

21143
2es
2

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS PROFESIONALES

"ACATLAN"



EVALUACION DE LA VARIABILIDAD DE ALGUNOS
METODOS USADOS EN EL CONTROL
DE CALIDAD DE FERTILIZANTES

T E S I S I N A

QUE PARA OBTENER EL DIPLOMA DE:
ESPECIALISTA EN CONTROL DE CALIDAD

P R E S E N T A E L Q.

RUBEN JAVIER LOPEZ SALAZAR

DIRECTOR: M. EN C. LUIS FERNANDO RAMIREZ CENTENO
MEXICO, D. F.

1966
TESIS CON
PUNTO DE CALIFICACION



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

CONTENIDO	1
INTRODUCCION	2
GENERALIDADES	5
DESCRIPCION DEL METODO ESTADISTICO PARA EVALUAR LA VARIABILIDAD DE LOS METODOS ANALITICOS	13
EVALUACION ESTADISTICA DE LOS METODOS ANALITICOS .	23
ANALISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES	31
BIBLIOGRAFIA	35

C O N T E N I D O

- I.- INTRODUCCION
 - II.- GENERALIDADES
 - 1.- Importancia de los fertilizantes
 - 2.- Importancia de la evaluación de la calidad de los fertilizantes
 - 3.- Métodos analíticos usados en el control de calidad de los fertilizantes
 - III.- DESCRIPCION DEL METODO ESTADISTICO PARA EVALUAR LA VARIABILIDAD DE LOS METODOS ANALITICOS
 - 1.- Definición de términos
 - 2.- Modelo estadístico
 - 3.- Agrupación de datos
 - 4.- Reglas para generar las fórmulas de sumas de cuadrados
 - IV.- EVALUACION ESTADISTICA DE LOS METODOS ANALITICOS
 - V.- ANALISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES
- BIBLIOGRAFIA**

CAPITULO I

INTRODUCCION

Entre los diferentes aspectos que determinan la calidad final de un producto, se encuentra el efectuar un control de calidad de él. En el caso específico de los procesos que involucran transformaciones químicas, el llevar a cabo análisis químicos de materias primas y productos intermedios, es una tarea muy común; ya que es una forma indirecta de controlar la calidad que tendrá el producto terminado.

Para poder realizar un análisis químico en forma rutinaria, es necesario que el método cumpla con una serie de características, de las cuales las más importantes son: que su costo no sea muy alto, que no se consuma mucho tiempo en su realización, que no sea muy complicado, que sea un método directo y por último; pero no por ello menos importante, que tenga una variabilidad baja.

Una de las materias primas que tiene mayor importancia - en la fabricación de fertilizantes fosfatados- es la roca fosfórica; ya que es la fuente principal de fósforo; de ahí el nombre de fertilizantes fosfatados. Los factores de calidad que se deben de tomar en cuenta cuando se estudia el posible uso de una roca en la industria de los fertilizantes, se pueden agrupar de la siguiente manera (11):

- a) Factores físicos.
- b) Factores químicos que afectan los procesos de producción.
- c) Factores químicos que afectan los procesos y los productos.
- d) Factores químicos que contribuyen a la adulteración de los productos.

Con excepción del primero, para determinar los otros tres factores es necesario contar con métodos de análisis químicos confiables.

En general, los fertilizantes tienen como nutrientes primarios al nitrógeno, fósforo y potasio (1,2,11); de un control químico adecuado depende su garantía de composición, de ahí la importancia de que los métodos analíticos usados en ello sean efectivos en cada análisis.

De todo lo anterior se desprende que si un método analítico no satisface las condiciones planteadas anteriormente, el control de calidad que se lleve a cabo para determinado fertilizante, no podrá cumplir con la función para la cual fue creado.

En el presente trabajo se pretende evaluar la variabilidad de tres métodos analíticos usados para el control de calidad de fertilizantes. De los resultados y conclusiones obtenidos se formulan algunas recomendaciones respecto a los tres métodos analíticos involucrados.

C A P I T U L O I I

GENERALIDADES

1.- IMPORTANCIA DE LOS FERTILIZANTES.

Nuestro país, a pesar de su extenso territorio, no está bien dotado para desarrollar una agricultura próspera. Hay una enorme desproporción entre la superficie territorial y los suelos útiles para el cultivo. Abundan las montañas, los desiertos, las tierras erosionadas, las sierras casi inaccessibles y los terrenos pantanosos. Ante esta situación es preciso extremar el estudio y cuidado de las zonas aptas para la agricultura.

