

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES



**DESARROLLO DE UN SISTEMA PARA CONTROL
DE CALIDAD DE METODOS Y ANALISTAS EN UN
LABORATORIO DE INVESTIGACION**

T E S I S

**PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL
PARA OPTAR AL GRADO ACADEMICO DE
MAESTRO EN CIENCIAS
ESPECIALIDAD EN QUIMICA ANALITICA**

POR

Q.I. LAURENTINA VILLEGAS LOPEZ

MONTERREY, N. L.

SEPTIEMBRE DE 1986

TM

QD51

V5

c.1



56

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DIVISIÓN DE ESTUDIOS SUPERIORES



DESARROLLO DE UN SISTEMA PARA CONTROL DE CALIDAD
DE MÉTODOS Y ANÁLISIS EN UN LABORATORIO DE INVESTIGACIÓN

DESARROLLO DE UN SISTEMA PARA CONTROL
DE CALIDAD DE MÉTODOS Y ANÁLISIS EN UN
LABORATORIO DE INVESTIGACIÓN

T E S I S

PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL
PARA OPTAR AL GRADO ACADÉMICO DE
MAESTRO EN CIENCIAS
ESPECIALIDAD EN QUÍMICA ANALÍTICA

POR

OL LAURENTINA VILLEGAS LOPEZ

MATEOS, R. L.

MATEOS, R. L.

SECRETARÍA DE INVESTIGACIONES



TM
Q051
V5



UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES

DESARROLLO DE UN SISTEMA PARA CONTROL DE CALIDAD
DE METODOS Y ANALISTAS EN UN LABORATORIO DE IN -
VESTIGACION

T E S I S

PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL
PARA OPTAR AL GRADO ACADEMICO DE
MAESTRO EN CIENCIAS
ESPECIALIDAD EN QUIMICA ANALITICA
POR
Q.I. LAURENTINA VILLEGAS LOPEZ

MONTERREY, N.L.

SEPTIEMBRE DE 1986.

A MIS PADRES:

FRANCISCO VILLEGAS LOPEZ (+)

MARIA LOPEZ LOPEZ

**À QUIENES AGRADEZCO EL HABERME BRINDADO
LA OPORTUNIDAD DE PREPARARME, MOTIVÁNDOME
A ACEPTAR LOS RETOS Y PERSEGUIR EL CONTINUO
PERFECCIONAMIENTO A TRAVÉS DEL CONOCIMIENTO.**

A MIS HERMANOS:

POR SU COMPRENSIÓN Y ALIENTO.

A MIS MAESTROS:

POR LOS CONOCIMIENTOS QUE ME TRANSMITIERON
A TRAVÉS DE MIS ESTUDIOS, Y MUY ESPECIALMENTE
A LA M.C. BLANCA E. VILLARREAL DE SALINAS,
POR SU VALIOSO ASESORAMIENTO EN EL DESARROLLO
DE ESTE TRABAJO.

A MIS AMISTADES:

QUIENES CON SU DISPONIBILIDAD Y AYUDA
DESINTERESADA HAN DADO PARTE DE SI
MISMOS PARA HACER POSIBLE LA REALIZACIÓN
DE ÉSTA TESIS.

AGRADEZCO A LA CÍA. SIPSA C.V. Y A LOS
INGS. GUILLERMO REYES V., GERENTE DEL CIT Y
JUAN MARRUFO Q., SUPERVISOR DE LA SECC.
ANALÍTICA DEL CIT, POR LAS FACILIDADES
PRESTADAS PARA LA ELABORACIÓN DEL PRESENTE
TRABAJO DE TESIS.

C O N T E N I D O

<u>CAPITULO</u>		<u>PÁGINA</u>
I	INTRODUCCION.....	1
	GENERALIDADES.....	1
	SISTEMA ACTUAL.....	2
	INVENTARIO DE METODOS.....	6
	INVENTARIO DE ANALISTAS.....	7
	OBJETIVOS.....	7
II	EVALUACION DE METODOS.....	9
	GENERALIDADES.....	9
	DESARROLLO.....	11
	METODOS SELECCIONADOS.....	13
	AMBIENTE ESTADISTICO.....	14
	RESULTADOS.....	15
	CONCLUSIONES.....	15
III	EVALUACION DE ANALISTAS.....	25
	GENERALIDADES.....	25
	METODOLOGIA.....	26
	RESULTADOS.....	27
	CONCLUSIONES.....	27
IV	GENERACION LOCAL DE ESTANDARES.....	37
	GENERALIDADES.....	37
	METODOLOGIA.....	38

CAPITULO

PAGINA

- PREPARACION DE LA MUESTRA.....	38
- CARACTERIZACION DE MATRIZ.....	39
- ANALISIS QUIMICOS.....	39
- CONCLUSIONES.....	40
V CONCLUSIONES.....	43
VI APENDICES.....	45
A).-ESTADISTICAS DE MUESTRAS, ELEMENTOS- ANALIZADOS, MATRICES, METODOS Y ANALIS TAS DEL LABORATORIO ANALITICO.....	45
B).-FORMULAS ESTADISTICAS.....	65
C).-METODO PARA DETERMINACION DE CALCIO- EN DOLOMITA POR ABSORCION ATOMICA...	69
D).-METODO PARA DETERMINACION DE CALCIO- EN DOLOMITA POR EL METODO DE EDTA...	72
E).-METODO PARA DETERMINACION VOLUMETRI- CA DE CALCIO EN DOLOMITA POR EL METO DO INDIRECTO DE PERMANGANATO DE POT SIO.....	74
F).-METODO PARA DETERMINACION DE FIERRO- EN ROCA FOSFORICA POR ABSORCION ATO- MICA.....	77

CAPÍTULO

PAGINA

G1.-METODO PARA DETERMINACION DE FIE - RRO EN ROCA FOSFORICA POR DICROMA- TOMETRIA.....	79
H1.-METODO PARA DETERMINACION COLORIMÉ TRICA DE FIERRO EN ROCA FOSFORICA.	83
I1.-CERTIFICADO DE ANALISIS PARA MATE- RIALES ESTANDAR DE REFERENCIA DE - DOLOMITA Y ROCA FOSFORICA.....	86
VII BIBLIOGRAFIA.....	89

LISTA DE TABLAS Y FIGURAS

<u>TABLA</u>		<u>PAGINA</u>
1	ANALISIS EFECTUADOS POR LA SECCION ANALITICA DEL CENTRO DE INVESTIGACIONES TECNICAS - DURANTE 1985.....	45
2	MATRICES DE MUESTRAS ANALIZADAS EN EL LABORATORIO (SECC. ANALITICA-CIT).....	49
3	INVENTARIO DE METODOS-ABSORCION ATOMICA....	52
4	INVENTARIO DE METODOS-ESPECTROFOTOMETRIA - UV-VIS.....	54
5	INVENTARIO DE METODOS-VIA HUMEDA/VOLUMETRIA..	57
6	INVENTARIO DE METODOS-VIA HUMEDA/GRAVIMETRIA	59
7	INVENTARIO DE METODOS-ANALISIS ESPECIALES..	60
8	INVENTARIO DE ANALISTAS-METODOS/ABSORCION ATOMICA.....	61
9	INVENTARIO DE ANALISTAS-METODOS/ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS.....	62
10	INVENTARIO DE ANALISTAS-METODOS/VOLUMETRIA.	63

TABLA

PAGINA

11	INVENTARIO DE ANALISTAS-METODOS/GRAVIMETRIA.	64
12	INVENTARIO DE ANALISTAS-METODOS/ANALISIS ES- PECIALES.....	64
13.	EVALUACION DE METODOS-RESULTADOS ANALITICOS- Y ESTADISTICOS..... CASO: DETERMINACION DE CA EN DOLOMITA.....	19
14	EVALUACION DE METODOS-RESULTADOS ANALITICOS- Y ESTADISTICOS..... CASO: DETERMINACION DE FE EN ROCA FOSFORICA.	22
15	EVALUACION DE ANALISTAS-RESULTADOS Y ESTADIS- TICAS..... CASO: DETERMINACION DE CA EN DOLOMITA.....	31
16	EVALUACION DE ANALISTAS-RESULTADOS Y ESTADIS- TICAS..... CASO: DETERMINACION DE FE EN ROCA FOSFORICA.	34
17	DETERMINACION DE CA EN DOLOMITA-QR POR EL ME- TODO DE VOLUMETRIA CON EDTA.....	42

FIGURA

PAGINA

I	FLUJO DE MUESTRAS DE LAS SECCIONES QUIMICA, METALURGICA Y BENEFICIO DE MINERALES ACUMU- LADO PARA EL SEGUNDO SEMESTRE DE 1984.....	48
---	--	----

ABREVIATURAS

AA	ABSORCIÓN ATÓMICA
AE	ANÁLISIS ESPECIALES
AMP.	AMPERIOS
BIBL.	BIBLIOGRAFÍA
C	COLORIMETRÍA
°C	GRADOS CENTÍGRADOS
CIT	CENTRO DE INVESTIGACIONES TÉCNICAS
CONC.	CONCENTRADO
CONT.	CONTINUACIÓN
CV	COEFICIENTE DE VARIACIÓN
DET.	DETERMINACIÓN
DF, v	GRADOS DE LIBERTAD
dm ²	DECÍMETROS CUADRADOS
EDTA	ACIDO ETILÉN DIAMINO TETRAACÉTICO
ESS	SUMA DE CUADRADOS DEL ERROR
Etc.	ETCÉTERA
EUV	ESPECTROFOTOMETRÍA ULTRAVIOLETA-VISIBLE
F	INDICE F EN LA DISTRIBUCIÓN DE PROBABILIDAD DE FISHER-SNEYDER
°F	GRADOS FAHRENHEIT
G.	GRAMOS
H ₀ , H ₁	HIPÓTESIS NULA, HIPÓTESIS ALTERNA
IE	INDICE DE EXACTITUD
IP	INDICE DE PRECISIÓN
LOI	PÉRDIDA POR IGNICIÓN
L	LITROS

MG	MILIGRAMOS
MIN.	MINUTOS
ML	MILILITROS
MS	CUADRADO MEDIO
MV	MILIVOLTS
N	NÚMERO DE DETERMINACIONES
N	NORMAL, NORMALIDAD
NBS	NATIONAL BUREAU OF STANDARDS
No.	NÚMERO
NM	NANÓMETRO
P	PESO
P.A.	PESO ATÓMICO
PDE	POTENCIOMETRÍA, DETERMINACIÓN AUTOMÁTICA DE - AZUFRE Y ELECTROGRAVIMETRÍA
P. EJ.	POR EJEMPLO
PPM	PARTES POR MILLÓN
s, σ	DESVIACIÓN ESTÁNDAR
s^2, σ^2	VARIANZA
SECC.	SECCIÓN
SS	SUMA DE CUADRADOS
T	ÍNDICE EN LA DISTRIBUCIÓN DE PROBABILIDAD "T"- DE STUDENT
% T	PORCENTAJE DE TRANSMITANCIA
TRSS	SUMA DE CUADRADOS DE LOS TRATAMIENTOS
TSS	SUMA TOTAL DE CUADRADOS
UV-VIS	ULTRAVIOLETA-VISIBLE
V	VOLÚMEN
VH	VÍA HÚMEDA

VHG	VÍA HÚMEDA GRAVIMETRÍA
VHV	VÍA HÚMEDA VOLUMETRÍA
vs	CONTRA
VS	VÍA SECA
α	INDICE DE CONFIANZA
ϵ	ERROR RELATIVO
λ	LONGITUD DE ONDA
z	PORCIENTO, CONCENTRACIÓN.

DESARROLLO DE UN SISTEMA PARA CONTROL
DE CALIDAD DE METODOS Y ANALISTAS EN-
UN LABORATORIO DE INVESTIGACION

INTRODUCCIÓN

GENERALIDADES:

EL LABORATORIO ANALÍTICO, EN UNA INSTITUCIÓN DEDICADA EXCLUSIVAMENTE A LA INVESTIGACIÓN INDUSTRIAL, ES UNA PARTE CRÍTICA - EN EL PROCESO DE DESARROLLO EXPERIMENTAL, DEBIDO A QUE SUS DETERMINACIONES DEBEN SER MUY CONFIABLES PARA DISMINUIR AL MÍNIMO LA INCERTIDUMBRE EN LA EVALUACIÓN DE LOS PROCESOS FÍSICO - QUÍMICOS EN ESTUDIO.

EN CONTRASTE CON UN LABORATORIO DEDICADO A LABORES DE CONTROL DE CALIDAD EN UN PROCESO ESTABLECIDO, EL AMBIENTE DE INVESTIGACIÓN ES ALTAMENTE CAMBIANTE Y VARIADO, SOBRE TODO EN EL CASO QUE NOS OCUPA DE UN LABORATORIO ANALÍTICO QUE DA SOPORTE - EXCLUSIVO A LAS ACTIVIDADES TOTALES DE INVESTIGACIÓN DE UNA EMPRESA EN LAS ÁREAS DE: EXPLORACIÓN GEOLÓGICA, BENEFICIO DE MINERALES, METALURGIA EXTRACTIVA NO-FERROSA, QUÍMICA INORGÁNICA, MINERALES NO-METÁLICOS, REFRACTARIOS Y SERVICIO EXTERNO - DIVERSO, ASÍ COMO EN CUALQUIER OTRA RAMA DE NEGOCIOS QUE SURJA EN EL FUTURO, O IDEAS DE INVESTIGACIÓN QUE SE REQUIERA EXPLORAR A NIVEL LABORATORIO.

ADEMÁS SE PRETENDE QUE ESTE LABORATORIO EJERZA EN EL FUTURO - FUNCIONES SUPERVISORAS Y NORMATIVAS DE LOS DIFERENTES LABORATORIOS EN LA EMPRESA DEDICADOS A LABORES DE CONTROL DE CALIDAD DE PROCESOS.

SISTEMA ACTUAL

EN EL AÑO DE 1985 SE EFECTUARON EN EL LABORATORIO ANALÍTICO - UN TOTAL DE 81 DETERMINACIONES ANALÍTICAS DIFERENTES. EN LA - TABLA No. 1 (APÉNDICE A) SE MUESTRA UNA RELACIÓN DETALLADA - DEL NÚMERO DE DETERMINACIONES EFECTUADAS (1).

EL FLUJO DE MUESTRAS ENTRANDO AL LABORATORIO NO ES CONSTANTE, COMO EN UN LABORATORIO DE CONTROL DE CALIDAD EN UN PROCESO ESTABLECIDO; EN LA FIGURA No.1 (APÉNDICE A) SE PRESENTA LA ESTADÍSTICA DE FLUJO DE MUESTRAS ACUMULADAS PARA EL SEGUNDO SEMESTRE DE 1984, DE TRES SECCIONES DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN, - SIN CONTAR MUESTRAS DE SERVICIO EXTERNO NI DE AUDITORÍAS Ó -- MUESTRAS PROVENIENTES DE LOS DEPARTAMENTOS DE EXPLORACIÓN GEO LÓGICA.

ESTOS DATOS PUEDEN DAR UNA IDEA DE LA COMPLEJIDAD DE EL TRABAJO EFECTUADO EN UN LABORATORIO ANALÍTICO DEDICADO A APOYAR LA BORES DE INVESTIGACIÓN.

OTROS FACTORES QUE AUMENTAN LA DIVERSIDAD EVIDENCIADA EN LOS DATOS ANTERIORES SON LOS INTERVALOS DE CONCENTRACIÓN INVOLUCRADOS EN LOS ANÁLISIS Y LA VARIEDAD DE MATRICES.

EN LA TABLA No.2 (APÉNDICE A) SE DA UNA RELACIÓN DE LAS MATRICES TRABAJADAS CON REGULARIDAD, SIN QUE PRETENDA SER UNA LISTA EXHAUSTIVA.

SIN PRECISAR EN DETALLE, LOS RANGOS DE CONCENTRACIÓN PARA EL ANÁLISIS DE UN MISMO ELEMENTO PUEDEN IR DESDE PPM HASTA ALTAS CONCENTRACIONES.

PARA MANEJAR ESTA CARGA DE TRABAJO SE CUENTA CON LOS SIGUIENTES EQUIPOS PRINCIPALES:

- 1 ESPECTROFOTÓMETRO DE ABSORCIÓN ATÓMICA PERKIN ELMER-5000
 - 1 ESPECTROFOTÓMETRO DE ABSORCIÓN ATÓMICA VARIAN TECH - TRON AA6
 - 1 ESPECTROFOTÓMETRO ULTRAVIOLETA-VISIBLE PERKIN ELMER-COLEMAN 55
 - 1 ESPECTROFOTÓMETRO ULTRAVIOLETA-VISIBLE PERKIN ELMER-35
 - 1 DETERMINADOR AUTOMÁTICO DE AZUFRE LECO SC 32
 - 1 POTENCIÓMETRO PARA ELECTRODO SELECTIVO DE IÓN, ORION 701 A
 - 1 EQUIPO PARA ANÁLISIS ELECTROGRAVIMÉTRICO SARGENT-SLOMIN
 - 1 MICROBALANZA PARA ORO METTLER
- HORNOS ELÉCTRICOS Y MUFLAS PARA GAS PARA ALTA TEMPERATURA.

