
P	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Suma	99.86	100.30	99.99	99.92	99.93

Muestra número uno, porcentajes.

Cu	88.19	88.26	88.14	88.28	88.00
Sn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Pb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Zn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	1.64	1.63	1.65	1.67	1.67
Ni	9.78	9.95	9.60	9.58	11.20
Mn	0.40	0.42	0.48	0.51	0.48
Al	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
P	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Suma	100.01	100.26	99.87	100.04	101.58

Muestra número dos, porcentajes.

Cu	88.86	88.17	88.18	88.28	88.39
Sn	10.43	10.49	10.47	10.47	10.45
Pb	Huellas	1.20	1.21	1.06	0.69
Zn	0.44	0.25	0.27	0.30	0.39
Fe	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
P	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Suma	99.76	100.11	100.13	100.11	99.92

Muestra número dos, porcentajes.

Cu	88.30	88.21	88.19	88.23	88.50
Sn	10.46	10.47	10.44	10.46	10.51
Pb	0.86	0.90	0.98	0.78	1.64
Al	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Zn	0.38	0.41	0.42	0.37	1.08
Fe	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
P	0.-0	0.00	0.00	0.00	0.00
Suma	100.00	99.99	100.03	99.84	101.74

Muestra número tres, porcentajes.

Cu	98.38	98.29	98.24	98.11	98.00
Sn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Pb	0.48	0.58	0.38	0.42	0.46
Zn	0.00	0.00	0.29	0.27	0.30
Fe	0.62	0.58	0.21	0.19	0.24
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
P	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Suma	100.01	100.03	99.12	98.99	99.00

Muestra número tres, porcentajes.

Cu	97.52	97.33	98.24	97.77	97.80
Sn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Pb	0.60	0.58	0.56	0.59	0.34
Zn	0.28	0.27	0.28	0.26	0.22
Fe	0.27	0.29	0.24	0.27	0.25
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
P	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Suma	98.67	98.47	99.32	98.89	98.61

Muestra número cuatro, porcentajes.

Cu	88.08	88.08	87.45	88.05	88.08
Sn	4.58	4.09	5.00	4.11	4.17
Pb	3.47	3.84	4.28	4.30	3.58
Zn	3.79	4.00	3.79	4.00	3.78
Fe	0.00	0.00	0.01	0.02	0.02
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
P	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Suma	100.26	100.01	100.53	100.48	99.63

Muestra número cuatro, porcentajes.

Cu	88.30	87.50	87.93	88.30	87.53
Sn	4.20	4.19	4.17	4.15	4.18
Pb	3.90	3.89	3.96	4.40	4.40
Zn	3.79	3.79	3.76	3.78	3.79
Fe	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
P	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Suma	100.21	99.29	99.84	100.64	99.92

Muestra número seis, porcentajes.

Cu	98.77	98.96	99.20	99.50	99.48
Sn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Pb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cd	1.14	1.33	1.0	0.80	0.80
Fe	Huellas	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn	Huellas	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
P	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Suma	99.91	100.29	100.00	100.30	100.28

Muestra número seis, porcentajes.

Cu	99.30	99.28	99.12	99.07	99.25
Sn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Pb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cd	0.80	0.80	0.79	0.80	0.80
Fe	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
P	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Suma	100.10	100.08	99.90	99.87	100.05

Muestra número siete, porcentajes.

Cu	62.37	60.02	59.82	59.90	60.00
Sn	0.10	0.08	0.06	0.09	0.09
Pb	2.05	3.89	3.09	3.08	3.09
Zn	35.46	35.46	33.89	33.89	33.89
Fe	0.18	0.26	0.17	0.19	0.19
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
P.	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Suma	99.87	99.71	97.03	97.15	97.26

Muestra número siete, porcentajes.

Cu	61.90	61.98	62.00	60.06	59.68
Sn	0.05	0.06	0.05	0.05	0.05
Pb	3.88	4.00	3.87	3.90	3.08
Zn	35.40	35.60	33.90	33.90	33.90
Fe	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
P	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Suma	102.08	102.50	100.68	98.77	97.57

Muestra número ocho, porcentajes.