Aumentar la productividad de los suelos modernizando su explotación, aplicando a fondo las técnicas agrícolas, es una de las tareas más importantes en México (4). Dentro de este propósito primordial, descuellan el uso de los fertilizantes e insecticidas. Fertilizar la tierra equivale a multiplicar la extensión del territorio nacional, equivale a disponer de más tierra para trabajar. Su uso adecuado tiende a elevar la producción de la tierra y, por esa vía, dotar al campesino de la posibilidad de niveles de vida más altos y convertirlo en consumidor apto para que en su beneficio se amplíe y se fortalezca la economía nacional.

La importancia de los fertilizantes se manifiesta claramente al observar las relevantes funciones que cumplen en el proceso agrícola. Se pueden considerar las plantas como mecanismos transformadores de materiales orgánicos e inorgánicos, no directamente aprovechables por el hombre en forma de alimentos o materias primas. Esta capacidad transformadora depende de varios factores: las características genéticas de la planta, la disponibilidad oportuna y en cantidades suficientes de agua y nutrientes, la adecuada

protección contra plagas o enfermedades y las condiciones ambientales en que se desarrolla (1,2).

Los fertilizantes constituyen la fuente de nutrientes esenciales que permiten a la planta desarrollar su rendimiento óptimo. Por ello son un medio rápido y eficiente para aumentar y mejorar la producción agrícola. El desarrollo agrícola de las naciones esta estrechamente ligado al uso de fertilizantes; éstos son el medio promotor más adecuado de la innovación tecnológica en la agricultura y de la aplicación de la técnica moderna al cultivo de la tierra.

La función primordial de los fertilizantes estriba en su capacidad de sustituir a la tierra como insumo (1,11). La producción agrícola sólo se puede aumentar usando extensiones mayores de tierra o incrementando los rendimientos por unidad de superficie. Los fertilizantes no sólo representan una alternativa viable para sustituir a la tierra, sino que, en muchos casos, lo hacen con claras ventajas, pues posibilitan tanto el uso más extensivo de los suelos, debido a que no es necesario dejarlos en reposo para que restituyan su fertilidad natural, como la diversificación de cultivos, ya que se pueden satisfacer los requerimientos de nutrientes de diferentes especies vegetales.

Los fertilizantes permiten lograr un aprovechamiento más intenso de las obras de infraestructura y de los servicios agrícolas existentes y, por lo tanto, el incremento en la producción se alcanza con costos más bajos que mediante otros mecanismos.

Otra función desempeñada por los fertilizantes, de vital importancia para el desarrollo de la agricultura, es su acción catalizadora en la adopción de otras innovaciones tecnológicas. Así por su facilidad de uso y la rapidez con que se manifiestan sus efectos -en el color, vigor y nivel de la producción- coadyuvan a la transformación de la actitud de los agricultores tradicionales frente a la tecnología moderna. En relación con esta función, se ha dicho que los fertilizantes son la punta de lanza del desarrollo agrícola (4).

Las plantas requieren de varias sustancias para su nutrición. Las principales, dióxido de carbono y agua, generalmente están disponibles en cantidades adecuadas en la atmósfera y el suelo y su suministro se efectúa continuamente por medio de fenómenos naturales. Todos los demás nutrientes esenciales normalmente están disponibles en el suelo pero no son reemplazados por la naturaleza después de que las plantas las utilizan para sus frutos y follaje. Cuando la planta se remueve para el uso de un consumidor, en contraste con el ciclo natural de retorno al suelo, la cantidad de nutrientes del suelo se disminuye y, con el tiempo, llega a ser necesario el uso de fertilizantes. La nutrición de las plantas es un tema complejo que todavía no ha sido entendido completamente. En el mecanismo principal, la fotosíntesis, el dióxido de carbono y el agua se convierten, por medio de la clorofila, en compuestos orgánicos y oxígeno.

Algunos de los nutrientes tomados del suelo son componentes esenciales de los compuestos útiles formados (por ejemplo, nitrógeno en proteínas). Otros no forman parte de

los compuestos útiles; entre los compuestos que sí son útiles están los almidones y los azúcares, que no requieren más elementos que carbono, hidrógeno y oxígeno. Aquí, los nutrientes del suelo entran en la química compleja del crecimiento de la planta como elementos esenciales de compuestos intermedios (1,2).