EL PERSONAL CON QUE SE CUENTA ESTÁ INTEGRADO DE ESTA MANERA:

- 1 SUPERVISOR
- 2 INVESTIGADORES "A"
- 12 TÉCNICOS ANALISTAS

SE PUEDE CONSIDERAR UNA ESTRUCTURACIÓN DEL TRABAJO POR ÁREAS GENERALES:

- | | |
|---|-------|
| ABSORCIÓN ATÓMICA | (AA) |
| (1) Vía SECA | (VS) |
| COLORIMETRÍA | (C) |
| (2) Vía HÚMEDA | (VH) |
| POTENCIOMETRÍA, DETERMINACIÓN AUTOMÁTICA DE AZUFRE Y ELECTROGRAVIMETRÍA | (PDE) |
- (1) VS = LA MUESTRA PERMANECE SIEMPRE EN ESTADO SÓLIDO, TÍPICAMENTE ANÁLISIS DE AU Y AG.
- (2) VH= ANÁLISIS VOLUMÉTRICOS Y GRAVIMÉTRICOS

UNA DISTRIBUCIÓN TÍPICA DEL TRABAJO POR ÁREAS ES COMO SIGUE:

	%
AA	75
VS	10
C	5
VH	5
PDE	5
TOTAL	<hr/> 100

NO SE LLEVA A CABO UN CONTROL SISTEMÁTICO DE CALIDAD DE MÉTODOS Y ANALISTAS, ESTO SE HA EFECTUADO SOLO PARA UNA LIMITADA CANTIDAD DE MÉTODOS Y EN FORMA ALEATORIA SIN SEGUIR UN SISTEMA ESTABLECIDO. RESPECTO A LOS ANALISTAS NUNCA SE HA HECHO -

UNA MEDICIÓN EN FORMA ESTADÍSTICA Y SISTEMÁTICA, ÉSTA SE HA DETERMINADO DE ACUERDO A LA EXPERIENCIA EN FORMA SUBJETIVA Y AISLADA. TODO ESTO, CONSIDERANDO EL INCREMENTO EN DIVERSIDAD DE MÉTODOS Y VOLUMEN DE TRABAJO QUE SE HA TENIDO, SE REFLEJA EN PROPORCIONES ALTAS DE REPETICIONES Y COEFICIENTES DE VARIACIÓN TAMBIÉN ALTOS EN ALGUNOS MÉTODOS Y MUESTRAS PARTICULARMENTE DIFÍCILES.

LA VERIFICACIÓN RUTINARIA DE MÉTODOS SE EFECTÚA POR COMPARACIÓN CONTRA ESTÁNDARES CERTIFICADOS (NBS, HAZEN RESEARCH, -- ETC.) PERO CON UNA METODOLOGÍA QUE PUEDE MEJORARSE PARA PERMITIR EVALUACIONES MAS SEGURAS DE PRECISIÓN Y EXACTITUD.

GENERALMENTE SE TOMA UNA MUESTRA DEL ESTÁNDAR CERTIFICADO Y SE PIDE A UN ANALISTA QUE EFECTÚE LA DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DEL ELEMENTO DE INTERÉS, SIGUIENDO EL MÉTODO QUE SE DESEA PROBAR; EN OCASIONES SE PIDE AL ANALISTA QUE EFECTÚE RÉPLICAS DEL MISMO ESTÁNDAR.

CUANDO SE DA EL CASO DE UNA MATRIZ NO USUAL SE PRUEBAN Y COMPARAN VARIOS MÉTODOS CON UN NÚMERO LIMITADO DE MUESTRAS SIN EFECTUAR UNA EVALUACIÓN ESTADÍSTICA COMPLETA Y DETALLADA. LA DISTRIBUCIÓN DEL TRABAJO DIARIO SE HACE A LOS ANALISTAS EN FUNCIÓN DE LOS DIFERENTES MÉTODOS QUE CONOCE CADA ANALISTA EN PARTICULAR SIN QUE ESO IMPLIQUE UNA SELECCIÓN POR PRECISIÓN Y EXACTITUD DEL ANALISTA. SOLO EN CASOS ESPECIALES SE EFECTÚA UNA SELECCIÓN, CON BASE EN LA EXPERIENCIA DE LO QUE SE CONSIDERA UN "BUEN ANALISTA", PARA UNA DETERMINACIÓN ANA-

LÍTICA EN PARTICULAR.

INVENTARIO DE METODOS

LA GRAN DIVERSIDAD DE TIPOS DE MUESTRAS PROVOCA UNA ACCIÓN CONTINUA DE REVISIÓN DE MÉTODOS, MODIFICACIONES Y DESARROLLO DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA RESOLVER CASOS ESPECÍFICOS, POR LO CUAL ES NECESARIO ASEGURAR LOS RESULTADOS ANALÍTICOS A TRAVÉS DE UN CONTROL DE CALIDAD APROPIADO.

EN LAS TABLAS NOS. 3 A 7 DEL APÉNDICE A, SE DA UNA DESCRIPCIÓN DE LOS MÉTODOS MAS USUALES EN:

- A) ABSORCIÓN ATÓMICA
- B) ESPECTROMETRÍA UV-VIS
- C) VÍA HÚMEDA-VOLUMETRÍA
- D) VÍA HÚMEDA-GRAVIMETRÍA
- E) ANÁLISIS ESPECIALES.

ESTOS MÉTODOS, QUE PODEMOS LLAMAR "ESTÁNDARES", SON DE CONFIABILIDAD PROBADA POR LA EXPERIENCIA, ESTABLECIDOS TRADICIONALMENTE (P.EJ.: AU Y AG POR VÍA SECA) O SELECCIONADOS POR VERIFICACIÓN SIMPLE CONTRA ESTÁNDARES CERTIFICADOS.

PARA NINGUNO DE LOS MÉTODOS SE CUENTA ACTUALMENTE CON MEDICIONES ESTADÍSTICAS CONTROLADAS QUE PERMITAN ESTABLECER CRITERIOS DEFINIDOS DE PRECISIÓN Y EXACTITUD PARA CADA CASO MÉTODO/MATRIZ.

INVENTARIO DE ANALISTAS

EN LAS TABLAS NOS. 8 A 12 DEL APÉNDICE A SE MUESTRA UNA RELACIÓN DE LOS ANALISTAS CON QUE CUENTA EL LABORATORIO Y LOS MÉTODOS PARA LOS CUALES SE CONSIDERA QUE HAN DESARROLLADO HABILIDADES DE EJECUCIÓN ADECUADAS.

NO SE ESTABLECEN CRITERIOS DEFINIDOS SOBRE LA CALIDAD DEL TRABAJO DE CADA ANALISTA Y SOLO SE HACE UNA DISTINCIÓN CATEGÓRICA BASADA EN EXPERIENCIAS PREVIAS. NO SE TIENE UNA RELACIÓN ACTUALIZADA DE LA VARIABILIDAD POR ANALISTA Y LOS CRITERIOS DE EVALUACIÓN SON ENMASCARADOS POR APRECIACIONES SUBJETIVAS.

OBJETIVOS

CON ESTOS ANTECEDENTES SE CONSIDERÓ NECESARIO ESTABLECER UN CONTROL DE CALIDAD INTERNO EN EL LABORATORIO.

EL OBJETIVO DEL PRESENTE TRABAJO ES DESARROLLAR UN SISTEMA DE CONTROL DE CALIDAD DE MÉTODOS Y ANALISTAS QUE PERMITA ESTIMAR LA PRECISIÓN Y EXACTITUD DE LOS ANÁLISIS, ASÍ COMO OPTAR POR ESTRATEGIAS COMO: "MEJOR MÉTODO" Y/O "MEJOR ANALISTA".

ESTO ES PARTICULARMENTE IMPORTANTE EN EL CASO EN ESTUDIO POR QUE LA GRAN VARIEDAD DE TRABAJO HACE NECESARIA LA GENERACIÓN LOCAL DE ESTÁNDARES.

EXISTEN ADEMÁS MUCHAS SITUACIONES ESPECIALES EN LAS QUE LA EXACTITUD DE LAS DETERMINACIONES ES CRÍTICA, P. EJ.: ESTUDIOS DE EQUILIBRIO QUÍMICO Y DIAGRAMAS DE FASES, MUESTRAS PARA EVALUACIÓN DE TRATAMIENTO DE EFLUENTES, AUDITORÍAS, ETC.

CON LA SISTEMATIZACIÓN E IMPLANTACIÓN DE LA METODOLOGÍA PROBADA EN ESTE ESTUDIO SE ESPERA:

- MEJORAR LA PRECISIÓN Y EXACTITUD DE LAS DETERMINACIONES ANALÍTICAS.
- INCREMENTAR LA PRODUCTIVIDAD DEL LABORATORIO ANALÍTICO AL DISMINUIR EL NÚMERO DE REPETICIONES.
- SENTAR LAS BASES PARA LAS FUTURAS LABORES DE SUPERVISIÓN Y NORMATIVAS DE OTROS LABORATORIOS.
- ESTABLECER CRITERIOS MEDIBLES PARA:
LA EVALUACIÓN DE MÉTODOS DESARROLLADOS LOCALMENTE.
LA CAPACITACIÓN Y DESARROLLO DE PERSONAL.

EVALUACION DE METODOS

GENERALIDADES

COMO SE HA MOSTRADO EN LOS INCISOS ANTERIORES LA VARIEDAD DE MUESTRAS, MATRICES, ELEMENTOS Y POR CONSIGUIENTE MÉTODOS, ES MUY GRANDE EN UN LABORATORIO DE APOYO A LA INVESTIGACIÓN.

LO ANTERIOR, UNIDO A VARIACIONES NORMALMENTE ENCONTRADAS, HACEN QUE SEA MUY IMPORTANTE EVALUAR EL GRADO DE VARIABILIDAD DE CADA MÉTODO EN RELACIÓN A UNA MUESTRA O MATRIZ DEFINIDA Y SI ES POSIBLE EL PESO RELATIVO DE LOS FACTORES QUE INFLUYEN EN ESA VARIABILIDAD.

EN LA PRÁCTICA ANALÍTICA DIARIA ES DIFÍCIL EVALUAR CORRECTAMENTE ESTA VARIABILIDAD, AUN CUANDO CON CIERTA FRECUENCIA SE EFECTÚAN DETERMINACIONES POR DUPLICADO O REPETICIONES DE UNA MISMA MUESTRA.

ASÍ MISMO LAS VARIACIONES EXCESIVAS, QUE ALEJAN LOS RESULTADOS DE LA REALIDAD, TIENEN REPERCUSIONES SOBRE LA EVALUACIÓN DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES CON IMPACTO SOBRE TIEMPO Y COSTO. POR ELLO ES NECESARIO DETECTAR ERRORES PROBABLES O IMPREVISTOS, EN LOS MÉTODOS ANALÍTICOS EN USO, A TRAVÉS DE UN PROGRAMA DE CONTROL DE CALIDAD DEL CUAL LA METODOLOGÍA ESTADÍSTICA ES UNA PARTE MEDULAR (2).

DOS CONCEPTOS SON DE CAPITAL IMPORTANCIA PARA EVALUAR UN MÉTODO:

A) PRECISIÓN

B) EXACTITUD

AMBOS TÉRMINOS HAN SIDO OBJETO DE UNA CUIDADOSA REVISIÓN EN SU DEFINICIÓN POR LA NECESIDAD DE UNIFORMAR SU SIGNIFICADO.

SEGÚN LA ASTM (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS) (E456 72) : (3)(4)

PRECISIÓN: ES EL GRADO DE CONCORDANCIA MUTUA ENTRE MEDICIONES INDIVIDUALES. EN RELACIÓN A UN MÉTODO DE PRUEBA, PRECISIÓN ES EL GRADO DE CONCORDANCIA MUTUA ENTRE MEDICIONES INDIVIDUALES EFECTUADAS BAJO CONDICIONES SIMILARES PRESCRITAS. LA IMPRECISIÓN DE LAS MEDICIONES PUEDE SER CARACTERIZADA COMO LA DESVIACIÓN ESTÁNDAR DE LOS ERRORES DE LA MEDICIÓN.

EXACTITUD: EL GRADO DE CONCORDANCIA DE MEDICIONES INDIVIDUALES O PROMEDIOS CON UN VALOR O NIVEL DE REFERENCIA ACEPTADO.

REPETIBILIDAD: SE USA ORDINARIAMENTE PARA DESIGNAR PRECISIÓN PARA MEDICIONES EFECTUADAS DENTRO DE UN CONJUNTO DE CONDICIONES MUY RESTRINGIDO (POR EJ.: OPERADORES INDIVIDUALES).

REPRODUCIBILIDAD: SE USA ORDINARIAMENTE PARA DESIGNAR PRECISIÓN PARA MEDICIONES QUE ENVUELVEN VARIACIÓN ENTRE CIERTOS CONJUNTOS ASÍ COMO DENTRO DE ELLOS.

EN ESTE TRABAJO NOS APEGAREMOS A ESTAS DEFINICIONES, ASÍ LA PRECISIÓN ES UN PUNTO DE REFERENCIA PARA EVALUAR LA DISPERSIÓN DE LOS DIVERSOS VALORES NUMÉRICOS ALREDEDOR DEL VALOR

MEDIO EN UNA SERIE DE DETERMINACIONES EFECTUADAS CON UNA MISMA MUESTRA, EMPLEANDO UN MÉTODO DETERMINADO, CON REACTIVOS ESPECÍFICOS Y EN CONDICIONES CONSTANTES.

LA PRECISIÓN PUEDE SER DESCRITA POR LOS TÉRMINOS ESTADÍSTICOS: DESVIACIÓN ESTÁNDAR (s, σ) Y/O POR EL COEFICIENTE DE VARIACIÓN (APÉNDICE B) (5).

EL OBJETO DE VERIFICAR LA PRECISIÓN DE UN MÉTODO ES EL DETECTAR ERRORES CASUALES EN LA TÉCNICA ANALÍTICA O MÉTODOS POCO ESPECÍFICOS Y REPRODUCIBLES.

LA EXACTITUD SERÁ LA APROXIMACIÓN OBTENIDA EN UNA SERIE DE DETERMINACIONES AL VALOR REAL DEL CONTENIDO DE UN ELEMENTO EN UNA MUESTRA, Y PERMITE DETECTAR ERRORES SISTEMÁTICOS QUE DEPENDEN SIEMPRE DE UN FACTOR ESPECÍFICO. PARA UNA CORRECTA EVALUACIÓN DE EXACTITUD ES NECESARIO CONTAR CON MATERIALES DE REFERENCIA ADECUADOS O "ESTÁNDARES CERTIFICADOS".

DESARROLLO

DE ACUERDO CON LA DISCUSIÓN ANTERIOR SE PROPONE MEDIR LA PRECISIÓN DE UN MÉTODO A TRAVÉS DE LA EVALUACIÓN DE LA DESVIACIÓN ESTÁNDAR Y EL COEFICIENTE DE VARIACIÓN.

LA COMPARACIÓN ENTRE MÉTODOS PUEDE SER EFECTUADA FORMALMENTE POR METODOLOGÍA DE ESTADÍSTICA INFERENCIAL: PRUEBAS DE-

HIPÓTESIS DE MEDIAS Y ANÁLISIS DE VARIANZA (ANOVA O ANDEVA) (6).

LA EXACTITUD PUEDE SER MEDIDA COMO LA RELACIÓN DE UNA MEDICIÓN O UN PROMEDIO, AL VALOR REAL O NIVEL DE REFERENCIA — ACEPTADO O BIEN EXPRESADO COMO UN ERROR RELATIVO.

SI:

μ_p = MEDIA DE UN CONJUNTO DE MEDICIONES

μ_R = VALOR O NIVEL DE REFERENCIA ACEPTADO

x = UNA MEDICIÓN CRUDA

σ_p = DESVIACIÓN ESTÁNDAR DE UN CONJUNTO DE MEDICIONES—
CON RESPECTO AL VALOR MEDIO μ_p .

σ_R = DESVIACIÓN ESTÁNDAR DE UN CONJUNTO DE MEDICIONES—
CON RESPECTO μ_R .

DEFINIREMOS COMO:

$$\text{INDICE DE PRECISIÓN} = 100 \frac{\sigma_p}{\mu_R}$$

$$\frac{100 \sigma_p}{\mu_R} = \frac{100 \sigma_p}{\mu_p} \quad \text{CUANDO } \mu_p = \mu_R$$

$$\text{INDICE DE EXACTITUD} = 100 \frac{x}{\mu_R}$$

$$= 100 \frac{\mu_p}{\mu_R}$$

$$\epsilon = 100 \frac{(\mu_R - \mu_p)}{\mu_R} \quad (\text{ERROR RELATIVO}).$$

1.- MÉTODOS SELECCIONADOS:

PARA PROBAR LA METODOLOGÍA PROPUESTA E ILUSTRARLA SE SELECCIONARON DOS ELEMENTOS, CA Y FE, Y TRES MÉTODOS ANALÍTICOS DIFERENTES PARA CADA UNO (CA EN DOLOMITA ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{Mg CO}_3$) Y FE EN ROCA FOSFÓRICA ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$):

CA:

- MÉTODO 1: DETERMINACIÓN DE CALCIO EN DOLOMITA POR ABSORCIÓN ATÓMICA (8,9,10,11).
- MÉTODO 2: DETERMINACIÓN VOLUMÉTRICA DE CALCIO EN DOLOMITA POR EL MÉTODO DEL EDTA (8,12,13,14).
- MÉTODO 3: DETERMINACIÓN VOLUMÉTRICA DE CALCIO EN DOLOMITA POR EL MÉTODO DEL PERMANGANATO (12,13,15).

FE:

- MÉTODO 1: DETERMINACIÓN DE FE EN ROCA FOSFÓRICA POR ABSORCIÓN ATÓMICA (9,10,12,18).
- MÉTODO 2: DETERMINACIÓN VOLUMÉTRICA DE FE EN ROCA FOSFÓRICA POR EL MÉTODO DEL DICROMATO (8,12,13,16).
- MÉTODO 3: DETERMINACIÓN COLORIMÉTRICA DE FIERRO EN ROCA FOSFÓRICA POR EL MÉTODO DE LA ORTO-FENANTROLINA (19,20,21).

LA DESCRIPCIÓN DE CADA MÉTODO SE PRESENTA EN LOS APÉNDICES C A H.

2.- AMBIENTE ESTADÍSTICO

PARA LA EVALUACIÓN DE MÉTODOS SE OPTÓ POR UN AMBIENTE ALTA - MENTE CONTROLADO USANDO EL CRITERIO DE UN SOLO OPERADOR, UN - SOLO EQUIPO; ESTO ES, TODAS LAS DETERMINACIONES FUERON EFEC - TUADAS POR LA MISMA PERSONA, CON GRAN EXPERIENCIA Y HABILI - DAD EN ANÁLISIS QUÍMICOS INORGÁNICOS, Y USANDO LOS MISMOS - EQUIPOS Y APARATOS.

TODAS LAS MANIPULACIONES EN RELACIÓN A LOS PROCEDIMIENTOS - ANALÍTICOS ESPECIFICADOS FUERON EFECTUADOS POR LA MISMA PER - SONA INCLUYENDO LOS PROCEDIMIENTOS PARA CALIBRACIÓN DE APARA - TOS.

LOS REACTIVOS UTILIZADOS FUERON DE CALIDAD CERTIFICADA Y AL - TA PUREZA.

COMO MATERIAL DE REFERENCIA SE USARON LOS SIGUIENTES ESTÁNDA - RES CERTIFICADOS:

ESTÁNDAR NBS No. 88 A DOLOMITIC LIMESTONE.