Cu	59.78	59.85	59.60	59.76	59.74
Sn	0.44	0.34	0.42	0.43	0.42
Pb	0.75	0.86	0.82	0.74	0.76
Zn	37.32	36.80	37.00	37.00	37.00
Fe	0.79	0.86	0.86	0.86	0.86
Ni	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn	0.20	0.22	0.00	0.00	0.00
Al	0.69	0.70	0.72	0.70	0.71
P	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Suma	99.90	99.63	99.42	99.49	99.49

Muestra número ocho, porcentajes.

Cu	59.84	59.82	59.83	59.05	58.83
Sn	0.40	0.48	0.48	0.50	0.52
Pb	0.76	0.80	0.80	0.58	0.47
Zn	36.92	36.97	37.02	34.00	34.00
Fe	0.86	0.85	0.86	0.86	0.86
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn	0.00	0.00	0.00	0.-0	0.00
Al	0.70	0.68	0.69	0.00	0.00
P	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Suma	99.48	99.60	99.67	94.99	94.68

DISCUSION Y RESULTADOS.

PROMEDIOS, porcentajes.

	(1)	(2)	(3)	(4)
Cu	88.27	88.33	97.96	87.93
Sn	0.00	10.46	0.00	4.28
Pb	0.00	0.93	0.49	4.00
Zn	0.00	0.43	0.21	3.82
Fe	1.66	0.00	0.31	0.01
Ni	9.83	0.00	0.00	0.00
Mn	0.46	0.00	0.00	0.00
Al	0.00	0.00	0.00	0.00
P	0.00	0.00	0.00	0.00
	(5)	(6)	(7)	(8)
Cu	99.94	99.19	60.77	59.61
Sn	0.00	0.00	0.06	0.44
Pb	0.00	0.00	3.39	0.73
Zn	0.00	(0.90)	34.52	36.40
Fe	0.00	0.00	0.14	0.85
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	0.00	0.00	0.00	0.00
P	0.00	0.00	0.00	0.00

Nota: El valor anotado entre paréntesis en la columna seis corresponde a cadmio y no a zinc.

DESVIACIONES NORMALES

	(1)	(2)	(3)	(4)
Cu	0.1445	0.2022	0.3343	0.3051
Sn	0.0000	0.0220	0.0000	0.2718
Pb	0.0000	0.4031	0.0910	0.3154
Zn	0.0000	0.2248	0.1103	0.0869
Fe	0.0222	0.1449	0.0080	0.0000
Ni	0.4797	0.0000	0.0000	0.0000
Mn	0.0390	0.0000	0.0000	0.0000
Al	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
P	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	(5)	(6)	(7)	(8)
Cu	0.7063	0.2127	1.0639	0.3454
Sn	0.0000	0.0000	0.0188	0.0506
Pb	0.0000	0.0000	0.5933	0.1127
Zn	0.0000	(0.1800)	0.7770	1.2072
Fe	0.0000	0.0000	0.0539	0.0208
Ni	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Mn	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Al	0.0000	0.0000	0.0000	0.2796
P	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

Nota: El valor anotado entre paréntesis en la columna seis -
corresponde a cadmio y no a zinc.

Durante la elaboración de esta tesis se visitó varias industrias grandes y pequeñas relacionadas con la fabricación de aleaciones de cobre. Las visitas se hicieron con el fin de conocer de cerca el funcionamiento general de las empresas y particularmente el funcionamiento del laboratorio de control de calidad.

Como es natural, se encuentran pequeñas variaciones en las determinaciones las cuales van de acuerdo con el criterio del jefe del laboratorio basado en su experiencia.

De acuerdo a su capacidad económica los análisis se llevan a cabo con aparatos de precisión variable pero desgraciadamente se pudo observar que hay empresas pequeñas que no cuentan ni con los métodos más sencillos de control de calidad pues funden sus aleaciones basados en que los productos que compran van con la calidad dada por el proveedor.