Además del carbono, hidrógeno y del oxígeno, se han identificado 13 elementos para la nutrición de las plantas; ellos son: nitrógeno, fósforo, calcio, magnesio, azufre, hierro, manganeso, cobre, zinc, boro, molibdeno y cloro. Algunos de ellos se requieren sólo en cantidades extremadamente pequeñas y es posible que el refinamiento posterior de técnicas experimentales nos conducirá a la identificación de otros elementos necesarios para las plantas que sólo sean utilizados en pequeñas trazas.

De los trece elementos encontrados normalmente en el suelo, algunas veces llamados elementos minerales, el nitrógeno, fósforo y el potasio son necesarios en cantidades relativamente grandes para la planta y por lo tanto son denominados macronutrientes. La función primaria de la industria de los fertilizantes es la de proveer esos nutrientes. El calcio, magnesio y azufre normalmente se les requiere en menor proporción, pero aún así, en cantidades grandes; de ello se desprende que se les llame nutrientes secundarios. El resto de los miembros del grupo son conocidos como micronutrientes (o elementos traza) debido a que su requerimiento en las plantas es muy pequeño (1,11).

2.- IMPORTANCIA DE LA EVALUACION DE LA CALIDAD DE LOS FERTILIZANTES.

Para determinar si un suelo necesita ser o no fertili-

zado, debe ser analizado químicamente, de esta manera se podrá conocer de qué nutrientes carece, si así fuera el caso. Una vez establecidas las características del suelo y de conocer qué planta se sembrará en él, se escoge el fertilizante más adecuado para esa planta y suelo en particular. Como el fertilizante tiene la función de subsanar el déficit de nutrientes del suelo, es necesario saber exactamente cual es su composición química.

Partiendo de la base de que ya se conoce la composición del fertilizante; con estudios previos o por experiencia en el campo, se pueden determinar cual es el apropiado y la cantidad en que debe aplicarse a cada tipo de suelo. Pero, el fertilizante ¿realmente contiene lo que se marca en su envase? si no es así, sólo pueden suceder dos cosas: que los porcentajes de nutrientes sean menores a los marcados en el certificado de calidad o bien, que sean mayores a éstos. Ambos casos son indeseables porque van en detrimento de la planta, por lo que se hace necesario contar con métodos analíticos adecuados que ayuden a certificar la calidad de los fertilizantes.

El control de calidad en fertilizantes implica la realización de un esfuerzo hecho para producir y ofrecer productos acordes a estándares ya establecidos; éste se ejerce por las plantas productoras y va encaminado hacia el mejor aprovechamiento de la tierra por parte de los campesinos o agricultores. Al ejercerse un buen control de calidad, se contribuirá a una buena imagen de la compañía productora, a que el consumidor le tenga confianza a sus productos y, principalmente, a un uso adecuado y racional de la tierra, trayendo como consecuencia beneficios para el país.

En 1977, en Latino América se produjeron 1.2 millones de toneladas métricas de fertilizantes fosfatados y se consumieron 1.9 millones; este déficit ha crecido hasta sobrepasar las 700,000 toneladas métricas. Se estima que en Latino América se consume la tercera parte de la producción mundial de ácido fosfórico (3). Entre 1969 y 1967 la producción de fertilizantes se incrementó en 319%; esa es otra razón poderosa para que se ejerza un control de calidad en la industria de los fertilizantes, ya que así, México alcanzará un nivel de calidad alto y podrá exportarlos una vez satisfechas sus propias necesidades (3,5).

3.- METODOS ANALITICOS USADOS EN EL CONTROL DE CALIDAD DE FERTILIZANTES.

En la parte del control de calidad de los fertilizantes, ya como productos terminados, el uso de métodos químicos es imprescindible. Entre los principales parámetros que se controlan en un fertilizante, dependiendo de su formulación, se encuentran: agua total, agua libre, nitrógeno total, nitrógeno amoniacal, nitrógeno nítrico, fósforo total, fósforo soluble en agua, fósforo soluble en citrato de sodio, fósforo asimilable, potasio, recubrimiento y biuret, entre otros (7).

De todas estas determinaciones sólo se seleccionaron tres para evaluarles su variabilidad, ellas son: agua libre, nitrógeno amoniacal y fósforo total. Los principios en los que se basan las tres técnicas son los siguientes:

Agua libre (10)

Evaporación del agua libre de la muestra, a 50°C y 20 pulgadas de mercurio; es aplicable a todos los fertilizantes

con excepción del sulfato de amonio.