ESTÁNDAR NBS No. 120B PHOSPHATE ROCK.

EN EL APÉNDICE I SE MUESTRAN LOS CERTIFICADOS DE ANÁLISIS - DEL NATIONAL BUREAU OF STANDARDS (NBS).

LOS EQUIPOS UTILIZADOS FUERON:

A) PARA ABSORCIÓN ATÓMICA: ESPECTROFOTÓMETRO DE AB - SORCIÓN ATÓMICA, PERKIN - ELMER 5000.

B) PARA COLORIMETRÍA: ESPECTROFOTÓMETRO PERKIN
ELMER 35 UV-VIS

3.- RESULTADOS

LOS RESULTADOS INDIVIDUALES DE UN NÚMERO DEFINIDO DE MUES --
TRAS TOMADAS INDEPENDIENTEMENTE SE PRESENTAN EN LAS TABLAS -
13 Y 14.

EL RESUMEN ESTADÍSTICO SE MUESTRA EN LAS MISMAS TABLAS. ES -
TOS RESULTADOS FUERON OBTENIDOS SIGUIENDO LA METODOLOGÍA ES-
TADÍSTICA DESCRITA EN EL APÉNDICE B.

4.- CONCLUSIONES.

1- ANÁLISIS DE CALCIO EN DOLOMITA (TABLA 13).

LA PRUEBA DE HIPÓTESIS DE MEDIAS MUESTRA QUE LOS VALORES ME-
DIOS OBTENIDOS PARA CADA MÉTODO, PUEDEN SER CONSIDERADOS ES-
TADÍSTICAMENTE IGUALES AL VALOR DEL ESTÁNDAR CERTIFICADO. -
LAS DIFERENCIAS OBSERVADAS SE PUEDEN CONSIDERAR DEBIDAS A -
PROCESOS ALEATORIOS.

SIN EMBARGO EL ANÁLISIS DE VARIANZA (UNIDIRECCIONAL) ESTA --
BLECE QUE LAS DIFERENCIAS ENTRE LOS MÉTODOS SÍ SON SIGNIFICA-
TIVAS. ESTE PANORAMA ES DEBIDO PRINCIPALMENTE AL IMPACTO DEL
MÉTODO B, EL CUAL TIENE LAS MAYORES DESVIACIONES Y ES POSI -
BLE LA EXISTENCIA DE UN ERROR SISTEMÁTICO.

DE HECHO UN ANÁLISIS DE VARIANZA CONSIDERANDO SOLO LOS MÉTODOS A Y C PRODUCIRÍA LOS SIGUIENTES RESULTADOS:

	SS	DF	MS	F
TRATAMIENTOS	0.44	1	0.44	5.42
ERROR	1.45	18	0.08	
TOTAL	1.89	19		

EL VALOR DE F COMPARADO CON $F_{\alpha 0.005(1,18)} = 10.22$ PERMITE ASEGURAR QUE LAS DOS MEDIAS, DE LOS MÉTODOS A Y C, SON ESTADÍSTICAMENTE IGUALES Y LAS DIFERENCIAS OBSERVADAS ENTRE ELLAS SON DEBIDAS AL AZAR, A UN NIVEL DE PROBABILIDAD MAYOR DE 995/1000.

EN CASO DE SER NECESARIO UN MAYOR REFINAMIENTO EN LA METODOLOGÍA, EL PROCEDIMIENTO PARA EL MÉTODO B VOLUMETRÍA/OXALATO, TENDRÍA QUE SER REVISADO HACIENDO UN ANÁLISIS Y EVALUACIÓN DE POSIBLES FUENTES DE VARIACIÓN, LO CUAL QUEDA FUERA DEL PROPÓSITO DE ESTA TESIS.

TANTO EL ÍNDICE DE PRECISIÓN (IP) COMO EL COEFICIENTE DE VARIACIÓN (CV) Y LA DESVIACIÓN ESTÁNDAR (σ_p) MUESTRAN QUE EL MÉTODO A ES EL MÁS PRECISO Y CON MENOR DISPERSIÓN DE DATOS.

ASÍ MISMO EL ÍNDICE DE EXACTITUD (IE) Y EL ERROR RELATIVO (ϵ) MUESTRAN QUE EL MÉTODO A ES EL MÁS EXACTO.

EN LA PRÁCTICA DIARIA ES NECESARIO CONSIDERAR UN ASPECTO OPERACIONAL ADICIONAL: PRODUCTIVIDAD.

EN CASO DE SER NECESARIO, POR EL VOLUMEN DE TRABAJO, ACENTUAR LA PRODUCTIVIDAD, TENDRÁ QUE SER CONSIDERADA EN LA SELECCIÓN- LA SIMPLICIDAD DEL MÉTODO, AUNQUE CON ÍNDICES DE PRECISIÓN Y- EXACTITUD ACEPTABLES.

EN ESTE CASO, EL ANÁLISIS DE CALCIO EN DOLOMITA, LA OPCIÓN SE RÍA EL MÉTODO C, ABSORCIÓN ATÓMICA, EL CUAL MUESTRA ÍNDICES - DE PRECISIÓN Y EXACTITUD MUY CERCANOS A LOS DEL MÉTODO A. ADE MÁS, EL ERROR RELATIVO ($\epsilon < 3\%$) ES RAZONABLEMENTE ACEPTABLE PA RA LA MAYOR PARTE DEL TRABAJO NORMAL.

EN CASO DE QUE SE REQUIERA MAYOR EXACTITUD Y PRECISIÓN, P.EJ. EN GENERACIÓN DE ESTÁNDARES, EL MÉTODO A SERÁ LA OPCIÓN LÓGI- CA. DE ESTA MANERA LOS PARÁMETROS ESTADÍSTICOS NOS PROPORCIO- NAN CRITERIO PARA TOMAR DECISIONES APROPIADAS ANTE UN PANORA- MA ANALÍTICO NO RUTINARIO Y CON NECESIDADES ESPECIALES.

2.- ANÁLISIS DE FIERRO EN ROCA FOSFÓRICA (TABLA - 14).

COMO PUEDE SER OBSERVADO DE LOS RESULTADOS MOSTRADOS EN LA TA BLA No 14, EL MÉTODO DE DETERMINACIÓN DE FIERRO EN ROCA FOSFÓ RICA POR COLORIMETRÍA CON O-FENANTROLINA (MÉTODO C) PRESENTA - EL MEJOR ÍNDICE DE EXACTITUD Y SU PRECISIÓN ES EQUIPARABLE A- LA MOSTRADA POR EL MÉTODO DE ABSORCIÓN ATÓMICA.

EL MÉTODO DE ANÁLISIS DE FE POR VOLUMETRÍA CON DICROMATO ES - COMPARABLE EN SU EXACTITUD AL MÉTODO COLORIMÉTRICO PERO SU -

PRECISIÓN ES REALMENTE BAJA.

EL MÉTODO POR ABSORCIÓN ATÓMICA AÚN CUANDO PRESENTA LA MENOR DISPERSIÓN DE DATOS, MUESTRA SIN EMBARGO UNA EXACTITUD sorprendentemente baja, y esta sola evidencia basta para recomendar una revisión de este método, sobre todo tomando en cuenta su mayor productividad con relación a los otros métodos considerados, para mejorar la exactitud del mismo.

POR OTRO LADO EL ANÁLISIS DE VARIANZA NOS PERMITE ESTABLECER CON SEGURIDAD LA EQUIVALENCIA DE LOS MÉTODOS COMPARADOS ENTRE SÍ; ES DECIR, NO HAY DIFERENCIAS ESTADÍSTICAMENTE SIGNIFICATIVAS ENTRE LOS RESULTADOS OBTENIDOS POR CADA MÉTODO.

POR ÚLTIMO LA PRUEBA DE HIPÓTESIS RESPECTO A MEDIAS MUESTRA QUE LOS RESULTADOS OBTENIDOS CON CADA MÉTODO NO DIFIEREN SIGNIFICATIVAMENTE DEL VALOR DEL ESTÁNDAR DE COMPARACIÓN, AUNQUE EL VALOR DE T PARA EL MÉTODO POR ABSORCIÓN ATÓMICA ESTÁ PRÁCTICAMENTE EN EL LÍMITE, LO CUAL REFUERZA LA NECESIDAD DE REVISAR ESTE MÉTODO.

TABLA No. 13 EVALUACION DE METODOS/RESULTADOS ANALITICOS Y ESTADISTICOS

CASO: DETERMINACION DE CA EN DOLOMITA

METODOS: A - VOLUMETRIA/EDTA

B - VOLUMETRIA/OXALATO

C - ABSORCION ATOMICA

DET. No.	% Ca		
	A	B	C
1	20.90	22.49	21.5
2	21.57	22.49	21.2
3	21.35	22.29	21.5
4	21.57	20.89	20.8
5	21.35	22.49	21.1
6	21.12	22.49	20.7
7	21.57	23.09	21.1
8	21.80	20.69	21.5
9	21.35	22.49	21.0
10	21.57	22.29	20.8
INTERVALO	0.90	2.40	0.8
$\mu_p\%$	21.42	22.17	21.1
$\sigma_p\%$	0.26	0.76	0.3
CV%	1.21	3.43	1.4
IP	1.21	3.53	1.4

TABLA No. 13 (CONTINUACIÓN)

EVALUACION DE METODOS/RESULTADOS ANALITICOS Y ESTADISTICOS

		METODO		
		A	B	C
(1)	ERROR RE-			
	LATIVO (ϵ)	0.56	-2.92	2.0
(1)	IE	99.44	102.92	98.0

IP = INDICE DE PRECISIÓN

IE = INDICE DE EXACTITUD

(1) % CA ESTÁNDAR = $21.54 = \mu_R$ (ESTÁNDAR NBS No. 88A-DOLOMITIC LIMESTONE).

ANALISIS DE VARIANZA

TSS = 12.34

$T_R SS = 5.27$

ESS = 7.07

TABLA ANOVA

	SS	DF	MS	F
TRATAMIENTOS	5.27	2	2.64	10.06
ERROR	7.07	27	0.26	
TOTAL	12.34	29		

TABLA No. 13 (CONTINUACIÓN)

EVALUACION DE METODOS/RESULTADOS ANALITICOS Y -
ESTADISTICOS.

$$F_{\alpha=0.005} = 6.49$$

CONCLUSIÓN: COMO $F > F_{\alpha=0.005}$ SE ESTABLECE QUE LAS DIFEREN
CIAS ENTRE LOS MÉTODOS SON ESTADÍSTICAMENTE SIG
NIFICATIVAS, NO ATRIBUIBLES AL AZAR.

PRUEBAS DE HIPOTESIS RESPECTO A MEDIAS ($H_0: \mu_1 = \mu_2$)

METODO

	A	B	C
T CALCULADA	-1.46	2.62	-4.64

PARA $\alpha = 0.01$ Y $\nu = 9$: $T = \pm 4.78$

$$\text{COMO } T_{\text{CALC.}} < T_{\nu, \alpha}: \mu_A = \mu_R$$

$$\mu_B = \mu_R$$

$$\mu_C = \mu_R$$

LAS MEDIAS MUESTRALES NO SON ESTADÍSTICAMENTE DIFERENTES DEL
VALOR DEL ESTÁNDAR TOMADO COMO LA VERDADERA MEDIA DE LA PO -
BLACIÓN.

TABLA No. 14. EVALUACION DE METODOS/ RESULTADOS ANALITICOS Y ESTADISTICOS.

CASO: DETERMINACION DE Fe EN ROCA FOSFORICA

METODOS: A - ABSORCION ATOMICA

B - VOLUMETRIA CON DICROMATO

C - COLORIMETRIA CON O-FENANTROLINA

DET. No.	% Fe ₂ O ₃		
	A	B	C
1	1.07	1.13	1.096
2	1.06	1.15	1.144
3	1.07	1.05	1.096
4	1.06	1.13	1.134
5	1.06	1.09	1.082
6	1.07	1.13	1.120
7	1.03	1.05	1.082
8	1.07	1.07	1.096
9	1.07	1.05	1.120
10	1.09	1.03	1.115
INTERVALO	0.06	0.12	0.062
$\mu_p\%$	1.07	1.09	1.109
$\sigma_p\%$	0.02	0.04	0.021
CV%	1.42	4.01	1.923
IP	1.82	3.64	1.909

TABLA No. 14. (CONTINUACIÓN)

EVALUACION DE METODOS/ RESULTADOS ANALITICOS Y ESTADISTICOS.

	METODO		
(1) ERROR RELATIVO (ε) %	A	B	C
(1) IE	97.27	99.09	100.818

IP = INDICE DE PRECISIÓN

IE = INDICE DE EXACTITUD

(1) %Fe₂O₃ ESTÁNDAR = μ_R = 1.10 (ESTÁNDAR NBS No. 120 B - PHOSPHATE ROCK).

ANALISIS DE VARIANZA

TSS = 0.03

TrSS = 0.01

ESS = 0.02

TABLA ANOVA

	SS	DF	MS	F
TRATAMIENTOS	0.01	2	0.00474	5.49
ERROR	0.02	27	0.000863	
TOTAL	0.03	29		

$F_{\alpha=0.005} = 6.4885$

TABLA No. 14. (CONTINUACIÓN)

EVALUACION DE METODOS/RESULTADOS ANALITICOS Y ESTADISTICOS.

CONCLUSIÓN: COMO F ES MENOR QUE $F_{\alpha=0,005}$ SE ESTABLECE QUE LAS DIFERENCIAS ENTRE LOS MÉTODOS NO SON ESTADÍSTICAMENTE SIGNIFICATIVAS. LOS MÉTODOS SON EQUIVALENTES.

PRUEBAS DE HIPOTESIS RESPECTO A MEDIAS ($H_0 : \mu_1 = \mu_2$)

	MÉTODO		
	A	B	C
T CALCULADA	-4.74	-0.79	1.36
PARA $\alpha=0,01$ Y $v=9$, $T = \pm 4.78$			
COMO $T_{CALC} < T_{v, \alpha}$:	$\mu_A = \mu_R$		
	$\mu_B = \mu_R$		
	$\mu_C = \mu_R$		

LAS MEDIAS MUESTRALES NO SON ESTADÍSTICAMENTE DIFERENTES DEL VALOR DEL ESTÁNDAR TOMADO COMO LA VERDADERA MEDIA DE LA POBLACIÓN.

EVALUACION DE ANALISTAS

GENERALIDADES

UNO DE LOS ELEMENTOS MÁS IMPORTANTES EN EL LABORATORIO ES EL RECURSO HUMANO CUYA EXPERIENCIA Y HABILIDADES SON MUY VARIADAS. COMO UN FACTOR SUSCEPTIBLE DE MEJORAMIENTO CONTINUO SE DEBE PONER ESPECIAL ÉNFASIS EN SU PREPARACIÓN Y DESEMPEÑO.

COMO SE MENCIONÓ ANTERIORMENTE, EN "EVALUACIÓN DE MÉTODOS" - EL TRABAJO SE EFECTUÓ EN UN AMBIENTE ALTAMENTE CONTROLADO. SIN EMBARGO, PARA FINES PRÁCTICOS ES IMPORTANTE LA REPRODUCIBILIDAD DE RESULTADOS BAJO SITUACIONES NORMALES EN LAS CUALES NO SE CUMPLEN NECESARIAMENTE LAS CONDICIONES DE "MEJOR MÉTODO- MEJOR ANALISTA".

DESDE ESTE PUNTO DE VISTA ES IMPORTANTE CONOCER LA VARIABILIDAD EN LOS RESULTADOS ANALÍTICOS INTRODUCIDA POR LOS ANALISTAS U OPERADORES ASÍ COMO SU EVOLUCIÓN EN EL TIEMPO.

PARA ESTO SE PROPONE ESTABLECER UN "CONTROL DE CALIDAD" SIMILAR AL PROPUESTO PARA MÉTODOS ANALÍTICOS USANDO PROCEDIMIENTOS ESTADÍSTICOS PARA EVALUAR PRECISIÓN Y EXACTITUD EN EL MISMO SENTIDO MENCIONADO EN "EVALUACIÓN DE MÉTODOS".

AQUÍ ES CONVENIENTE ACLARAR QUE LA TEORÍA ESTADÍSTICA SE DEBE CONSIDERAR SOLO COMO UNA HERRAMIENTA PARA COMPRIMIR PAQUETES DE INFORMACIÓN Y REDUCIRLA A TÉRMINOS SIGNIFICATIVOS -- ESENCIALES Y QUE AL IGUAL QUE CUALQUIER MODELO MATEMÁTICO, NO PUEDE PROPORCIONAR AYUDA EN CUESTIONES TALES COMO LA ACEP

TACIÓN DE LA RESPONSABILIDAD PERSONAL POR UN BUEN RESULTADO ANALÍTICO. SIN EMBARGO SÍ PUEDE SER UTILIZADA PARA MONITOREAR LA CALIDAD DE LA TÉCNICA ANALÍTICA EN SU APLICACIÓN Y LA IDENTIFICACIÓN DE CONCEPTOS TALES COMO "MEJOR ANALISTA" (22,23,24).

METODOLOGIA

PARA ILUSTRAR LA METODOLOGÍA SE UTILIZARÁ EL ANÁLISIS DE CA EN DOLOMITA POR EL MÉTODO DEL EDTA (VOLUMETRÍA), ASÍ COMO EL ANÁLISIS DE FE EN ROCA FOSFÓRICA, LOS CUALES YA FUERON DESCRITOS ANTERIORMENTE.

ESTOS MÉTODOS FUERON SELECCIONADOS COMO LOS MEJORES MÉTODOS EN BASE A LOS PARÁMETROS ESTADÍSTICOS MENCIONADOS EN EL CAPÍTULO "EVALUACIÓN DE MÉTODOS". DE ESTA MANERA EL MÉTODO SE MANTIENE CONSTANTE Y SOLO SE INTRODUCE LA VARIABLE "ANALISTA".

SE SELECCIONARON TRES ANALISTAS AL AZAR, DEL CONJUNTO DE ANALISTAS CON HABILIDADES AFINES A LAS NECESARIAS PARA LOS MÉTODOS SELECCIONADOS, Y PARA CADA DETERMINACIÓN SE LES ENTREGARON MUESTRAS INDIVIDUALES PROVENIENTES DEL MISMO LOTE DEL ESTÁNDAR.