Muy pocas son las empresas, dentro de las grandes, que cuentan con un juego de patrones para verificar sus aparatos: Por tanto, se piensa que el programa de elaboración de patrones va a ser de gran utilidad para la industrias mexicana.

Fue posible apreciar variaciones en los resultados de los análisis y esto se puede atribuir a los errores involucrados por la forma rutinaria de trabajo de los operadores que realizaron los análisis.

Se puede apreciar que en algunas determinaciones en las que se requiere de mayor precisión tales como Fe, Cd, Ni, P la desviación depende del instrumental empleado obteniéndose variaciones - debidas al uso desde absorción atómica hasta métodos de vía húmeda.

Los resultados obtenidos en las sumas muy pocas veces llegan a coincidir con el 100% pues se involucran errores por oxidación - de las muestras y al azar lo cual hace variar su peso.

Tomando esto en cuenta en las determinaciones analíticas se aceptan como valores totales los comprendidos entre el 99.50 y el 100.50%.

C O N C L U S I O N E S

La desviación normal nos indica la precisión del análisis, la cual se basa en la calidad de toma y preparación de muestras.

No se puede tomar en cuenta para un análisis representativo de las muestras su estado carente de limpieza y presentación adecuada pues la mayoría de ellas están oxidadas, con grasa, mezcladas o contaminadas con areniscas y otros materiales en trozos pequeños - los cuales se supone son diferentes respecto a los que constituyen las muestras.

En los diferentes reportes de análisis se observa diferencia de datos debido a lo expuesto anteriormente. Los datos incluidos en esta tesis no son representativos y se sugiere para poder obtener resultados adecuados, que el muestreo se realice con sumo cuidado, evitando que las muestras se contaminen con otros materiales, en este caso areniscas, así mismo evitar el quemado de las rebabas y la oxidación de las mismas.

Esto se puede lograr se puede lograr utilizando un taladro de baja revolución al cual se le desafila una de las dos cuchillas de la broca horadora y así se obtienen rebabas muy pequeñas y sin oxidación ni quemado. La limpieza en las muestras se puede obtener mediante una charola de muestreo apropiada.

El intervalo designado con el nombre de límite de confianza, y la probabilidad de que el verdadero valor se encuentre dentro de ese intervalo se llama probabilidad la cual se expresa en unidades de porcentaje.

Factores para calcular límites de confianza.

Tomados de "Estadística Simplificada para observaciones en pequeño número.

n	f_{50}	f_{95}	f_{99}
2	0.72	9.0	45.0
3	0.47	2.5	5.7
4	0.38	1.6	2.9
5	0.33	1.2	2.1
6	0.30	1.0	1.6
10	0.22	0.72	1.6
20	0.15	0.47	0.64

En el cuadro anterior se alistan los datos estadísticos a partir de los cuales pueden determinarse límites de confianza para situaciones analíticas prácticas. El número de las determinaciones está representado por n , los factores f son aquellos por los cuales ha de multiplicarse la desviación normal de los resultados individuales para obtener como resultado los límites de confianza para probabilidades de 50, 95 y 99% respectivamente en forma de $\bar{X} \pm f_s$ y así por medio de esto puede el analista decir que probabilidad tiene de estar en el límite deseado.

Por ejemplo se puede tomar la determinación de cobre de la muestra número cinco en la cual 10 resultados de esta determinación produjeron una media aritmética de 99.94% de Cu con una desviación normal de 0.70 de unidad. Del cuadro anterior se deduce que para $n = 10$, f_{50} es de 0.22, en consecuencia hay una probabilidad de 50 por ciento de que el verdadero valor se encuentre en el intervalo 99.94 ± 0.15 por ciento Cu.

De manera semejante, hay un 95% de probabilidades de que el verdadero valor se encuentre en el intervalo $99.94 \pm (1.072 \times 0.70) = 99.94 \pm 0.50$ por ciento de Cu. Y un 99% de probabilidades de que sea $99.94 \pm 0.70\%$ de Cu. Según este ejemplo y según el cuadro está claro que los límites han de ensancharse conforme aumente la probabilidad requerida de estar en lo cierto. También es evidente que la importancia de cada determinación disminuye al aumentar el número total n . Estos factores están en concordancia con el sentido común los conceptos estadísticos han de considerarse como un medio de poner el sentido común sobre bases cuantitativas, pero no como substitivos del mismo sentido común. Las probabilidades más usadas son las del 95 y 99%.