Nitrógeno amoniacal (10)

Liberación del amoniaco con un álcali fuerte, destilándolo y absorbiéndolo con ácido sulfúrico. El exceso de ácido se titula para conocer el contenido de amoniaco absorbido. El método es aplicable a nitrato de amonio, sulfato de amonio y fosfato diamónico.

Fósforo total (10)

Precipitación de los ortofosfatos presentes, en forma de fosfomolibdato de quinolina; el precipitado se cuantifica volumétrica o gravimétricamente. El método se aplica a muestras de superfosfato simple, fosfato diamónico, superfosfato triple y fórmulas complejas NPK (Nitrógeno, Fósforo, Potasio).

C A P I T U L O I I I

DESCRIPCION DEL METODO ESTADISTICO PARA EVALUAR LA

VARIABILIDAD DE LOS METODOS ANALITICOS

1.- DEFINICION DE TERMINOS .

Los pasos a seguir para evaluar la variabilidad de los métodos analíticos tienen como base un análisis de varianza realizado con los resultados (por duplicado) reportados por cada laboratorio, para cada muestra, usando el método involucrado en el estudio (7,10).

En este caso en particular, se obtuvieron los resultados para tres métodos utilizados en el análisis químico de varios fertilizantes. Con el tratamiento estadístico que se describe más adelante, se obtienen valores para la repetibilidad y la reproducibilidad. Estos dos términos se definen como:

Repetibilidad.- Equivalencia entre los resultados sucesivos obtenidos por medio de un método, en el mismo material y bajo las mismas condiciones (analista, aparato, laboratorio y tiempo) (12,13).

Reproducibilidad.- Equivalencia entre los resultados obtenidos con un método, en el mismo material, pero con diferentes condiciones (analista, aparato, laboratorio y tiempo) (12,13).

Ambas partes, unidas, representan la variabilidad del método; ahora bien, los valores obtenidos para los dos términos significan, para la repetibilidad:

La diferencia máxima que se debe permitir, con una confianza del 95%, entre los valores de dos determinaciones efectuadas por un analista, a una misma muestra de análisis (12,13).

y en el caso de la reproducibilidad:

La diferencia máxima que se debe esperar, con 95% de confianza, entre los valores extremos de una serie de determinaciones efectuadas en diferentes laboratorios, a una misma muestra de análisis (12,13).

Para un método de análisis ideal y un grupo ideal de laboratorios, estos valores (de repetibilidad y de reproducibilidad) no deberían existir. En la práctica, esto sucede muy rara vez, así, para que un método de análisis se considere adecuado, dichos valores deben tender a cero; es decir, deben tener una variabilidad baja.

2.- MODELO ESTADISTICO

Existen varios modelos matemáticos que pueden utilizarse, su estudio se puede ver con detalle en varios libros de estadística (14). El modelo que más se adecúa para el fin que persigue este trabajo, es el diseño con dos criterios de clasificación con interacciones, también conocido como diseño en bloques al azar con interacciones y con efectos aleatorios.

De acuerdo con dicho modelo, al representar una observación X_{ijk} se tiene:

$$X_{ijk} = \mu + \tau_i + \beta_j + (\tau\beta)_{ij} + \epsilon_{ijk}$$

donde: $i = 1, 2, \dots, r$

$j = 1, 2, \dots, c$

$k = 1, 2, \dots, n$

A continuación se describe cada uno de los parámetros en forma general y lo que representan particularmente para el presente trabajo.

μ Es el valor de la media general, representa el valor promedio de la determinación.

- τ_i Es el efecto del i -ésimo tratamiento o laboratorio, representa el efecto de éste en la medición de la determinación.
- β_j Es el efecto del j -ésimo bloque o muestra, representa el efecto de ella cuando es determinado su valor.
- $(\tau\beta)_{ij}$ Es el efecto de la interacción entre tratamientos y bloques, representa el efecto de interacción en la medición de la determinación hecha en la j -ésima muestra por el i -ésimo laboratorio.
- ϵ_{ijk} Es el error en la medición de X_{ijk} ó el valor que representa la varianza de la repetibilidad.

Es importante suponer que los errores ϵ_{ijk} tienen una distribución normal y que éstos son independientes estadísticamente.