FUERA DE ESTOS PROCEDIMIENTOS NO SE HIZO NINGÚN ESFUERZO ADICIONAL POR CONTROLAR EL PROCESO Y SOLO SE INDICÓ A LOS ANALISTAS QUE SE TRATABA DE MUESTRAS "ESPECIALES" COMO TAN-

TAS OTRAS QUE DIARIAMENTE LLEGAN AL LABORATORIO CON PROPÓSITOS DIVERSOS: AUDITORÍAS, SERVICIO EXTERNO, TERCERÍAS, VERIFICACIÓN DE MUESTRAS INTERLABORATORIOS, ETC..

RESULTADOS

EN LAS TABLAS No. 15 Y 16 SE PRESENTAN LOS RESULTADOS ANALÍTICOS Y ESTADÍSTICOS.

CONCLUSIONES

1.- ANÁLISIS DE CA EN DOLOMITA.

COMO PODRÁ SER OBSERVADO POR LOS RESULTADOS MOSTRADOS EN LA TABLA No. 15, LA DIFERENCIA ENTRE LOS TRES ANALISTAS ES BASTANTE APRECIABLE.

EL MEJOR ANALISTA RESULTA SER EL ANALISTA B (IE = 99.54) AÚNCUANDO SU PRECISIÓN ES MENOR QUE LA DE LOS ANALISTAS A Y C.

SIN EMBARGO UN ANÁLISIS CUIDADOSO DE LAS DESVIACIONES ESTÁNDAR Y LA PRUEBA DE HIPÓTESIS DE MEDIAS NOS CONDUCE A LAS SIGUIENTES OBSERVACIONES:

LA DESVIACIÓN ESTÁNDAR MOSTRADA POR EL ANALISTA B ES, COMO SE PODRÍA ESPERAR, DEL MISMO ORDEN DE MAGNITUD QUE LA MOSTRADA POR EL ANALISTA QUE EFECTUÓ LOS ANÁLISIS DE CA EN DOLOMITA POR EL MÉTODO VOLUMÉTRICO (EDTA) PARA LA EVALUACIÓN DE MÉTODOS ($\sigma = \dots$).

0.26) Y EL CUAL FUE UNA PERSONA DIFERENTE. ESTO CONFIERE CIERTA CONFIANZA A ESTAS DETERMINACIONES.

- EL ANALISTA A PRESENTA UNA DESVIACIÓN ESTÁNDAR UN 20% MENOR QUE LA DESVIACIÓN ESTÁNDAR EXHIBIDA POR EL ANALISTA B, SIN EMBARGO, SU EXACTITUD ES SEMBLANTEMENTE MENOR. LA PRUEBA DE HIPÓTESIS DE MEDIAS MUESTRA QUE LOS RESULTADOS PARA ESTE ANALISTA SE ENCUENTRAN EN EL LÍMITE PARA ACEPTACIÓN, LO CUAL SUGIERE LA NECESIDAD DE ENTRENAMIENTO PARA MEJORAR LA EXACTITUD DE SUS RESULTADOS CON ESTE MÉTODO.
- EL ANALISTA C EVIDENTEMENTE ES UN CASO ESPECIAL. LA DESVIACIÓN ESTÁNDAR DE SUS RESULTADOS ES EXCEPCIONALMENTE BAJA (58% MENOR QUE B Y 47% MENOR QUE PARA A) PERO CON UNA EXACTITUD MUY BAJA E INACEPTABLE PARA ESTE MÉTODO, EL CUAL EXHIBE TÍPICAMENTE IE'S DE 99.4 A 99.6. EL PANORAMA SUGIERE IRREGULARIDADES FUERTES EN LA DETERMINACIÓN, ADJUDICABLES DIRECTAMENTE AL DESEMPEÑO DEL ANALISTA (FACTOR HUMANO) Y AMERITA UNA REEVALUACIÓN A FONDO DE ESTE ANALISTA, PARA CAPACITARLO EN ESTE MÉTODO.
- POR ÚLTIMO LA PRUEBA DE HIPÓTESIS DE MEDIAS (T) CONFIRMA LAS CONCLUSIONES AL MOSTRAR LA INACEPTABILIDAD DE ESTOS RESULTADOS.

2.- ANÁLISIS DE FE EN ROCA FOSFÓRICA.

LOS RESULTADOS MOSTRADOS EN LA TABLA No. 16 NOS CONDUCEN A LA SIGUIENTES CONCLUSIONES:

- EL ANALISTA A MUESTRA UNA PRECISIÓN EXCELENTE PERO SU EXACTITUD ESTÁ POR DEBAJO DE LA QUE PUEDE OBTENER UN TÉCNICO BIEN ENTRENADO Y HÁBIL. COMPARANDO SUS RESULTADOS CON LOS OBTENIDOS POR EL ANALISTA QUE EFECTUÓ EL MISMO ANÁLISIS EN "EVALUACIÓN DE MÉTODOS" (VER TABLA 14), SU ERROR RELATIVO ES 5.4 VECES MAYOR.
- EN ESTE CASO LA EXACTITUD DE LOS TRES ANALISTAS ESTÁ ALEJADA DE LA QUE PUEDE SER OBTENIDA EN ESTE MÉTODO. COMPARANDO LOS TRES ANALISTAS CON EL ANALISTA DE "EVALUACIÓN DE MÉTODOS" TENEMOS:

	ANALISTA			
	A	B	C	"X"
ERROR RELATIVO (IEI)	4.38	3.64	17.182	0.818
<u>A, B ó C</u>				
X	5.4	4.5	21.0	1

*ANALISTA DE "EVALUACIÓN DE MÉTODOS"

- LA PRECISIÓN DE LOS ANALISTAS B Y C ASÍ COMO LA EXACTITUD DEL ANALISTA C SON INACEPTABLES.

- EL PANORAMA ARRIBA DELINEADO MUESTRA CLARAMENTE QUE LOS TRES ANALISTAS REQUIEREN DE UN ENTRENAMIENTO EN ESTE MÉTODO PARA MEJORAR PRECISIÓN Y EXACTITUD, EN EL CASO DE LOS ANALISTAS B Y C, Y SOLO EXACTITUD EN EL CASO DEL ANALISTA A. POR OTRO LADO LAS GRANDES DIFERENCIAS OBSERVADAS EN PRECISIÓN Y EXACTITUD ENTRE ANALISTAS MUESTRA PROBLEMAS EN LA EJECUCIÓN DEL ANÁLISIS POR ESTE MÉTODO, YA DE POR SI COMPLICADO, Y LA NECESIDAD DE REVISARLO PARA MEJORAR SU ESTANDARIZACIÓN.

TABLA No 15. EVALUACION DE ANALISTAS- RESULTADOS Y ESTADISTICAS.

CASO: ANALISIS DE CA EN DOLOMITA

METODO: ANALISIS DE CA POR VOLUMETRIA (EDTA)

DETERMINACION	ANALISTA	ANALISTA	ANALISTA
No	A	B	C
	%Ca	%Ca	%Ca
1	21.67	21.67	20.88
2	22.06	21.67	20.88
3	21.87	21.87	21.08
4	21.67	21.47	20.88
5	21.67	21.28	21.08
6	22.06	21.28	21.08
7	21.47	21.28	20.88
8	21.67	21.47	21.08
9	21.67	21.28	21.08
10	21.67	21.08	21.08
μ_p	21.75	21.44	21.00
INTERVALO	0.59	0.79	0.20
σ_p	0.19	0.24	0.10
C.V. (%)	0.87	1.13	0.49

METODO

	A	B	C
(1) ERROR RELATIVO			
(%)	-0.97	0.46	2.51

TABLA No. 15. (CONTINUACIÓN)

EVALUACION DE ANALISTAS-RESULTADOS Y ESTADISTI
CAS.

	A	B	C
IP	0.88	1.11	0.46
IE	100.97	99.54	97.49

$\mu_R = 21.54 \% \quad Ca = 30.15 \% \quad Ca0$

ANALISIS DE VARIANZA

	SS	DF	MS	F
TRATAMIENTOS	2.82	2	1.41	40.38
ERROR	0.95	27	0.03	
TOTAL	3.77	29		

PARA: $\alpha = 0.01$

$F_{2,27,0.01} = 5.49$

CONCLUSIÓN: ✓ COMO $F > F_{2,27,0.01}$ SE PUEDE ESTABLÉCER QUE -
LOS RESULTADOS ANALÍTICOS OBTENIDOS POR LOS -
TRES ANALISTAS NO SON HOMOGÉNEOS, ESTADÍSTICA
MENTE LOS RESULTADOS SON SENSIBLEMENTE DIFE -
RENTES.

TABLA No. 15. (CONTINUACIÓN)

EVALUACION DE ANALISTAS-RESULTADOS Y ESTADÍSTICAS.

PRUEBAS DE HIPOTESIS DE MEDIAS

$$H_0: \mu = \mu_R$$

$$T = \frac{\mu - \mu_R}{s / \sqrt{N}}$$

	ANALISTA		
	A	B	C
T	3.63	-1.32	-8.54

PARA: $v = 9$

$$\alpha = 0.01$$

$$T_{\text{TABLA}} = \pm 3.25$$

CONCLUSIÓN: PARA A, COMO $T > T_{9,0.01}$ LAS DIFERENCIAS CON RESPECTO AL ESTÁNDAR SON ESTADÍSTICAMENTE SIGNIFICATIVAS.

PARA B, COMO $|T| < |T_{9,0.01}|$ LAS DIFERENCIAS CON RESPECTO AL ESTÁNDAR NO SON SIGNIFICATIVAS.

PARA C, COMO $|T| > |T_{9,0.01}|$ CONCLUSIÓN IGUAL A CASO A.

TABLA No. 16. EVALUACION DE ANALISTAS- RESULTADOS Y ESTADISTICAS.

CASO: ANALISIS DE FE EN ROCA FOSFORICA

METODO: COLORIMETRIA CON 1-10 FENANTROLINA.

DETERMINACION	ANALISTA	ANALISTA	ANALISTA
No.	A	B	C
.....	%Fe ₂ O ₃	%Fe ₂ O ₃	%Fe ₂ O ₃
1	1.0675	1.04	0.833
2	1.0199	0.94	0.976
3	1.0580	1.10	0.976
4	1.0342	1.00	0.952
5	1.0485	1.04	0.804
6	1.0485	1.09	0.852
7	1.0627	1.05	0.976
8	1.0627	1.07	0.833
9	1.058	1.07	0.952
10	1.058	1.17	0.952
μ_p	1.0518	1.06	0.911
INTERVALO	0.0476	0.23	0.172
σ_p	0.0147	0.06	0.071
C.V.%	1.3976	5.66	7.794
IP	1.3364	5.45	6.455

TABLA No. 16. (CONTINUACIÓN)

EVALUACION DE ANALISTAS- RESULTADOS Y ESTADISTI-
CAS.

	METODO		
	A	B	C
... ERROR RELATIVO			
(E) %	4.38	3.64	17.182
... IE	95.62	96.36	82.818

μ_R = % Fe_2O_3 ESTÁNDAR = 1.10 (ESTÁNDAR NBS No. 1206 -
PHOSPHATE ROCK).

ANÁLISIS DE VARIANZA

	SS	DF	MS	F
TRATAMIENTOS	0.138	2	0.069	23.178
ERROR	0.080	27	0.003	
TOTAL	0.218	29		

PARA: $\alpha = 0.01$

$$F_{2,27,0.01} = 5.49$$

CONCLUSIÓN: COMO $F > F_{2,27,0.01}$ SE PUEDE ESTABLECER QUE
LOS RESULTADOS ANALÍTICOS OBTENIDOS POR LOS
TRES ANALISTAS NO SON HOMOGÉNEOS, ESTADÍSTICA-
MENTE LOS RESULTADOS SON SIGNIFICATIVAMENTE DI-
FERENTES.

TABLA No. 16. (CONTINUACIÓN)

EVALUACION DE ANALISTAS-RESULTADOS Y ESTADÍSTICAS.

PRUEBA DE HIPOTESIS DE MEDIAS CON T

$$H_0 : \mu = \mu_R$$

$$T = \frac{\mu - \mu_R}{s/\sqrt{N}}$$

ANALISTA

	A	B	C
T	-10.3688	-2.1082	-8.4179

PARA $\nu = 9$

$\alpha = 0.01$

$T_{TABLA} = 3.25$

CONCLUSIÓN: PARA A Y C: COMO $|T| > T_{9,0.01}$ LAS DIFERENCIAS CON RESPECTO AL ESTÁNDAR SON ESTADÍSTICAMENTE SIGNIFICATIVAS. PARA B: COMO $|T| < T_{9,0.01}$ LAS DIFERENCIAS CON RESPECTO AL ESTÁNDAR NO SON SIGNIFICATIVAS.

GENERACION LOCAL DE ESTANDARES

GENERALIDADES

UNA DIFICULTAD CON LA QUE SIEMPRE HA TOPADO EL LABORATORIO - ES LA DISPONIBILIDAD DE ESTÁNDARES CERTIFICADOS PARA CUBRIR - TODO EL INTERVALO DE MATRICES Y ELEMENTOS ANALIZADOS.

ACTUALMENTE SE OBTIENEN ESTÁNDARES DE FUENTES DIVERSAS, TA - LES COMO :

- NATIONAL BUREAU OF STANDARDS (NBS)
- HAZEN RESEARCH, INC.
- BREMER STANDARD COMPANY, INC.
- CANADIAN CERTIFIED REFERENCE MATERIALS

ES FRECUENTE EL CASO EN QUE SE REQUIERE DESARROLLAR UN MÉTO - DO Y NO SE CUENTA CON EL ESTÁNDAR APROPIADO. LA SITUACIÓN ES COMÚN EN LABORATORIOS DE INVESTIGACIÓN Y ENTONCES SE RECURRE A LA GENERACIÓN LOCAL DE ESTÁNDARES.

PARA PODER CONSIDERAR UN MATERIAL COMO "ESTÁNDAR", PARA FI - NES PRÁCTICOS Y DE USO LOCAL, ES NECESARIO SEGUIR PROCEDI -- MIENTOS CUIDADOSOS EN LOS CUALES ES PARTE ESENCIAL CONTAR -- CON MÉTODOS PROBADOS Y CONFIABLES ("MEJOR MÉTODO") ASÍ COMO - ANALISTAS IGUALMENTE CONFIABLES ("MEJOR ANALISTA"); LA METO - DOLOGÍA PARA EVALUAR ESTOS CONCEPTOS FUE PRESENTADA ANTERIOR MENTE AL HABLAR DE EVALUACIÓN DE MÉTODOS Y EVALUACIÓN DE ANA LISTAS.

METODOLOGÍA

1.- PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

UNA CARACTERÍSTICA MUY IMPORTANTE PARA PODER CONSIDERAR UN MATERIAL COMO ESTÁNDAR ES SU HOMOGENEIDAD, PARA LO CUAL SE DEBE TENER ESPECIAL CUIDADO EN SU MUESTREO Y PREPARACIÓN.

NO SE PRETENDE EN ESTE TRABAJO EFECTUAR UNA DISCUSIÓN SOBRE ESTE PUNTO, SINO SOLO MOSTRAR EL USO DE LOS CONCEPTOS "MEJOR MÉTODO" Y "MEJOR ANALISTA" PARA LA CUANTIFICACIÓN DE ELEMENTOS EN MATERIALES QUE SERÁN UTILIZADOS COMO VALORES DE REFERENCIA O "ESTÁNDARES".

CADA TIPO DE MATERIAL REQUIERE DE MEDIDAS ESPECÍFICAS PARA ASEGURAR SU HOMOGENEIDAD DURANTE SU PREPARACIÓN Y MUESTREO.

ILUSTRAREMOS EL CASO CON LA DESCRIPCIÓN DEL PROCEDIMIENTO SU GERIDO PARA MINERALES Y MATERIALES SÓLIDOS SIMILARES.

TÍPICAMENTE, LAS MUESTRAS DE MINERALES PARA ESTÁNDARES SON QUEBRADAS Y MOLIDAS (LA TOTALIDAD DEL LOTE) HASTA PASAR EL TAMIZ DE 200 MALLAS Y POSTERIORMENTE HOMOGENEIZADAS PERFECTAMENTE USANDO UN MEZCLADOR Y TOMANDO TODAS LAS PRECAUCIONES EN EL MANEJO DEL MATERIAL Y EQUIPOS PARA EVITAR CONTAMINACIONES INDESEABLES.

EL TIEMPO DE MEZCLADO ES ALTO, POR LO GENERAL DE 8 A 10 MI -

NUTOS, BASÁNDOSE EN EXPERIENCIAS PREVIAS CON EL EQUIPO.

2.- CARACTERIZACIÓN DE MATRIZ.

PARA ESTE TIPO DE MATERIALES SE CONSIDERA NECESARIO TENER TODA LA INFORMACIÓN POSIBLE ACERCA DE LA MATRIZ Y CUALQUIER OTRO ELEMENTO QUE PUEDA SER UNA INTERFERENCIA POTENCIAL.

PARA EVALUAR ESTOS ASPECTOS SE DEBEN EFECTUAR ANÁLISIS POR FLUORESCENCIA Y DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

3.- ANÁLISIS QUÍMICOS.

PARA CERTIFICAR EL ANÁLISIS QUÍMICO DEL MATERIAL CONSIDERADO COMO "ESTÁNDAR LOCAL", EN ESTE CASO DOLOMITA-QR, SE ESTIMA CONVENIENTE EFECTUAR UN MÍNIMO DE 20 DETERMINACIONES.

LAS DETERMINACIONES SE EFECTUARON SIGUIENDO EL CRITERIO "MEJOR MÉTODO" Y "MEJOR ANALISTA" SIMULTÁNEAMENTE.

EN ESTE CASO Y DE ACUERDO A LOS RESULTADOS MOSTRADOS PARA ANÁLISIS DE CA EN LOS INCISOS "EVALUACIÓN DE MÉTODOS" Y "EVALUACIÓN DE ANALISTAS" SE UTILIZÓ EL MÉTODO VOLUMÉTRICO CON EDTA. EL ANALISTA INDICADO COMO B, EN "EVALUACIÓN DE ANALISTAS", EFECTUÓ 20 DETERMINACIONES INDIVIDUALES EN 20 MUESTRAS INDEPENDIENTES TOMADAS DEL LOTE DE DOLOMITA-QR SELECCIONADO PARA "ESTÁNDAR LOCAL", MOLIDO HASTA PASAR EL TAMIZ DE 200 MALLAS Y HOMOGENEIZADO POR 8 MINUTOS EN MEZCLADOR TIPO

"V" CON BARRA INTENSIFICADORA DE MEZCLADO.