Otra prueba necesaria para comparar dos procedimientos analíticos diferentes es la prueba $t = \frac{\bar{x} - \bar{y}}{s} \sqrt{\frac{nm}{n+m}}$ en la que \bar{x} y \bar{y} son los dos promedios y m, n son el número de valores individuales promediales para obtener \bar{x} y \bar{y} respectivamente. s es la desviación normal total, el promedio más grande se toma como \bar{x} . Para este tipo de análisis estadístico hay que tomar las desviaciones iguales. Si las desviaciones normales difieren en más de un factor o dos, más o menos, el valor s en la ecuación ha de ser bien ponderada combinación de las dos desviaciones normales, en cuyo caso la prueba t es particularmente útil para comparar dos procedimientos analíticos diferentes empleados para el mismo componente (aunque en este caso las desviaciones normales podría diferir ampliamente), para comparar resultados de las pruebas de dos analistas diferentes o en dos laboratorios distintos o en dos días distintos y también para establecer la identidad de dos muestras.

Futuro del proyecto.

La opinión de todos los participantes del programa ha sido buena por lo que se cree que el proyecto va ser de gran utilidad para la industria mexicana. Hay que tomar en cuenta que se necesitará mucho tiempo para la elaboración de los patrones necesitados pues es labor de mucho cuidado y para la cual se requiere de gran experiencia. Así también es interesante y agradable saber que este proyecto cuenta con el apoyo de laboratorios de reconocido prestigio los cuales han ofrecido la ayuda necesaria para la elaboración de los análisis precisos durante el transcurso del proyecto.

B I B L I O G R A F I A

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- E.L. Bauer
A Statistical manual for Chemists.
Academic Press, Nueva York
1960.
- 2.- C.A. Bennett & N.L. Franklin.
Statistical Analysis in Chemistry and the Chemical Industry.
John Wiley & Sons, inc. Nueva York.
- 3.- V. Beregovski y B. Kistiakovski
Metalurgia del Cobre y Níquel
- 4.- Bruylants, Jungers, Verhulst.
Química general vol. I
Ed. Teide, S.A.
Barcelona (1964)
- 5.- Bunn, E.S. y R.A. Wilkins
Copper and Copper-base Alloys
McGraw Hill Book
Nueva York (1943)
- 6.- Erwin Kreyszig.
Estadística Matemática
Editorial Limusa
México (1976)
- 7.- Manuel Gaviño R.
Determinaciones en Aleaciones de Cobre
Apuntes U.N.A.M. (1975)
- 8.- *Metals Handbook vol. 1, 8a. Edición*
American Society for Metals.
Metals Park, Ohio, 1961.
- 9.- Alberto Obregón P.
Métodos de Análisis Químico
Apuntes U.N.A.M. (1973)

- 10.- Raudebaugh, R.J.
Nonferrous Physical Metallurgy
Pitman Publishing Corporation
Nueva York (1952)

REVISTAS.

- W.J. Blaedel, V.M. Meloche y J.A. Ramsay
Comparación de criterio para el rechazo de medidas
J.chem. Ed., 28, 643
1951
- * R.B. Dean y W.J. Dixon
Estadística simplificada para observaciones en pequeño número
Anal. Che., 23, 636
1951
- R.A. Johnson.
Estimación de errores indeterminados a partir de pequeños
grupos de mediciones repetidas
Journal Che., Ed., 31, 465
1954.

**ESTE TRABAJO SE IMPRIMIO EN LOS TALLERES
DE GUADARRAMA IMPRESORES, S. A. AVENIDA
CUAUHEMOC 1201, COL. VERTIZ NARVARTE
MEXICO 13, D. F., TEL. 559-22-77 CONTRES LINEAS.**



FACULTAD DE QUIMICA
BIBLIOTECA

17