3.- AGRUPACION DE DATOS

Los datos deben ser agrupados en la forma que muestran los dos cuadros siguientes:

No. de laboratorios = i donde $i = 1, 2, \dots, r$

No. de muestras = j donde $j = 1, 2, \dots, c$

No. de réplicas = k donde $k = 1, 2, \dots, n$

Tabla 1.- Agrupación de datos individuales.

j		1	2	...	c
i		C _j	C _j	...	C _c
1	R _i	X ₁₁₁	X ₁₂₁		X _{1c1}
		X ₁₁₂	X ₁₂₂	...	X _{1c2}
		⋮	⋮		⋮
		X _{11n}	X _{12n}		X _{1cn}
2	R _i	X ₂₁₁	X ₂₂₁		X _{2c1}
		X ₂₁₂	X ₂₂₂	...	X _{2c2}
		⋮	⋮		⋮
		X _{21n}	X _{22n}		X _{2cn}
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
r	R _r	X _{r11}	X _{r21}		X _{rc1}
		X _{r12}	X _{r22}	...	X _{rc2}
		⋮	⋮		⋮
		X _{r1n}	X _{r2n}		X _{rcn}
$\sum \sum X_{ijk}$	$\sum \sum X^2_{ij}$	$\sum \sum X^2_{ik}$...	$\sum \sum X^2_{ic}$	$\sum \sum \sum X^2_{ijk}$
ik	ik	ik		ik	ijk

Tabla 2.- Agrupación de la suma de los resultados de cada celda.

j		1	2	...	c	
i		Cj	Cj	...	Cc	
1	Ri	X11.	X12.	...	X1c.	X1..
2	R2	X21.	X22.	...	X2c.	X2..
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
r	Rr	Xr1.	Xr2.	...	Xrc.	Xr..
		X.1.	X.2.	...	X.c.	X...

Con los resultados de las dos tablas anteriores (6,8) se obtiene:

i) Sumas

Celdas $C_{ij} = X_{ij}$.

Laboratorios $SR_i = X_{i..}$.

Muestras $SC_j = X_{.j}$.

ii) Suma de cuadrados

$$\sum_i \sum_j \sum_k X_{ijk}^2 = A$$

Factor de corrección $FC = \frac{X_{...}^2}{nrc}$

Total	$SCT = A - FC$
Laboratorios	$SCR = \frac{\sum_i X_{i..}^2}{cn} - FC$
Muestras	$SCC = \frac{\sum_j X_{.j}^2}{rn} - FC$
Réplicas	$SCE = A - \frac{\sum_i \sum_j X_{ij}^2}{n}$

Interacción $SCI = SCT - SCR - SCC - SCE$

iii) Grados de libertad

Laboratorios	$GLL = r - 1$
Muestras	$GLM = c - 1$
Interacción	$GLI = (r - 1)(c - 1)$
Réplicas	$GLE = rc(n - 1)$
Total	$GLT = GLL + GLM + GLI + GLE$

iv) Cuadrado de medias

Laboratorios $CMR = \frac{SCR}{GLL}$

Muestras $CMC = \frac{SCC}{GLM}$

Interacción $CMI = \frac{SCI}{GLI}$

	Réplicas	$CME = \frac{SCE}{GLE}$
v) Relaciones F		
	Laboratorio	$F_1 = \frac{CMR}{CMI}$
	Réplicas	$F_2 = \frac{CMI}{CME}$

El cuadro ANOVA se forma de la manera siguiente:

Tabla 3.- Formación de la tabla de ANOVA.

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado de la media	F
Laboratorios	GLL	SCR	CMR	F_1
Muestra	GLM	SCC	CMC	-
Interacción	GLI	SCI	CMI	F_2
Réplicas	GLE	SCE	CME	-
Total	GLT	SCT	-	-

Debido a que el cuadrado de las medias representa el valor de las varianzas y éstas a su vez están relacionadas entre sí, dado que el modelo del análisis de varianza es de efecto múltiple; los cuadrados

de las medias para laboratorios, de la interacción y de las réplicas están interactuando así (8):

$$CMR = \sigma_0^2 + r \sigma_1^2 + kr \sigma_L^2$$

$$CMI = \sigma_0^2 + r \sigma_I^2$$

$$CME = \sigma_0^2$$

por lo tanto, al analizarse la varianza de la reproducibilidad (variabilidad entre laboratorios), ésta será el resultado de la suma de las varianzas entre réplicas, interacción y la de laboratorios.