LOS RESULTADOS ANALÍTICOS SE MUESTRAN EN LA TABLA No. 17 JUNTO CON LA ESTADÍSTICA DESCRIPTIVA CORRESPONDIENTE.

4.- CONCLUSIONES

LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN ESTA APLICACIÓN MUESTRAN LA VALIDEZ DE LOS CONCEPTOS "MEJOR MÉTODO", "MEJOR ANALISTA".

SI COMPARAMOS LOS RESULTADOS PARA EL ANALISTA B ("MEJOR ANALISTA") EN LA TABLA No. 15 DE "EVALUACIÓN DE ANALISTAS" PODEMOS OBSERVAR QUE TANTO EL INTERVALO, COMO LA VARIANZA Y EL COEFICIENTE DE VARIACIÓN TIENEN VALORES MUY CERCANOS A LOS ESPERADOS.

ESTA CONCORDANCIA DEMUESTRA LA CONSISTENCIA DE LOS PRINCIPIOS Y MÉTODOS PROPUESTOS DISCUTIDOS A LO LARGO DEL PRESENTE TRABAJO.

POR ÚLTIMO, EL LOTE SELECCIONADO DE DOLOMITA-QR PUEDE SER UTILIZADO CONFIABLEMENTE COMO UN ESTÁNDAR LOCAL UTILIZABLE EN EL "AMBIENTE ESTADÍSTICO" EN EL CUAL FUÉ GENERADO Y CERTIFICADO SU ANÁLISIS QUÍMICO POR CALCIO.

PARA CASOS ESPECIALES Y EN LOS CUALES SE REQUIERA UNA CERTIFICACIÓN MÁS ESTRICTA Y FORMAL SERÁ NECESARIO EFECTUAR UN NÚMERO DE DETERMINACIONES ANALÍTICAS SENSIBLEMENTE MAYOR DE 20 Y USAR TÉCNICAS ESTADÍSTICAS PARA LA ELIMINACIÓN DE "OUTLI -

ERS" O PUNTOS DISTANTES DE LA "NUBE" PRINCIPAL. EXISTEN EN LA LITERATURA ESTADÍSTICA, DIFERENTES MÉTODOS PARA EFECTUAR ESTE TIPO DE ANÁLISIS DE LOS DATOS.

TABLA No. 17. ANALISIS QUIMICOS DE CA EN DOLOMITA-OR POR EL-METODO DE VOLUMETRIA CON EDTA ("MEJOR METODO")

MUESTRA #	% Ca
1	25.31
2	25.11
3	25.51
4	25.11
5	25.11
6	25.31
7	25.92
8	25.31
9	25.11
10	25.11
11	25.51
12	25.11
13	25.11
14	25.31
15	25.51
16	25.11
17	25.31
18	25.11
19	25.31
20	25.51
	\bar{x} 25.29
	INTERVALO 0.81
	σ 0.22
	C.V.% 0.85

CONCLUSIONES

SE HA DESCRITO Y PROBADO CON UN DESARROLLO EXPERIMENTAL COMPLETO, UNA METODOLOGÍA PARA EFECTUAR UN CONTROL DE CALIDAD DE MÉTODOS Y ANALISTAS EN UN LABORATORIO ANALÍTICO DEDICADO EXCLUSIVAMENTE A DAR SERVICIO A UN DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN INDUSTRIAL.

EL PANORAMA ANALÍTICO, CARACTERIZADO POR UNA GRAN VARIEDAD DE ATRIBUTOS, ES BASTANTE COMPLEJO Y JUSTIFICA EL USO DE METODOLOGÍAS ESTADÍSTICAS Y CONSIDERACIONES ESPECIALES EN CUANTO AL FACTOR HUMANO.

LA DEFINICIÓN Y USO DE LOS CONCEPTOS "MEJOR MÉTODO" Y "MEJOR ANALISTA" HAN MOSTRADO SER VÁLIDOS Y DE UNA UTILIDAD CLARA PARA EL OBJETIVO PROPUESTO. UN USO CORRECTO DE LAS TÉCNICAS ESTADÍSTICAS Y SU APLICACIÓN AL ELEMENTO HUMANO PERMITE PREVER INCLUSO NECESIDADES CONCRETAS DE CAPACITACIÓN Y DESARROLLO DEL MISMO.

LA APLICACIÓN DE ESTOS CONCEPTOS ES PRESENTADA CLARAMENTE EN EL INCISO "GENERACIÓN LOCAL DE ESTÁNDARES". ES NECESARIO -- ACLARAR, SIN EMBARGO, QUE AÚN CUANDO LA METODOLOGÍA MOSTRADA CUBRE LOS OBJETIVOS PROPUESTOS ES SOLO LA BASE NECESARIA DE LO QUE PODRÍAMOS CONSIDERAR UN "CONTROL DE CALIDAD INTEGRAL" PARA UN LABORATORIO DE ESTE TIPO CON UNA FUERTE CARGA DE DESARROLLO DE MÉTODOS ANALÍTICOS, QUE INCLUYA LA SUPERVISIÓN Y AUDITORÍA EFECTIVA DE OTROS LABORATORIOS ANALÍTICOS DE LA EMPRESA DEDICADOS A LABORES MÁS RUTINARIAS.

PARA LOGRAR LO ANTERIOR SE PROPONE SE CONTINÚEN ESTUDIOS IGUALMENTE EXHAUSTIVOS COMO EL PRESENTE, ENFOCADOS A CUBRIR LOS SIGUIENTES ASPECTOS:

OPTIMIZACIÓN DE MÉTODOS:

ESTOS ESTUDIOS, PREVIO ANÁLISIS DE FUENTES DE VARIACIÓN, SON NECESARIOS PARA LLEVAR A AQUELLOS MÉTODOS QUE TENGAN BAJA PRECISIÓN O EXACTITUD, Y QUE SEAN NECESARIOS POR DIVERSAS CAUSAS, A LOS NIVELES DE CALIDAD ACEPTADOS POR EL LABORATORIO COMO MÍNIMOS PERMITIDOS.

PRUEBAS INTER-LABORATORIOS (CERTIFICACIÓN DE ESTÁNDARES, VERIFICACIÓN DE MÉTODOS, VERIFICACIÓN DE ANÁLISIS).

PARA ESTE PROPÓSITO EXISTEN NORMAS COMO LAS EXPUESTAS EN LAS NORMAS ASTM Y PUBLICACIONES DE APOYO.

SIN EMBARGO CONSIDERAMOS QUE ES NECESARIO ESTABLECER CLARAMENTE EN CADA LABORATORIO, LOS CONTROLES DE CALIDAD INTERNOS Y EL USO DE MÉTODOS OPTIMIZADOS ANTES DE INVOLUCRARLOS EN ESTE TIPO DE PROCEDIMIENTOS.

APENDICE A

TABLA No. 1. ANALISIS EFECTUADOS POR LA SECCION ANALITICA DEL CENTRO DE INVESTIGACIONES TECNICAS DURANTE 1985.

TIPO DE DETERMINACION (MATERIAL, ELEMENTO O COMPUESTO).	No. DE DETERMINACIONES.	TIPO DE DETERMINACION (MATERIAL, ELEMENTO O COMPUESTO).	No. DE DETERMINACIONES.
AL	680	CuO	3
Ag	2163	DENSIDAD	60
As	735	DORÉ (Au+Ag)	1189
Au	1534	DUREZA TOTAL	12
BA	222	F	5
B ₂ O ₃	251	FE	2043
BI	107	GA	105
C	53	GE	127
CA	602	HCO ₃ ⁻	40
CACO ₃	28	H ₂ SO ₄	101
CAF ₂	3	Hg	29
CA ÚTIL	3	HUMEDAD	21
CENIZAS	3	IN	88
CD	194	INGREDIENTE ACTIVO	9
CH ₃ COOH	2	INSOLUBLE EN ÁCIDO	105
CL ⁻	363	K	140
Co	96	LI	4
CO ₂	20	LOI (PÉRDIDA POR IGNICIÓN)	90

TABLA No. 1. (CONTINUACIÓN)

ANÁLISIS EFECTUADOS POR LA SECCIÓN ANALÍTICA DEL
CENTRO DE INVESTIGACIONES TÉCNICAS DURANTE 1985.

TIPO DE DETERMINACION (MATERIAL, ELEMENTO O COMPUESTO),	No. DE DETER- MINACIONES.	TIPO DE DETER- MINACION (MATE- RIAL, ELEMENTO O COMPUESTO),	No. DE DE- TERMINACIONES.
CO ₃ ²⁻	149		
CR	140	METALES PESADOS	13
CU	1367	Mg	371
MN	335	S ₂ O ₃ ²⁻	23
MO	99	SE	84
NA	234	SI	759
NA ₂ S	3	SI SOLUBLE	27
NA ₂ S ₂ O ₃	15	SN	161
NAHS	10	SÓLIDOS DISUELTOS	13
NAOH	8	SÓLIDOS TOTALES	4
NH ₄ ⁺	134	SO ₄ ²⁻	223
NI	116	SO ₃ ²⁻	23
NO ₃ ⁻	11	SR	57
OH ⁻	40	SOLUBLE EN AGUA	12
P	119	TE	155
PB	2216	TI	109
PD	2	U	1
PH	4	V	3
PBO	62	W	92

TABLA No. 1. (CONTINUACIÓN)

ANÁLISIS EFECTUADOS POR LA SECCIÓN ANALÍTICA DEL
CENTRO DE INVESTIGACIONES TÉCNICAS DURANTE 1985.

TIPO DE DETERMINACION (MATERIAL, ELEMENTO O COMPUESTO).	No. DE DETER- MINACIONES.	TIPO DE DETER- MINACION (MATE- RIAL, ELEMENTO O COMPUESTO).	No. DE DE- TERMINACIONES
BLANCURA DE Sb_2O_3	8	Zn	1972
Pt	143	Zn METÁLICO	2
S	722	ZnO	66
Sb	740	Zr	64

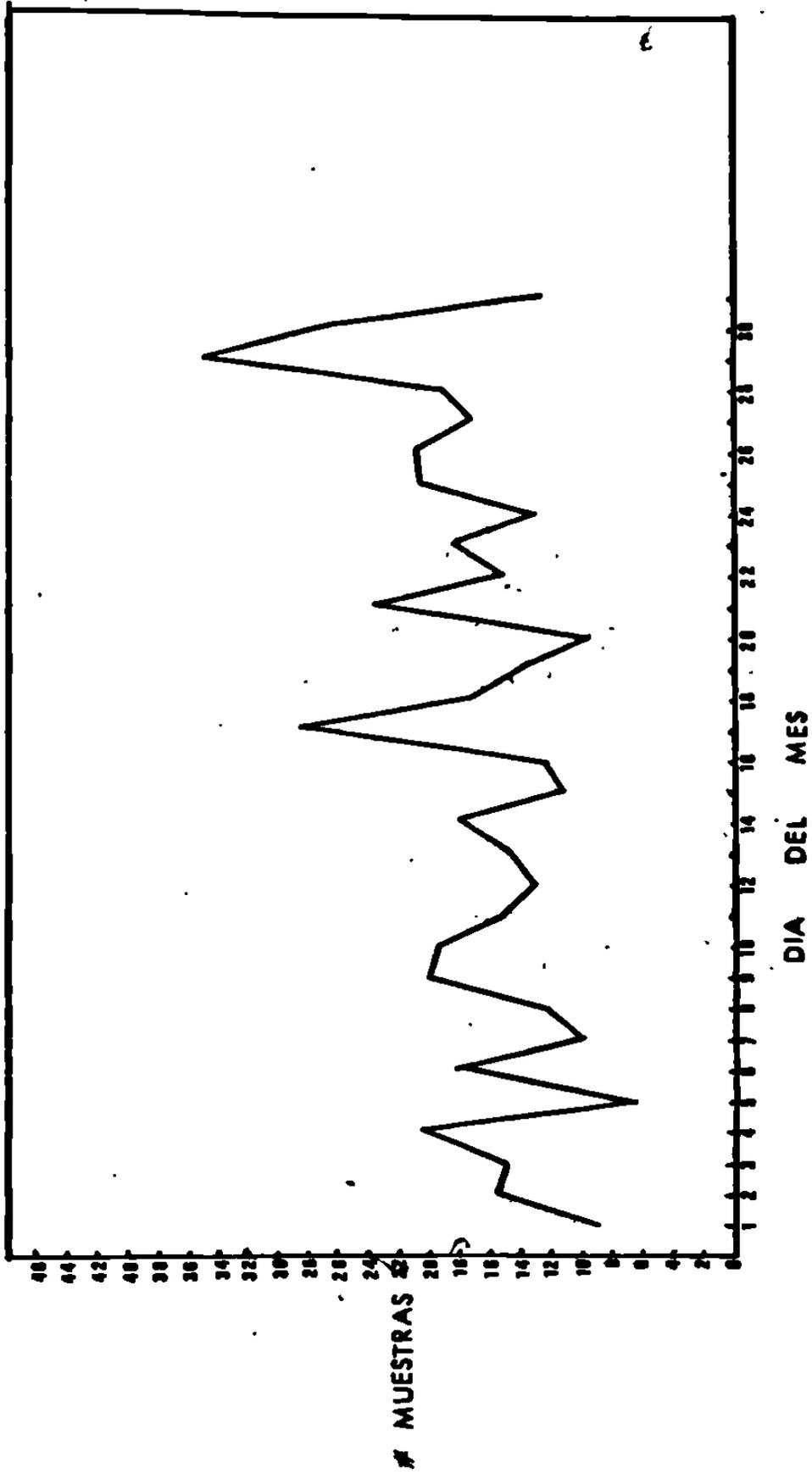


FIG. 3.- FLUJO PROMEDIO DE MUESTRAS DE LAS SECCIONES QUIMICA, METALURGICA Y O. DE MINERALES. ACUMULADO, PARA EL 2º SEMESTRE DE 1964 (617)

TABLA No. 2. MATRICES DE MUESTRAS ANALIZADAS EN EL LABORATORIO (SECC. ANALITICA-CIT).

A) PRODUCTOS DE PROCESOS FISICOS DE SEPARACION
(CONCENTRADOS, MEDIOS Y COLAS).
PbS, ZNS, CuS, PbO, ZnO, CuO.

B) MINERALES

ARENA SÍLICEA

FELDESPATOS

FOSFORITAS

BARITAS

ZEOLITAS

ASBESTOS Y MICAS

DOLOMITAS

SIENITAS ALCALINAS

SIENITAS

CAOLINES

FLUORITAS

CELESTITAS

CROMITAS

SHELITAS Y WOLFRAMITAS

MAGNESITAS

C) METALES Y ALEACIONES (INCLUYENDO PRODUCTOS DE ALTA PUREZA)

ALEACIONES DE: Fe, Cu, Al, Zn, Pb

ACEROS

LATONES

BRONCES

METALES NO-FERROSOS: Sb, Bi, Pb, Zn, Cu, Ag, Au, As, Cd, Hg, Al, Mg.

D) OXIDOS METALICOS (INCLUYENDO PRODUCTOS DE ALTA PUREZA)

Sb₂O₃, As₂O₃, PbO, PbO₂, ZnO, CuO, Cu₂O, ZrO₂, FeO, Fe₂O₃,

TABLA No. 2. (CONTINUACIÓN).

MATRICES DE MUESTRAS ANALIZADAS EN EL LABORATORIO (SECC. ANALITICA-CIT).

Fe_3O_4 , CaO , MgO , CdO , TiO_2 , MnO_2 , MnO , Co_3O_4 .

E) SALES INORGANICAS

KCl , $NaCl$, Na_2SO_4 , $Ca_3(PO_4)_2$, $SrCO_3$, SrS , Na_2S , $Na_2S_2O_3$
 CdS , $CuSO_4$, NH_4Cl , $ZnSO_4$, $MgSO_4$, $CaSO_4$, ASTRACANITA.

F) RESIDUOS Y SUBPRODUCTOS INDUSTRIALES

ESCORIAS DE FUNDICIÓN

POLVILLOS DE CASAS DE SACOS Y PRECIPITADORES ELECTROSTÁTICOS

DROSSES Y NATAS

JAROSITA

RESIDUOS DE NEUTRALIZACIONES

PRODUCTOS INTERMEDIOS DE LOS PROCESOS

INCRUSTACIONES DE TIPO DIVERSO

"CEMENTOS" DE Cu , Cd , Y Co .

G) LICORES DE PROCESOS INDUSTRIALES Y EN EXPERIMENTACION

H_3PO_4

H_2SO_4

H_2SO_3

SOLUCIONES DE: $CuSO_4$

$ZnSO_4$

TABLA No. 2. (CONTINUACIÓN).

MATRICES DE MUESTRAS ANALIZADAS EN EL LABORATORIO (SECC. ANALITICA-CIT).

CU AMONIACAL

CIANURACIÓN DE AG, AU Y PT.

Mg Cl_2

SALMUERAS DE: Na_2SO_4

KCL

NaCl

AGUA DE MAR

AGUAS RESIDUALES Y DE POZÓ

H) VARIOS

CEMENTO PORTLAND

DETERGENTES

CARBONES

BREAS

ASFALTENOS

COMBUSTÓLEO.