Al haber obtenido las varianzas de la repetibilidad (σ_0^2) y de la reproducibilidad (σ_x^2) se procede a obtener los valores de ambas por medio de las siguientes expresiones (12,13):

$$\begin{aligned} \text{Repetibilidad} &= 2.83 \sigma_0 \\ \text{reproducibilidad} &= 2.83 \sigma_x \end{aligned}$$

En los alcances de este trabajo no está el demostrar cómo se obtiene el valor de 2.83, sin embargo si el lector desea adentrarse en ello, puede consultar las referencias 12 y 13. Sólo se dirá que dicho valor está estimado suponiendo una población con una distribución aproximadamente normal con un valor de confianza del 95%.

4.- REGLAS PARA GENERAR LAS FORMULAS DE SUMA DE CUADRADOS.

Las reglas que se dan a continuación son aplicables para el modelo del análisis de varianza utilizado en este trabajo y tambien pueden ser utilizadas en algunos otros modelos; aunque puede estar implícito, cabe mencionar que estas reglas no son generales y pueden no resultar ciertas en algunos modelos de análisis de varianza. Las reglas son:

- a) Se deben determinar los grados de libertad para cada fuente de variación.
- b) De los grados de libertad se obtiene su producto simbólico, es decir, se cambia r por i, c por j y n por k.
- c) Se asocian 3 índices al producto simbólico y el que falte se sustituye por un punto, para el caso de un 1, como faltan los tres índices, se pondrán tres puntos.
- d) Se asocia una equis cuadrada a cada conjunto de índices.
- e) Se divide entre el producto de los totales de los subíndices en forma de punto.
- f) Se suma sobre los índices que quedan libres y de esta manera se obtiene la suma de cuadrados.

Para aclarar lo anterior se procederá a realizar un ejemplo, en específico para la suma de cuadrados de las muestras:

a) $GLM = c - 1$

b) $j - 1$

c) $.j. - \dots$

d) $X^2_{.j.} - X^2_{...}$

e) $\frac{X^2_{.j.}}{rn} - \frac{X^2_{...}}{rcn}$

f) $\frac{\sum_j X^2_{.j.}}{rn} - \frac{X^2_{...}}{rcn}$

C A P I T U L O I V

EVALUACION ESTADISTICA DE LOS METODOS ANALITICOS

Una vez explicado el planteamiento matemático para evaluar la repetibilidad y la reproducibilidad; a continuación se presentan las tablas que contienen los valores individuales utilizados, reportados para los tres métodos (7) así como su respectivo análisis de varianza (ANOVA). Es necesario mencionar que se contó con la facilidad de realizar los análisis de varianza en una microcomputadora HP-85 - (6,9). Aunque los cálculos se efectuaron en la microcomputadora, la forma de realizarlos es la descrita en el capítulo anterior.

Tabla 4.- Valores de repetibilidad y reproducibilidad para cada método (expresados en unidades de porciento).

Método	Repetibilidad	Reproducibilidad
H ₂ O libre	0.125	2.095
N amoniacal	0.133	0.801
P ₂ O ₅ total	0.149	0.673

Tabla 5.- Resultados individuales (H_2O) utilizados en el análisis de varianza para determinar agua libre.

Lab *	Número de muestra							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	0.130-0.130	4.300-4.120	2.150-1.960	2.710-2.780	0.187-0.186	0.111-0.111	11.800-11.810	0.032-0.039
2	0.110-0.160	4.790-4.770	1.550-1.570	3.250-3.290	0.099-0.120	0.260-0.280	11.830-11.900	0.080-0.080
3	0.074-0.076	3.520-3.580	0.430-0.440	1.810-1.810	0.102-0.110	0.130-0.110	10.400-10.330	0.020-0.010
4	0.182-0.142	3.440-3.410	1.140-1.025	1.640-1.680	0.161-0.173	0.293-0.295	10.190-10.090	0.063-0.063
5	0.020-0.028	3.460-3.560	1.000-1.020	1.860-1.820	0.050-0.060	0.085-0.075	8.310- 8.090	0.028-0.020
6	0.160-0.140	3.900-3.890	1.100-1.120	1.590-1.620	0.140-0.130	0.220-0.230	7.420- 7.500	0.090-0.120

* Laboratorio.

Tabla 6.- Resultados del ANOVA para determinar agua libre.

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado de medias	F	F _c (95% de confianza)
Laboratorios	5	13.00704	2.60141	2.96	2.49
Muestras	7	978.84849	139.83550	---	---
Interacción	35	30.75784	0.87879	447.11	1.70
Réplicas	48	0.09434	0.00197	---	---
Total	95	---	---	---	---

Tabla 7.- Resultados individuales (%N) utilizados en el análisis de varianza del método para determinar nitrógeno amoniacal.

Lab *	Número de muestra						
	1	2	3	4	5	6	7
1	20.920-21.000	17.050-17.040	16.730-16.730	20.740-20.790	17.420-17.410	20.420-20.590	20.515-20.560
2	21.146-21.154	18.130-18.160	16.900-16.850	20.630-20.780	16.900-17.100	21.110-21.150	21.160-21.180
3	21.110-21.080	18.370-18.310	17.020-16.880	21.200-21.170	17.320-17.280	21.130-21.120	21.030-21.070
4	21.106-21.092	18.280-18.260	16.810-16.790	21.100-21.080	17.120-17.100	21.130-21.170	21.130-21.110
5	21.120-21.170	18.230-18.220	17.100-17.020	21.170-21.160	16.990-16.950	21.180-21.170	21.170-21.200

* Laboratorio

Tabla 8.- Resultados del ANOVA del método para determinar nitrógeno amoniacal.

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado de medias	F	F _c (95% de confianza)
Laboratorios	4	1.18173	0.45434	4.18	2.78
Muestras	6	238.88039	39.81340	---	---
Interacción	24	2.60612	0.10859	5.07	1.84
Réplicas	35	0.07489	---	---	---
Total	69	243.37876	---	---	---

Tabla 9.- Resultados individuales (P_2O_5) utilizados en el análisis de varianza del método para determinar fósforo total.

Lab *	Numero de muestra						
	1	2	3	4	5	6	7
1	46.110-46.150	19.640-19.680	47.800-47.720	47.490-47.799	15.920-15.890	46.070-46.010	9.710-9.790
2	45.860-45.840	19.640-19.590	47.270-47.310	47.190-47.240	15.470-15.960	45.080-45.090	9.540-9.500
3	46.180-46.190	19.600-19.590	47.230-47.220	47.320-47.320	15.840-15.850	45.060-45.040	9.495-9.495
4	45.550-45.560	19.697-19.690	47.040-47.065	47.390-47.550	15.720-15.750	45.350-45.380	9.730-9.770
5	45.870-45.920	19.726-19.713	47.268-47.251	47.395-47.395	15.810-15.830	43.134-45.205	9.530-9.510
6	46.190-46.250	19.530-19.500	47.520-47.540	47.510-47.410	16.100-16.000	44.690-44.780	9.450-9.370

* Laboratorio

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA INSTITUCION

Tabla 10.- Resultados del ANOVA del método para determinar fósforo total.

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado de medias	F	F _C (95% de confianza)
Laboratorios	5	1.15518	0.23104	2.56	2.53
Muestras	6	21042.28246	3506.38433	---	---
Interacción	30	2.70547	0.09018	32.71	1.79
Réplicas	42	0.11580	0.00276	---	---
Total	83	21042.28245	---	---	---

C A P I T U L O V

ANALISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Método para determinar agua libre.

Los valores ($\%H_2O$) registrados en la tabla 5, estuvieron comprendidos entre 0.020 y 11.900, por lo que se considera que éste es un intervalo grande. Los valores obtenidos para la repetibilidad y la reproducibilidad fueron muy grandes si se considera el límite inferior del intervalo de aplicación (0.020). Posiblemente si este ámbito fuera menor, estas variaciones disminuirían. La tabla ANOVA para esta determinación (tabla 6), mostró que el valor de F calculado para los laboratorios y para la interacción fue mayor que el crítico, con una certeza del 95%.

Como ya se mencionó, los valores obtenidos para la repetibilidad y para la reproducibilidad son muy grandes para algunos porcentajes de agua, posiblemente si se agruparan los datos por producto, se podrían obtener variabilidades menores y, a su vez, específicas para cada fertilizante. Lo anterior queda como una recomendación dado que se tendría que saber qué porcentajes corresponden a cada producto y también se tendría que tener una mayor cantidad de datos para obtener valores de variabilidad confiables.

Método para determinar nitrógeno amoniacal.