TABLA No. 3. INVENTARIO DE METODOS - ABSORCIÓN ATÓMICA

NOMBRE	DESCRIPCIÓN BREVE	OBSERVACIONES	BIBL.
1.-Ba EN MINERALES	FUSIÓN CON Na_2CO_3 Y DISOLUCIÓN POSTERIOR CON HCl Y HNO_3 .	CON ESTE MISMO MÉTODO SE PUEDEN EFECTUAR LAS SIGUIENTES DETERMINACIONES ELEMENTALES EN MATRICES SIMILARES: SI, AL, FE, SR Y LI.	9,10,15
2.-Mo EN MINERALES	DISOLUCIÓN DE LA MUESTRA CON HClO_4 CONC.;	CONTENIDO MÁXIMO DE Mo 5%. ARRIBA DE ESTA CONCENTRACIÓN SE REQUIERE FUSIÓN ALCALINA.	9,10,15,18
3.-Ag Y Fe EN MINERALES	DIGESTIÓN CON HCl , LUEGO CON HNO_3 HASTA SEQUEZAD, AGREGAR EXCESO DE HCl AL 25%.	SI EL CONTENIDO DE Sb ES MAYOR DE 1% AÑADIR ÁCIDO TARTÁRICO.	9,10,17,18
4.-Pb, Cu, Zn, Cd, Mn, Sb, Se, Ni, Te Y Co	DIGESTIÓN CON HNO_3 Y HCl , FILTRAR PARA ELIMINAR EL RESIDUO SILÍCEO INSOLUBLE.	SE UTILIZA PARA MINERALES CON BAJO CONTENIDO DE ÁU.	9,11,25
5.-Au EN MINERALES	DISOLUCIÓN EN AGUA REGIA Y EXTRACCIÓN CON METIL ISOBUTILCETONA.		26,27
6.-CuO EN MINERALES	DISOLUCIÓN CON SOLUCIÓN SATURADA DE SO_2 Y EXPULSIÓN DEL SO_2 RESIDUAL CON HCl .		10,28,29
7.-PbO EN MINERALES	AGITACIÓN CON UNA SOLUCIÓN DE ACETATO DE SODIO, CLORURO DE AMONIO Y ÁCIDO ACÉTICO, ACIDIFICANDO DESPUÉS CON HCl .		10,28,29
8.-ZnO EN MINERALES	DIGERIR CON NH_4OH Y NH_4Cl , ULTERIOR ACIDIFICACIÓN CON HCl .		10,28
9.- SiO_2 , Al_2O_3 Y Fe_2O_3 EN MINERALES	FUSIÓN CON NaOH O Na_2O_2 Y DISOLUCIÓN CON HCl .	SE UTILIZA TAMBIÉN PARA Sn Y Mn EN ALTAS CONCENTRACIONES.	9,10,18,19,28

TABLA No. 3. (CONTINUACION) INVENTARIO DE METODOS- ABSORCION ATOMICA

DETERMINACION	DESCRIPCION BREVE	OBSERVACIONES	BIBL.
10.- Ca y Mg	DISOLVER CON HCL Y HNO ₃ , AÑADIR LA CL ₃ .	SE ELIMINAN INTERFERENCIAS CON EL LA. EN MINERALES ALTA MENTE SILICEOS SE REQUIERE - FUSION ALCALINA.	8,9,10
11.- Na y K EN MINERALES	EVAPORAR A SEQUEDAD CON HF Y H ₂ SO ₄ , DISOLVER EL RESIDUO CON HCL.	TAMBIEN SIRVE PARA CA Y MG.	9,10,18,19
12.- As EN MINERALES	DISOLVER CON HNO ₃ .		9,10,18,29
13.- Bi EN MINERALES.	ATAQUE CON HNO ₃ Y HCL A SEQUEDAD Y DISOLUCION CON HNO ₃ .		9,10,29
14.- Cr EN MINERALES	FUSION CON Na ₂ O ₂ Y DISOLUCION CON HCL.		8,10,11
15.- Ti	FUSION CON NaHSO ₄ PARA ALTAS CONCENTRACIONES DEL OXIDO Y CON Na ₂ O ₂ PARA BAJAS CONCENTRACIONES CON POSTERIOR DISOLUCION CON HCL.		9,18,28
16.- V	FUSION CON MEZCLA DE Na ₂ O ₂ Y Na ₂ CO ₃ , DISOLVIENDO LUEGO CON HCL.		9,10,11,15

TABLA No. 4. INVENTARIO DE METODOS - ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS

DETERMINACION	DESCRIPCION BREVE	OBSERVACIONES	BIBL.
1.- AS	LA MUESTRA SE TRATA CON HNO_3 Y H_2SO_4 A HUMOS; SE TOMA UNA ALÍCUOTA Y SE MEZCLA CON HNO_3 , KI , SnCl_2 Y Zn ME - TÁLICO PARA DESPRENDER LA ARSINA, LA CUAL ES BURBUJEADA EN PIRIDINA CON DIETILDITIOCARBAMATO DE PLANTA FORMÁNDOSE UN COMPLEJO COLOREADO CON EL ARSÉNICO.	SE LEE $\% T$ A $\lambda = 535$ NM USANDO UN BLANCO DE REACTIVOS.	15,20,21
2.- B	LA MUESTRA SE LLEVA A SOLUCIÓN Y UNA ALÍCUOTA DE ESTA SE MEZCLA CON ÁCIDOS CARMÍNICO Y SULFÚRICO PARA FORMAR UN COMPLEJO COLOREADO.	LA TRANSMITANCIA SE MIDE A $\lambda = 590$ NM USANDO UN BLANCO DE REACTIVOS.	21,30
3.- Cd POR MÉTODO DE SALTZMAN	MEZCLAR LA SOLUCIÓN DE MUESTRA CON TARTRATO DE SODIO Y DE POTASIO, NaOH , KCN Y CLORURO DE HIDROXILAMONIO; EXTRAER EL Cd CON DITIZONA EN CLOROFORMO; EXTRAER CON SOLUCIÓN DE ÁCIDO TARTÁRICO Y DE NUEVO CON DITIZONA EN CLOROFORMO.	SE LEE $\% T$ A $\lambda = 518$ NM USANDO CLOROFORMO COMO BLANCO.	21
4.- CL	LA MUESTRA SE LIXIVIA CON AGUA DESTILADA EN CALIENTE Y CON AGITACIÓN, SE FILTRA, AL FILTRADO SE AGREGA HNO_3 Y SOLUCIÓN DE AgNO_3 .	SE MIDE $\% T$ A 600 NM.	31
5.- Co	DISOLUCIÓN DE LA MUESTRA CON AGUA REGIA, SECAR Y ARA - DIR HNO_3 . SE DESARROLLA COLOR CON SAL NITROSA-R.	SE LEE $\% T$ A $\lambda = 540$ NM; PREPARAR BLANCO CON LOS MISMOS REACTIVOS	20,32
6.- Cr POR MÉTODO DE CROMATO	FUSIÓN DE LA MUESTRA CON MEZCLA DE Na_2CO_3 Y KNO_3 , DI - SOLVIENDO CON AGUA.	SE LEE TRANSMITANCIA A 350 NM - USANDO UN BLANCO DE REACTIVOS.	16
7.- Cr POR MÉTODO DE DIFENIL CARBAZIDA	A LA SOLUCIÓN DE MUESTRA PREVIAMENTE NEUTRALIZADA SE AGREGA H_2SO_4 Y SOLUCIÓN DE DIFENILCARBAZIDA EN ACETONA PARA DESARROLLAR COLOR.	EL CROMO SE DETECTA EN LA FORMA HEXAVALENTE; SI ES NECESARIO, OXIDAR CON PERSULFATO DE AMONIO SE LEE $\% T$ A 540 NM USANDO AGUA - COMO BLANCO.	16, 21

TABLA No. 4. (CONTINUACION) INVENTARIO DE METODOS- ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS.

DETERMINACION	DESCRIPCION BREVE	OBSERVACIONES	BIBL.
8.- Ge	<p>LA MUESTRA SE FUNDE CON UNA MEZCLA DE Na_2O_2 Y Na_2CO_3, EL MATERIAL FUNDIDO SE DISUELVE CON HCl Y H_2O, SE AFORA, SE TOMA UNA ALÍCUOTA Y SE COLOCA EN UN EMBUDO DE SEPARACIÓN CONTENIENDO METANOL, SE AGREGA CCl_4 Y SE AGITA. LA FASE ORGÁNICA SE MEZCLA CON SOLUCIÓN DE FENILFLUORONA FORMÁNDOSE UN COMPLEJO ANARANJADO.</p>	<p>SE LEE λ T A 515 NM.</p>	15,16
9.- Hg	<p>LA MUESTRA SE LLEVA A HUMOS CON H_2SO_4 Y KMnO_4. UNA ALÍCUOTA DE LA DISOLUCIÓN SE COLOCA EN UN EMBUDO DE SEPARACIÓN Y SE HACE LA EXTRACCIÓN DEL MERCURIO POR ADICIÓN DE ÁCIDO ACÉTICO, CLORURO DE HIDROXILAMONIO Y SOLUCIÓN DE DITIZONA EN CLOROFORMO.</p>	<p>SE LEE λ T EN LA FASE ORGÁNICA A $\lambda = 490$ NM UTILIZANDO UN BLANCO DE REACTIVOS.</p>	21,23
10.- Mo	<p>LA MUESTRA DISUELTA SE COLOCA EN UN EMBUDO DE SEPARACIÓN Y SE HACE LA SEPARACIÓN DEL COMPLEJO MOLIBDENOTIOCIANATO CON ÉTER ETÍLICO.</p>	<p>A $\lambda = 400$ NM SE LEE LA TRANSMITANCIA USANDO ÉTER ETÍLICO COMO BLANCO.</p>	21,34
11.- P	<p>LA SOLUCIÓN DE MUESTRA SE TRATA CON UNA SOLUCIÓN DE MOLIBDATO DE AMONIO, VANADATO DE AMONIO Y ÁCIDO NÍTRICO, SE DEJA REPOSAR POR 15 MINUTOS PARA EL DESARROLLO DEL COLOR.</p>	<p>LA TRANSMITANCIA SE MIDE CONTRA UN BLANCO DE REACTIVOS A 470 NM.</p>	19
12.- Pt y Pd	<p>DESPUÉS DE LA CONCENTRACIÓN PRELIMINAR POR ENSAYE AL FUEGO, EL PT Y Pd SE JUNTAN EN UN DORÉ DE PLATA Y SE DISUELVEN EN HNO_3. EL Pd SE SEPARA PRECIPITÁNDOLO CON α-NITROSOFENILNAFTOL Y ES DETERMINADO COMO COMPLEJO AMARILLO DE TIOUREA. DESPUÉS DE PRECIPITAR LA PLATA COMO CLORURO EN OTRA PORCIÓN DE LA MUESTRA SE DETERMINA EL Pt POR MEDIO DEL COMPLEJO COLOREADO CON SnCl_2.</p>	<p>EL PALADIO SE DETERMINA CONTRA UN BLANCO A $\lambda = 400$ NM Y EL PLATINO A $\lambda = 405$ NM.</p>	15,16
13.- Ti	<p>A UNA ALÍCUOTA ÁCIDA DE LA MUESTRA SE AÑADE H_2O_2 FORMÁNDOSE UN COMPLEJO AMARILLO. EL Mo Y DEBEN ESTAR AUSENTES.</p>	<p>SE MIDE λ T A $\lambda = 420$ NM.</p>	16

TABLA No. 4. (CONTINUACION) INVENTARIO DE METODOS- ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS.

DETERMINACION	DESCRIPCION BREVE	OBSERVACIONES	BIBL.
14.- V	SE HACE UNA DISOLUCIÓN ÁCIDA DE LA MUESTRA, LUEGO SE AGREGA H_2O_2 PARA FORMAR UN COMPLEJO DE COLOR ANARILLO.	SE MIDE $Z T$ A $\lambda = 470m\mu$. EL TINTANIO ES EL ÚNICO ELEMENTO INTERFERENTE Y PUEDE SER ELIMINADO CON HF.	16
15.- W	LA MUESTRA SE FUNDE PARA SU DISOLUCIÓN Y SE AGREGA ETANOL HASTA EBULLICIÓN. UNA ALICUOTA DEL LÍQUIDO SOBREMADANTE SE MEZCLA CON H_2SO_4 , HCL, $SnCl_2$ Y KClO ₄ PARA FORMAR UN COMPLEJO COLOREADO CON EL TUNGSTENO.	USANDO AGUA COMO BLANCO SE LEE $Z T$ A $\lambda = 400 m\mu$.	15

TABLA No. 5. INVENTARIO DE METODOS- VIA HUMEDA: VOLUMETRIA

DETERMINACION	DESCRIPCION BREVE	BIBL.
1.- ACIDO SULFURICO	SE DILUYE LA MUESTRA, SE AGREGAN UNAS GOTAS DE ANARANJADO DE METILO Y SE TITULA CON UNA SOLUCION DE NAOH 0.1 N HASTA EL VIRE DEL INDICADOR DE MARANJA A AMARILLO.	8,12,13
2.- ARSENICO	LA MUESTRA SE DISUELVE CON HNO ₃ CALENTANDO HASTA HUMOS COLOREADOS, LUEGO CON H ₂ SO ₄ A HUMOS FUERTES DE SO ₃ . SE AGREGA HBR Y SULFATO DE HIDRAZINA, DESTILÁNDOSE EL CLORURO DE ARSÉNICO, TITULÁNDOLO LUEGO CON SOLUCIÓN I ₂ -I ⁻ UTILIZANDO ALMIDÓN COMO INDICADOR.	15,28,35
3.- ANTIMONIO	SE DISUELVE LA MUESTRA CON HNO ₃ Y H ₂ SO ₄ ; SE REDUCE EL ANTIMONIO CON H ₃ PO ₃ , SE TITULA CON SOLUCIÓN DE K ₂ CrO ₇ HASTA COLOR ROSA PÁLIDO.	25,28,35
4.- COBRE	A LA MUESTRA DISUELTA SE AÑADE SULFATO DE SODIO Y SULFOCIANURO DE POTASIO, SE FILTRA Y EL FILTRADO SE TITULA CON UNA SOLUCIÓN DE K ₂ CrO ₇ .	25,35
5.- FIERRO	LA MUESTRA SE DISUELVE Y SE REDUCE EL FIERRO CON SnCl ₂ AGREGÁNDOSE HgCl ₂ PARA ELIMINAR EXCESO, SE TITULA EL FIERRO CON SOLUCIÓN DE DICROMATO DE POTASIO 0.2 N UTILIZANDO DIFENILAMINO-SULFONATO DE BARIO COMO INDICADOR.	8,12,13,16
6.- FLÚOR	A LA MUESTRA SE AGREGA ÁCIDO PERCLÓRICO Y SE DESTILA POR ARRASTRE CON VAPOR, SE TITULA EL FLÚOR CON NITRATO DE TORIO 0.1N UTILIZANDO ROJO DE ALIZARINA S COMO INDICADOR.	13,28
7.- PLOMO	EL PLOMO SE SEPARA DE LA MUESTRA PRECIPITÁNDOLO COMO SULFATO CON ÁCIDO SULFÚRICO, SE DISUELVE CON ACETATO DE AMONIO EN CALIENTE Y SE TITULA CON MOLIBDATO DE AMONIO UTILIZANDO ÁCIDO TÁNNICO COMO INDICADOR EXTERNO.	35
8.- TELURIO	A LA SOLUCIÓN DE MUESTRA SE LE ELIMINA EL PLOMO COMO CLORURO Y SE AGREGA SnCl ₂ PARA PRECIPITAR EL TELURIO, SE DISUELVE DESPUÉS CON HNO ₃ , SE AGREGA H ₂ SO ₄ Y ÚREA, SE AÑADE LUEGO UN EXCESO DE SOLUCIÓN ESTÁNDAR DE DICROMATO DE POTASIO Y SE TITULA EL EXCESO CON SOLUCIÓN DE SULFATO FERROSO DE AMONIO USANDO UNAS GOTAS DE SOLUCIÓN FERROSA DE ORTO-FENANTROLINA COMO INDICADOR.	28
9.- ZINC	A LA SOLUCIÓN ÁCIDA DE MUESTRA EXENTA DE FIERRO Y ALUMINIO SE AGREGA GRANALLA DE PLOMO, SE HIERVE Y TITULA EN CALIENTE CON SOLUCIÓN DE FERROCIANURO DE POTASIO USANDO MOLIBDATO DE AMONIO COMO INDICADOR EXTERNO.	35
10.- ALCALINIDAD	SE AGREGAN A LA SOLUCIÓN DE MUESTRA UNAS GOTAS DE FENOLFTALEINA, SE TITULA CON HCL 0.1N, SE AÑADEN LUEGO UNAS GOTAS DE ANARANJADO DE METILO Y SE CONTINÚA TITULANDO CON HCL 0.1N. SE DETERMINAN DE ESTA MANERA CARBONATOS, BICARBONATOS E HIDRÓXIDOS.	8,12,13
11.- CALCIO	A LA MUESTRA DISUELTA SE AGREGA KOH HASTA PH 12 Y SE TITULA EL CALCIO CON EDTA 0.1N USANDO MUREXIDA COMO INDICADOR.	8,12,13

TABLA No. 5. (CONTINUACION) INVENTARIO DE METODOS - VIA HUMEDA: VOLUMETRIA

DETERMINACION	DESCRIPCION BREVE	BIBL.
12.- MAGNESIO	SE DISUELVE LA MUESTRA Y EL PH SE AJUSTA A 10 CON UN BUFFER Y SE TITULA CON EDTA 0.1N USANDO NEGRO DE ERIOCROMO T COMO INDICADOR. EL EDTA TITULA TANTO AL MAGNESIO COMO AL CALCIO POR LO QUE ES NECESARIO RESTAR LA CANTIDAD CORRESPONDIENTE A ESTE ÚLTIMO.	8,12,13
13.- CLORURO	LA MUESTRA DISUELTA Y A PH NEUTRO SE TITULA CON SOLUCIÓN DE NITRATO DE PLATA 0.1N UTILIZANDO CROMATO DE SODIO COMO INDICADOR.	12,13,28

159
 TABLA No. 6. INVENTARIO DE METODOS - VIA HUMEDA ; GRAVIMETRIA

DETERMINACION	DESCRIPCION BREVE	BIBL
1.- ALUMINIO	<p>SE FUNDE LA MUESTRA CON Na_2CO_3, SE DISUELVE CON ACIDO CLORHIDRICO Y AGUA, SE FILTRA Y AL FILTRADO SE AGREGA CLORURO DE AMONIO Y SE CALIENTA, LUEGO SE AÑADE NH_4OH HASTA EL VIRE DEL INDICADOR PÚRPURA DE BROMOCRESOL, SE FILTRA Y CALCINA EL PRECIPITADO A 900 °C. ESTE PRECIPITADO CORRESPONDE AL AL Y FE JUNTOS POR LO QUE SE DEBE RESTAR EL CONTENIDO DE FIERRO.</p>	8,12,13, 19,36
2.- PÉRDIDA POR IGNICIÓN (LOI)	<p>SE PESA LA MUESTRA, SE CALCINA A 1000 °C DURANTE CUATRO HORAS Y SE PESA DE NUEVO. EL LOI CORRESPONDE A LA PÉRDIDA DE PESO POR LA CALCINACIÓN.</p>	12,13
3.- SILICIO	<p>LA MUESTRA SE FUNDE CON Na_2CO_3 Y SE DISUELVE CON HCL Y AGUA, SE LLEVA A SEQUEDA, SE DISUELVE NUEVAMENTE EN HCL Y AGUA, SE FILTRA Y CALCINA A 1000 °C. SE LE AÑADE H_2SO_4 Y HF Y SE EVAPORA A SEQUEDA CALCINANDO LUEGO A 1000 °C. LA CANTIDAD DE SI SE OBTIENE POR DIFERENCIA.</p>	8,12,13
4.- SULFATO	<p>LA MUESTRA SE DISUELVE Y SE FILTRA, SE AGREGA AL FILTRADO CLORURO DE AMONIO, SE CALIENTA HASTA CASI EBULLICIÓN Y SE AÑADE SOLUCIÓN DE CLORURO DE BARIO. SE FILTRA LAVANDO CON AGUA CALIENTE HASTA QUE NO HAYA CLORUROS Y SE CALCINA A 800 °C.</p>	12,13
5.- SÓLIDOS DISUELTOS Y EN SUSPENSIÓN	<p>LA MUESTRA LÍQUIDA SE FILTRA, EL RESIDUO SE SECA A 100 °C Y SE PESA, ESTO EQUIVALE A LOS SÓLIDOS EN SUSPENSIÓN. EL FILTRADO SE LLEVA A SEQUEDA Y SE PESA EL RESIDUO, EL CUAL EQUIVALE A LOS SÓLIDOS DISUELTOS.</p>	12,13
6.- INSOLUBLE	<p>LA MUESTRA SE LIXIVIA EN CALIENTE CON AGUA REGIA, SE FILTRA Y EL RESIDUO SE CALCINA A 800 °C. EL PESO DEL RESIDUO EXPRESADO COMO PORCENTAJE CORRESPONDE AL INSOLUBLE.</p>	12,13

TABLA No. 7.- INVENTARIO DE METODOS - ANALISIS ESPECIALES

DETERMINACION	DESCRIPCION BREVE	BIBL.
<p>1.- Ag y Au por ensaye al fuego</p>	<p>LA MUESTRA SE MEZCLA CON REDUCTORES (HARINA, AZÚCAR, ETC.), FUNDENTES (NaHCO₃, BORAX, ETC.) Y PbO EN CANTIDADES ADECUADAS AL TIPO DE MUESTRA (SE AGREGA NITRATO DE POTASIO CUANDO HAY ALTO CONTENIDO DE SULFUROS), SE FUNDE A 800°C. OBTENIÉNDOSE UN BOTÓN DE PLOMO METÁLICO LLAMADO BULLION, CONTENIENDO TODO EL ORO Y LA PLATA PRESENTES EN LA MUESTRA. EL BOTÓN DE PLOMO SE SOMETE A OXIDACIÓN SOBRE UNA COPELA DE CENIZA DE HUESO A 800°C CON CORRIENTE DE AIRE, LIBERÁNDOSE LA ALEACIÓN Ag-Au (DORE). ÉSTA SE PESA Y SE TRATA CON HNO₃ PARA DISOLVER LA PLATA, EL ORO RESULTANTE SE PESA Y LA PLATA SE CALCULA POR DIFERENCIA.</p>	<p>15,28,35</p>
<p>2.- DETERMINACIÓN AUTOMÁTICA DE AZUFRE</p>	<p>ESTE ANÁLISIS SE REALIZA CON UN DETERMINADOR AUTOMÁTICO DE AZUFRE LECO SC-32.</p>	<p>37</p>
<p>3.- FLÚOR POR EL MÉTODO DEL ELECTRODO SELECTIVO DE ION</p>	<p>LA MUESTRA SE FUNDE CON Na₂O₂, SE DISUELVE LUEGO CON AGUA, SE FILTRA Y AFORA. SE TOMA UNA ALÍCUOTA, SE NEUTRALIZA CON HCl HASTA EL VIRE DEL INDICADOR PURPURA DE BROMOCRESOL, SE AÑA DE UN BUFFER CÁLIDO ACÉTICO, CLORURO DE SODIO Y CITRATO DE SODIO Y SE AFORA. SE LEEN mV EN UN POTENCIÓMETRO, USANDO UN ELECTRODO SELECTIVO DE ION FLÚOR, HABIENDO AJUSTADO PREVIAMENTE A -100 mV CON UN ESTÁNDAR DE 1 PPM. DE FLOOR. SE LEE LA CONCENTRACIÓN DE FLOOR EN UNA CURVA DE CALIBRACIÓN DE PPM. CONTRA mV.</p>	<p>33,38</p>
<p>4.- COBRE POR ELECTRODEPOSICIÓN</p>	<p>LA MUESTRA SE SOLUBILIZA EN UNA MEZCLA DE HNO₃ Y H₂SO₄ ELIMINÁNDOSE LUEGO EL HNO₃ CON CALOR. LA SOLUCIÓN OBTENIDA DE COBRE SE LLEVA AL EQUIPO DE ELECTRODEPOSICIÓN, PESANDO PREVIAMENTE EL CÁTODO LIMPIO Y SECO, SE APLICA UNA CORRIENTE DE 0,6 AMP/DM² DURANTE 16 HORAS Y LUEGO SE LAVA, SECA Y PESA EL CÁTODO.</p>	<p>39</p>

TABLA No. 8.- INVENTARIO DE ANALISTAS- METODOS ABSORCION ATOMICA

No.
METODO

ANALISTAS

AA	JLEA	OGB	JMCG	MGD	SAM	FOHC	AC	RMR	AMR	RMG	JME	RRR
1	X	X	X				X			X		
2	X	X	X				X			X		
3	X	X	X				X			X		X
4	X		X				X			X		X
5			X									
6	X	X	X				X			X		X
7	X	X	X				X			X		X
8	X	X	X				X			X		X
9	X	X	X				X			X		
10	X	X	X				X			X		X
11	X	X	X				X			X		X
12			X				X					
13	X	X	X				X			X		X
14	X	X	X				X			X		X
15	X	X	X				X			X		X
16			X				X					

AA = ABSORCION ATOMICA; METODOS#SEGUN TABLA No. 3

EUV = ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS; METODOS # SEGUN TABLA No. 4

VHV = VIA HUMEDA VOLUMETRIA; METODOS # SEGUN TABLA No. 5

VHG = VIA HUMEDA GRAVIMETRIA; METODOS # SEGUN TABLA No. 6

AE = ANALISIS ESPECIALES; METODOS SEGUN TABLA No. 7

TABLA No. 9. INVENTARIO DE ANALISTAS- METODOS ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS

No.

METODO

ANALISTAS

EUV	JLEA	OGB	JMCG	MGD	SAM	FOHC	AC	RMR	AMR	RMG	JME	RRR
1	X									X		
2	X		X						X			X
3										X		
4	X											X
5	X	X	X									
6			X									X
7			X									X
8	X									X		X
9										X		X
10	X									X		
11	X	X	X				X			X		X
12	X											
13	X	X								X		X
14	X									X		
15		X				X						

TABLA No. 10.- INVENTARIO DE ANALISTAS - METODOS VOLUMETRIA

No. METODO	ANALISTAS												
	VHV	JLEA	OGB	JMCG	MGD	SAM	FCHC	AC	RMR	AMR	RMG	JME	RRR
1	X	X	X			X		X	X	X	X	X	X
2	X		X				X				X		
3	X		X								X		
4		X	X								X		
5	X	X	X			X					X		
6	X												
7			X	X	X								
8			X	X							X		
9			X	X									
10	X		X						X	X	X	X	X
11	X		X			X		X		X	X	X	
12	X		X			X		X		X	X	X	
13	X	X	X			X		X		X	X	X	X

APENDICE B

FORMULAS ESTADISTICAS

1.- MEDIA

$$\bar{X} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{I=1}^N x_I = \mu_P$$

2.- DESVIACIÓN TÍPICA O ESTÁNDAR

$$s_x = \sqrt{\frac{\sum x_I^2 - N\bar{X}^2}{N-1}} = \sigma_P$$

$$\text{VARIANZA} = s_x^2$$

3.- COEFICIENTE DE VARIACIÓN

$$CV = \frac{s_x}{\bar{X}} \cdot 100$$

4.- ERROR RELATIVO

$$\varepsilon = \frac{(\mu - \bar{X})}{\mu} \cdot 100$$

μ = VALOR ANALÍTICO DEL ESTÁNDAR CERTIFICADO

5.- ANÁLISIS DE VARIANZA (ANOVA) UNIDIRECCIONAL

5.1.- MEDIA DE LAS OBSERVACIONES DE LA MUESTRA I-ÉSIMA -

$$\bar{X}_I = \frac{1}{N_I} \cdot \sum_{J=1}^N x_{IJ}$$

(I=1,2,...,K)

5.2.-DESVIACIÓN TÍPICA DE LAS OBSERVACIONES DE LA MUESTRA I-ÉSIMA

$$S_I = \left[\left(\sum_{J=1}^{N_I} x_{IJ}^2 - N_I \bar{x}_I^2 \right) / (N_I - 1) \right]^{1/2}$$

5.3.-SUMA DE LAS OBSERVACIONES DE LA MUESTRA I-ÉSIMA

$$SUM_I = \sum_{J=1}^{N_I} x_{IJ}$$

N_I = No. DE OBSERVACIONES DE LA MUESTRA I-ÉSIMA.

5.4.-SUMA DE CUADRADOS TOTAL.

$$TSS = \sum_{I=1}^K \sum_{J=1}^{N_I} x_{IJ}^2 - \frac{\left(\sum_{I=1}^K \sum_{J=1}^{N_I} x_{IJ} \right)^2}{\sum_{I=1}^K N_I}$$

K = MEDIAS MUESTRALES

5.5.-SUMA DE CUADRADOS DE LOS TRATAMIENTOS.

$$TRSS = \sum_{I=1}^K \frac{\left(\sum_{J=1}^{N_I} x_{IJ} \right)^2}{N_I} - \frac{\left(\sum_{I=1}^K \sum_{J=1}^{N_I} x_{IJ} \right)^2}{\sum_{I=1}^K N_I}$$

5.6.- SUMA DE CUADRADOS DEL ERROR.

$$ESS = TSS - TRSS$$

5.7.- GRADOS DE LIBERTAD DE LOS TRATAMIENTOS

$$DF_1 = k - 1.$$

5.8.- GRADOS DE LIBERTAD DEL ERROR.

$$DF_2 = \sum_{i=1}^k N_i - k$$

5.9.- GRADOS DE LIBERTAD TOTALES

$$DF_3 = DF_1 + DF_2 = \sum_{i=1}^k N_i - 1$$

5.10.- CUADRADO MEDIO DE LOS TRATAMIENTOS

$$TRMS = \frac{TRSS}{DF_1}$$

5.11.- CUADRADO MEDIO DEL ERROR

$$EMS = \frac{ESS}{DF_2}$$

5.12.- RELACIÓN F.

$$F = \frac{TRMS}{EMS} \text{ (CON GRADOS DE LIBERTAD } DF_1 \text{ Y } DF_2)$$

6.- PRUEBA DE HIPÓTESIS RESPECTO A UNA MEDIA (VARIANZA DESCONOCIDA) A TRAVÉS DEL CRITERIO "t"

$$\left. \begin{array}{l} H_0: \bar{x} = \mu_R \\ \bar{x} - \mu_R = 0 \end{array} \right\} \text{HIPÓTESIS NULA}$$

$$\left. \begin{array}{l} H_1: \bar{x} \neq \mu_R \\ \bar{x} - \mu_R \neq 0 \end{array} \right\} \text{HIPÓTESIS ALTERNA}$$

$$T = \frac{\bar{x} - \mu_R}{s_x / \sqrt{N}}$$

APENDICE C

DETERMINACION DE CALCIO EN DOLOMITA POR ABSORCION ATOMICA

FUNDAMENTO

LA MUESTRA SE DISUELVE QUEDANDO EL CALCIO EN FORMA IÓNICA, CUYA CONCENTRACIÓN SE LEE DIRECTAMENTE EN EL ESPECTROFOTÓMETRO DE ABSORCIÓN ATÓMICA DE FLAMA.

SE AÑADE LANTANO TANTO A LA MUESTRA COMO A LOS ESTÁNDARES PARA ELIMINAR INTERFERENCIAS DE ORDEN QUÍMICO.

INTERFERENCIAS

LAS INTERFERENCIAS QUE SE PRESENTAN EN LA DETERMINACIÓN DE CALCIO SON DE TIPO QUÍMICO, YA SEA POR LA PRESENCIA DE ALGUNOS ANIONES TALES COMO FOSFATOS O SULFATOS LOS CUALES FORMAN COMPUESTOS RELATIVAMENTE NO VOLÁTILES CON EL CALCIO Y EL OXÍGENO, O BIEN DE CATIONES COMO EL ALUMINIO LOS CUALES PRODUCEN UN COMPUESTO REFRACTARIO NO VOLÁTIL DEL TIPO $Al-Ca-O$. EN AMBOS CASOS SE PRODUCE UN ABATIMIENTO DE LA SEÑAL DE ABSORCIÓN.

ESTAS INTERFERENCIAS PUEDEN ELIMINARSE DE DOS MANERAS. UNA ES AÑADIENDO UN EXCESO DE OTRO ELEMENTO QUE TAMBIÉN FORMA UN COMPUESTO TÉRMICAMENTE ESTABLE CON EL INTERFERENTE. EN ESTE CASO SE AÑADIÓ LANTANO EL CUAL SE COMBINA CON LOS INTERFERENTES DEJANDO EL CALCIO LIBRE PARA SER ATOMIZADO EN LA FLAMA AIRE-ACETILENO. UNA SEGUNDA FORMA DE RESOLVER EL PROBLEMA DE INTERFERENCIAS ES INCREMENTAR LA CANTIDAD DE ENERGÍA PARA DESCOMPONER LOS COMPUESTOS TÉRMICAMENTE ESTABLES DE CALCIO, O SEA USANDO UNA FLAMA MAS CALIENTE COMO LA DE ÓXIDO NITROSO-ACETILENO.

REACTIVOS

ACIDO CLORHÍDRICO CONCENTRADO BAKER

SOLUCIÓN DE CLORURO DE LANTANO AL 10% (P/V) MERCK

PROCEDIMIENTO

- 1.- PESAR 0.1 G. DE MUESTRA. AÑADIR CUIDADOSAMENTE 10 ML. DE AGUA Y 5 ML. DE HCL CONCENTRADO.
- 2.- CALENTAR HASTA DISOLUCIÓN COMPLETA DE LA MUESTRA Y DEJAR ENFRIAR.
- 3.- AGREGAR 10 ML. DE SOLUCIÓN DE $LaCl_3$ AL 10% Y AFORAR A 100 ML.
- 4.- LEER PPM DE CALCIO EN EL ESPECTROFOTÓMETRO DE ABSORCIÓN ATÓMICA (AA).

CÁLCULOS

$$\%Ca = \frac{PPM \text{ Ca} \times \text{Aforo (ML)}}{\text{PESO DE MUESTRA (G)} \times 10,000}$$

PARA ESTE PROCEDIMIENTO:

$$\%Ca = \frac{PPM \text{ Ca}}{10}$$

DEBIDO A QUE:

$$\text{Aforo} = 100 \text{ ML.}$$

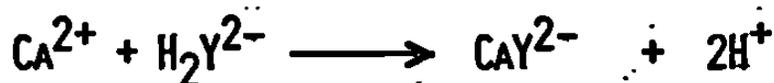
$$\text{PESO DE MUESTRA} = 0.1 \text{ G.}$$

APENDICE D

DETERMINACION VOLUMETRICA DE CALCIO EN DOLOMITA POR EL METODO DEL EDTA.

FUNDAMENTO:

EL CALCIO EN SOLUCIÓN ES VALORADO CON UNA SOLUCIÓN DE EDTA EN MEDIO BÁSICO (PH=12), USANDO MUREXIDA COMO INDICADOR, DE ACUERDO A LA SIGUIENTE REACCIÓN:



INTERFERENCIAS:

AL PH A QUE SE OPERA NO INTERFIERE EL MAGNESIO. PUEDE HABER INTERFERENCIAS SI EXISTE UN ALTO CONTENIDO DE FIERRO EN LA MUESTRA, EL CUAL AL FORMAR PRECIPITADOS TIPO HIDRÓXIDO, INTERFIERE CON LA COLORACIÓN DE LOS COMPLEJOS FORMADOS, EN CUYO CASO HABRÍA QUE EFECTUAR UN PASO DE FILTRACIÓN PARA ELIMINACIÓN DE DICHS HIDRÓXIDOS. OTRA FORMA DE ELIMINAR LA INTERFERENCIA DEL FIERRO ES AGREGANDO CIANURO DE POTASIO PARA ENMASCARARLO.

REACTIVOS:

- ACIDO CLORHÍDRICO CONCENTRADO
- SOLUCIÓN DE HIDRÓXIDO DE POTASIO AL 20% (P/V)
- MUREXIDA
- SOLUCIÓN DE EDTA 0.1-N

PROCEDIMIENTO:

- 1.- PESAR 0.1 G. DE MUESTRA

- 2.- AGREGAR 10 ML. DE AGUA Y 5 ML. DE HCL CONCENTRADO-
CALENTANDO HASTA DISOLUCIÓN COMPLETA.
- 3.- ENFRIAR Y AÑADIR SOLUCIÓN DE KOH AL 20% HASTA NEU-
TRALIZAR Y AÑADIR 20 ML. DE EXCESO.
- 4.- AGREGAR INDICADOR MUREXIDA Y VALORAR CON SOLUCIÓN-
DE EDTA 0.1 N HASTA EL VIRE DEL INDICADOR DE ROJO A
VIOLETA.