El ámbito de concentración en el cual se aplicó el método fue desde 16.730 hasta 21.200. En este caso se obtuvieron resultados excelentes para la repetibilidad y para la reproducibilidad, es decir; el método es bastante consistente al aplicarse repetidamente. A lo anterior se antepone un poco el hecho de que, en la tabla del ANOVA, se podría haber esperado que la F de laboratorios y la de la interacción fueran menores a las críticas y sin embargo no fue así, no obstante, eso no quiere decir que el método sea malo, sino que posiblemente no se aplique de igual manera en todos los laboratorios y por esa razón los valores de F son mayores a los valores críticos.

Método para determinar fósforo total.

El intervalo de aplicación ($\%P_2O_5$) fue desde 15.470 hasta 47.800; con los resultados obtenidos para la repetibilidad y para la reproducibilidad se puede considerar que es un método con una variabilidad baja. Los datos que generó su ANOVA mostraron que las relaciones F obtenidas fueron mayores a las críticas; con ello se puede suponer, como en el caso del método anterior, que no se aplica de igual manera en todos los laboratorios.

Por lo demás, el método es bueno y únicamente se recomienda sea seguido al pie de la letra para poder eliminar la diferencia estadística que existe entre los resultados de los diferentes laboratorios que lo utilizan.

A manera de resumen, a continuación se describirán los pasos a seguir en el tratamiento estadístico de datos para obtener la repetibilidad y la reproducibilidad de los métodos por los cuales fueron obtenidos dichos datos.

- a) Elaboración de gráficas de dos muestras para detectar visualmente si algún valor es extraño al conjunto de datos, por método.
- b) Elaboración de pruebas de calificación ascendente para los datos reportados en forma aleatoria para cada muestra, por método; para eliminar a algún laboratorio.
- c) Realización de pruebas de rechazo de Dixon para detectar exactamente qué valor es extraño respecto a un grupo de datos.

d) Realización del análisis de varianza.

e) Obtención de los valores de la repetibilidad y de la reproducibilidad.

En el caso del presente trabajo, no es necesario determinar cuáles laboratorios son equivalentes en sus resultados; para otro tipo de estudios, posterior al análisis de varianza, se deben realizar pruebas de comparación múltiple (Duncan, Tukey , etc.) para determinar dicha equivalencia y así poder obtener las conclusiones respectivas al tratamiento estadístico global.

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

- 1.- Kirk & Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology, Ed. Board, 2nd. Ed., Vol. 25, pp 25-110.
- 2.- López, S.R.J., Selección y Optimización de Métodos para Determinar el Contenido de Sílice en Roca Fosfórica. Tesis profesional, UNAM, 1983, pp 3-14.
- 3.- Technical Aspects of Fertilizers Quality Control. Tennessee Valley Authority, Muscle Shoals, Alabama, 1973.
- 4.- Guanos y Fertilizantes de México, S.A., Treinta años , Imprenta Madero, S.A., 1973 , pp 4-26.
- 5.- World Fertilizer Situation and Outlook 1978-85. International Fertilizer Development Center (IFDC) & National Fertilizer Development Center (TVA, Tennessee Valley Authority), March 1979, pp 1-12.
- 6.- HP-85. General Statistics Pac. Hewlett Packard Company, March 1980.
- 7.- Reportes mensuales elaborados para el análisis de la Muestra Patrón Fertimex 1984-1985.
- 8.- Youden, W.J. & Stainer, E.H., Statistical Manual of the Association of Official Analytical Chemists. AOAC, Washington D.C., 1975, pp 75-82.
- 9.- Manual de operación y guía de programación para la microcomputadora HP-85, Hewlett Packard Company, Junio de 1980.

- 10.- Methos Used and Adopted by the Association of Florida Phosphate Chemists. 5th Ed. 1980, Section XI, Methods 2C, 15A and 6A.
- 11.- Boy, O.V.M., Metodología de análisis y criterios de interpretación de resultados en la evaluación de concentrados de roca fosfórica para uso en la fabricación de fertilizantes. Mesa redonda sobre el uso e investigación de la roca fosfórica. Sociedad Mexicana de la Ciencia del Suelo, Fertilizantes Mexicanos, S.A., Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Colegio de Postgraduados de Chapingo. México D.F., 17 de Agosto de 1979.
- 12.- Norma BS5497: Part 1:1979. Precision of test methods Part 1. Guide for the determination of repeatability and reproducibility for a standard test method.
- 13.- Norma ASTM E691-79. Standard practice for conducting an interlaboratory test program to determine the precision of test methods.
- 14.- Walpole, W.E. & Myers, R. H., Probabilidad y Estadística para Ingenieros, Ed. Interamericana, 2a. Ed., 1982. pp 365-416.