CÁLCULOS:

$$\%Ca = \frac{V_{EDTA} \times N_{EDTA} \times P_{MEQ. Ca} \times 100}{P \text{ MUESTRA}}$$

DONDE:

V_{EDTA} = ML. DE EDTA GASTADOS

N_{EDTA} = NORMALIDAD DEL EDTA

$P_{MEQ Ca}$ = PESO MILIEQUIVALENTE DEL CALCIO = $\frac{P.A.}{2,000}$
= 0.020

$P \text{ MUESTRA}$ = G. DE MUESTRA

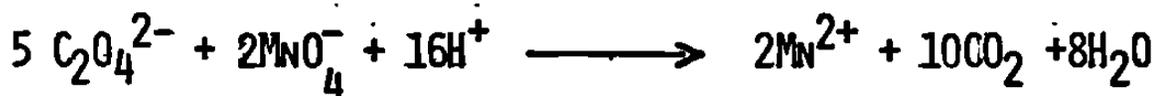
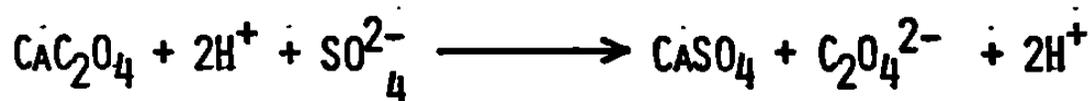
APENDICE E

DETERMINACIÓN VOLUMÉTRICA DE CALCIO EN DOLOMITA POR EL MÉTODO INDIRECTO DE PERMANGANATO DE POTASIO.

FUNDAMENTO

EL CALCIO EN SOLUCIÓN SE PRECIPITA COMO OXALATO DE CALCIO, SE-
DISUELVE LUEGO CON ÁCIDO SULFÚRICO DETERMINÁNDOSE LA CANTIDAD-
DE ÁCIDO OXÁLICO CON SOLUCIÓN DE PERMANGANATO DE POTASIO A UNA
TEMPERATURA DE 70°C

LAS REACCIONES QUE TIENEN LUGAR SON LAS SIGUIENTES:



INTERFERENCIAS

EL FIERRO Y EL ALUMINIO SE ELIMINAN PRECIPITÁNDOLOS COMO HIDRÓ-
XIDOS, OTRAS POSIBLES INTERFERENCIAS QUEDAN ELIMINADAS AL SEPA-
RAR EL CALCIO COMO OXALATO.

REACTIVOS

- ÁCIDO CLORHÍDRICO CONCENTRADO
- CLORURO DE AMONIO
- HIDRÓXIDO DE AMONIO
- PÚRPURA DE BROMOCRESOL AL 0.1% (P/V) EN SOLUCIÓN DE
METANOL AL 20% (V/V).

- SOLUCIÓN SATURADA DE OXALATO DE AMONIO
- ACIDO SULFÚRICO AL 50% (V/V).
- SOLUCIÓN DE PERMANGANATO DE POTASIO 0.1N.

PROCEDIMIENTO

- 1.- PESAR 0.1 G. DE MUESTRA, AGREGAR 10 ML. DE AGUA Y 5 ML. DE ÁCIDO CLORHÍDRICO CONCENTRADO, CALENTANDO HASTA DISOLUCIÓN COMPLETA.
- 2.- AGREGAR 2 G. DE NH_4Cl , NEUTRALIZAR CON NH_4OH HASTA EL VIRE DEL INDICADOR PÚRPURA DE BROMOCRESOL DE AMARILLO A VIOLETA Y CALENTAR A EBULLICIÓN PARA PRECIPITAR EL $Fe(OH)_3$ Y $Al(OH)_3$.
- 3.- FILTRAR EN PAPEL WHATMAN No. 41 LAVANDO CON SOLUCIÓN CALIENTE AL 2% (P/V) DE NH_4Cl .
- 4.- AL FILTRADO SE AGREGAN 30 ML. DE SOLUCIÓN SATURADA DE OXALATO DE AMONIO, CALENTAR DURANTE 15 MINUTOS Y DEJAR REPOSAR DURANTE UNA HORA, FILTRAR EN PAPEL WHATMAN No. 42 Y LAVAR CON AGUA CALIENTE.
- 5.- CALENTAR 200 ML. DE AGUA Y 30 ML. DE ÁCIDO SULFÚRICO AL 50% (V/V) EN EL VASO ORIGINAL, AGREGAR EL PAPEL FILTRO DESPEDAZADO Y CALENTAR A EBULLICIÓN.
- 6.- VALORAR EN CALIENTE CON SOLUCIÓN DE $KMnO_4$ 0.1N HASTA QUE PERMANEZCA EL COLOR ROSA.

CÁLCULOS

$$\%CA = \frac{V_{KMNO_4} \times N_{KMNO_4} \times P_{MEQCA} \times 100}{P \text{ MUESTRA}}$$

DONDE:

V_{KMNO_4} = ML. DE $KMNO_4$ GASTADOS

N_{KMNO_4} = NORMALIDAD DEL $KMNO_4$

P_{MEQCA} = PESO MILIEQUIVALENTE DEL CALCIO = 0.020

APENDICE F

DETERMINACION DE FIERRO EN ROCA FOSFORICA POR ABSORCION ATOMICA

FUNDAMENTO

EL FIERRO DE LA MUESTRA PREVIAMENTE DISUELTA ES LEÍDO DIRECTAMENTE EN UNIDADES DE CONCENTRACIÓN EN EL ESPECTROFOTÓMETRO DE ABSORCIÓN ATÓMICA DE FLAMA.

INTERFERENCIAS

PARA ESTE MÉTODO NO SE REPORTAN INTERFERENCIAS.

REACTIVOS

-ACIDO CLORHÍDRICO CONCENTRADO BAKER.

PROCEDIMIENTO

- 1.- PESAR 0.1 G. DE MUESTRA Y AÑADIR 10 ML. DE ÁCIDO - CLORHÍDRICO CONCENTRADO.
- 2.- CALENTAR HASTA EBULLICIÓN DURANTE 10 MINUTOS.
- 3.- AGREGAR 20 ML. DE AGUA, FILTRAR EN PAPEL WHATMAN No. 1 Y AFORAR A 100 ML.
- 4.- DETERMINAR PPM DE FIERRO CON EL ESPECTROFOTÓMETRO - DE ABSORCIÓN ATÓMICA.

CÁLCULOS

$$\%Fe = \frac{PPM \text{ Fe} \times \text{AFORO (ML)}}{\text{PESO DE MUESTRA (G)} \times 10,000}$$

PARA EL PROCEDIMIENTO PROPUESTO:

$$\%Fe = \frac{PPM \text{ Fe}}{10}$$

DEBIDO A QUE:

AFORO = 100 mL.
PESO DE MUESTRA = 0.1 g.

EQUIPO USADO

- ESPECTROFOTÓMETRO DE ABSORCIÓN ATÓMICA PERKIN ELMER 5000
- LÁMPARA DE CÁTODO HUECO DE FIERRO.

CONDICIONES DE OPERACIÓN

GASES: AIRE/ACETILENO
FLUJOS: 23/6 (L / MIN)
LONGITUD DE ONDA: 248.3 NM.
ABERTURA 0.2 NM.

APENDICE G

DETERMINACIÓN VOLUMÉTRICA DE FIERRO EN ROCA FOSFÓRICA POR DICROMATOMETRÍA.

FUNDAMENTO

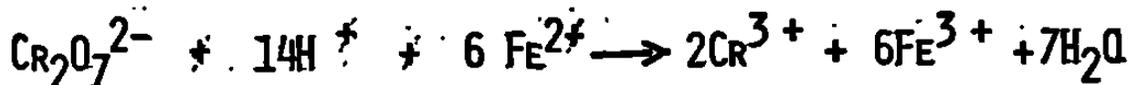
EL FIERRO EN SOLUCIÓN ES REDUCIDO A FIERRO (II) Y VALORADO CON SOLUCIÓN DE DICROMATO DE POTASIO HASTA EL VIRE DE INCOLORO A PÚRPURA DEL INDICADOR DIFENILAMINOSULFONATO, DE BARIO.

EL FIERRO SE REDUCE CON CLORURO ESTANNOZO Y EL EXCESO DE ÉSTE ES OXIDADO CON CLORURO MERCÚRICO PARA EVITAR QUE REACCIONE CON EL DICROMATO.

SI EL CLORURO ESTANNOZO ESTÁ EN UN GRAN EXCESO, EL CLORURO MERCÚRICO PASA A MERCURIO METÁLICO E INTERFIERE EL VIRE DEL INDICADOR POR LA FORMACIÓN DE SÓLIDOS COLOR BLANCO GRISÁCEO.

EL POTENCIAL ESTÁNDAR DE OXIDACIÓN DEL DIFENILAMINOSULFONATO DE BARIO (-0.87 VOLT) ES MUY CERCANO AL DEL SISTEMA Fe(II)/Fe(III) (-0.77 VOLT), POR LO CUAL ES NECESARIO AÑADIR ÁCIDO FOSFOROSO PARA ACOMPLEJAR AL Fe(III), FAVORECIENDO DE ESTA MANERA LA OXIDACIÓN DE Fe(II); ÉSTO SIRVE TAMBIÉN PARA ELIMINAR EL COLOR AMARILLO DEL Fe(III), EL CUAL INTERFIERE EL CAMBIO DE COLOR EN EL PUNTO FINAL.

LA REACCIÓN QUE TIENE LUGAR ES LA SIGUIENTE:



INTERFERENCIAS

EL COBRE, EN CANTIDADES MENORES DE 1 MG., NO INTERFIERE ESTA DETERMINACIÓN, PERO CANTIDADES MAYORES PROVOCAN LA OXIDACIÓN DEL FIERRO FERROSO POR EL AIRE. EL AS (III) Y EL SB (III) INTERFIEREN TAMBIÉN PUES SON OXIDADOS EN LA VALORACIÓN CON DICROMATO.

ESTOS ELEMENTOS PUEDEN ELIMINARSE AÑADIENDO PLOMO METÁLICO - A LA SOLUCIÓN DE MUESTRA. DE ESTA FORMA EL COBRE ES PRECIPITADO DE LA SOLUCIÓN Y PEQUEÑAS CANTIDADES DE AS Y SB SON EXPULSIDAS COMO HIDRUIROS.

REACTIVOS

ACIDO CLORHÍDRICO CONCENTRADO.

SOLUCIÓN DE SnCl_2 AL 5%. - PESAR 5 G, DISOLVER EN 10 ML, DE HCL CONCENTRADO Y AÑADIR AGUA HASTA UN VOLÚMEN DE 100 ML.

SOLUCIÓN SATURADA DE HgCl_2 . - PESAR 20 G, AGREGAR 200 ML. DE AGUA Y CALENTAR HASTA DISOLVER.

SOLUCIÓN DE DIFENILAMINOSULFONATO DE BARIO AL 1% EN H_2SO_4 .

MEZCLA H_2SO_4 - H_3PO_4 . - MEZCLAR 150 ML. DE H_2SO_4 Y 150 ML. DE H_3PO_4 EN 700 ML. DE AGUA.

SOLUCIÓN ESTÁNDAR DE $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.005N - PESAR 0.4903 G. DE $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, DISOLVER EN 20ML. AGUA Y AFORAR A 2 L. PARA ESTANDARIZAR ESTA-

SOLUCIÓN PESAR 0.04 G. DE SAL DE MOHR ($\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), DISOLVER EN 50 ML. DE H_2SO_4 AL 5%, AÑADIR UNAS GOTAS DE INDICADOR (DIFENILAMINOSULFONATO DE BARIO) Y VALORAR CON LA SOLUCIÓN DE DICROMATO.

PROCEDIMIENTO

- 1.- PESAR 0.2 G. DE LA MUESTRA DE ROCA FOSFÓRICA, AÑADIR 15 ML. DE HCL Y CALENTAR A EBULLICIÓN POR 10-MINUTOS, AÑADIR UNOS 50 ML. DE AGUA.
- 2.- CALENTAR DE NUEVO A EBULLICIÓN Y AÑADIR GOTA A GOTA SOLUCIÓN DE SnCl_2 JUSTO HASTA DECOLORACIÓN Y AGREGAR UNA GOTA EN EXCESO.
- 3.- DEJAR ENFRIAR Y AÑADIR 10 ML. DE SOLUCIÓN DE HgCl_2 , 15 ML. DE MEZCLA $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$ Y UNAS GOTAS DE INDICADOR DIFENILAMINOSULFONATO DE BARIO. VALORAR CON SOLUCIÓN DE $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.005N HASTA VIRE DEL INDICADOR DE INCOLORO A PÚRPURA.

CÁLCULOS

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{V \times N \times \text{PMEQ. FE} \times \text{F.C.} \times 100}{G M}$$

DONDE:

V = VOLUMEN GASTADO DE SOLUCIÓN DE $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

N = NORMALIDAD DE LA SOLUCIÓN DE $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

PMEQ. FE = PESO MILIEQUIVALENTE DEL FIERRO (0.05585).

F.C. = FACTOR DE CONVERSIÓN DE FE A Fe_2O_3 IGUAL
A 1.4297

G M = PESO DE MUESTRA EN G.

APENDICE H

DETERMINACION COLORIMETRICA DE FIERRO EN ROCA FOSFORICA

FUNDAMENTO

EL MÉTODO ESTÁ BASADO EN EL DESARROLLO DE UNA COLORACIÓN NARANJA POR LA ORTOFENANTROLINA DESPUÉS DE QUE EL FIERRO ES REDUCIDO CON CLORURO DE HIDROXILAMONIO Y EL PH DE LA SOLUCIÓN ES AJUSTADO CON UN BUFFER DE CITRATO DE SODIO. SIRVE PARA DETERMINAR DE 0 A 15% DE FIERRO TOTAL.

INTERFERENCIAS

ALGUNOS METALES DIVALENTES REACCIONAN CON LA ORTOFENANTROLINA FORMANDO COMPLEJOS COLOREADOS (Ni, Co, Cu) O INCOLOROS (Zn). LA PRESENCIA DE METALES, QUE FORMAN COMPLEJOS INCOLOROS ES INDESEABLE, DEBIDO A QUE CONSUMEN REACTIVO Y PROVOCAN EL DESARROLLO INCOMPLETO DEL COLOR, SIN EMBARGO, ESTA INTERFERENCIA PUEDE DISMINUIRSE AÑADIENDO UN EXCESO DE REACTIVO.

REACTIVOS

- ACIDO NÍTRICO CONCENTRADO
- SOLUCIÓN DE CLORURO DE HIDROXILAMONIO AL 10% (P/V).
- SOLUCIÓN DE ORTOFENANTROLINA AL 0.1% (P/V).
- SOLUCIÓN DE CITRATO DE SODIO AL 10% (P/V).
- SOLUCIÓN ESTÁNDAR DE FIERRO:

A) CONCENTRADA (1 ML. (=) 0.2 MG. FE).

PESAR 0.7021 G. DE SAL DE MOHR ($FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$) - -
EQUIVALENTES A 0.1 G. DE FE, AGREGAR 16 ML. - -
DE H_2SO_4 (1: 1), 10 ML. DE HNO_3 CONCENTRADO

Y 300 mL. DE AGUA, AFORAR A 500 mL.

B) DILUIDA (1 ML (=) 0.02 MG. FE).

TOMAR UNA ALÍCUOTA DE 25 ML. DE LA SOLUCIÓN CONCENTRADA DE FIERRO Y AFORAR A 250 ML.

CURVA DE CALIBRACIÓN

- 1.- TOMAR ALÍCUOTAS DE 2,5,10, 20 Y 30 ML. DE LA SOLUCIÓN DILUIDA DE FIERRO Y COLOCARLAS EN MATRÁZES DE 100 ML. RESERVAR UNO PARA BLANCO.
- 2.- AGREGAR A CADA MATRAZ 5 ML. DE SOLUCIÓN DE CLORURO DE HIDROXILAMONIO, MEZCLAR Y ESPERAR 10 MINUTOS.
- 3.- AÑADIR 20 ML. DE SOLUCIÓN DE ORTOFENANTROLINA Y MEZCLAR.
- 4.- AÑADIR 10 ML. DE CITRATO DE SODIO, MEZCLAR Y AFORAR A 100 ML.
- 5.- DEJAR REPOSAR DURANTE UNA HORA Y LEER % TRANSMITANCIA A UNA LONGITUD DE ONDA DE 555 NM USANDO UN BLANCO DE REACTIVOS.
- 6.- CONSTRUIR UNA CURVA DE CALIBRACIÓN DE CONCENTRACIÓN VS. % TRANSMITANCIA.

PROCEDIMIENTO

- 1.- PESAR 0.2 G. DE MUESTRA DE ROCA FOSFÓRICA, AGREGAR 10 ML. DE HNO_3 Y CALENTAR A EBULLICIÓN, AGREGAR UNOS 20 ML. DE AGUA CALENTANDO OTRO POCO.

- 2.- FILTRAR EN PAPEL WHATMAN No. 1 SOBRE UN MATRAZ VOLUMÉTRICO DE 100 ML. Y AFORAR.
- 3.- TOMAR UNA ALÍCUOTA DE 15 ML., NEUTRALIZAR CON SOLUCIÓN DE NaOH AL 30% Y TRANSFERIR A UN MATRAZ VOLUMÉTRICO DE 100 ML.
- 4.- PROSEGUIR CON LOS PASOS 2 AL 5 DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN.
- 5.- DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN OBTENER LOS MG. DE FE Y CALCULAR % Fe_2O_3 .

CÁLCULOS

$$\% Fe_2O_3 = \frac{g. Fe \times 100 \times F.C.}{g M}$$

DONDE:

g. Fe = g. DE FIERRO LEÍDOS EN LA CURVA DE CALIBRACIÓN

g.M = g. DE MUESTRA

F.C. = FACTOR DE CONVERSIÓN DE FE A Fe_2O_3 IGUAL A :.
1.4297

EQUIPO USADO

ESPECTROFOTÓMETRO UV-VIS PERKIN ELMER 35.

APENDICE I

Certificate of Analysis

Standard Reference Material 88a

Dolomitic Limestone

(All analyses are based on samples dried two hours at 110 °C)

	<i>Percent</i>
Silica (SiO ₂) -----	1.20
Alumina (Al ₂ O ₃) -----	0.19
Total Iron (as Fe ₂ O ₃) -----	.28
Titania (TiO ₂) -----	.02
Manganese (as MnO) -----	.03
Calcium (as CaO) -----	30.1
Strontium (as SrO) -----	0.01
Magnesium (as MgO) -----	21.3
Sodium (as Na ₂ O) -----	0.01
Potassium (as K ₂ O) -----	.12
Phosphorus (as P ₂ O ₅) -----	.01
Carbonate (as CO ₂) -----	46.6
Loss on ignition -----	46.7

WASHINGTON, D.C. 20234
JANUARY 31, 1967

W. Wayne Meinke, Chief,
Office of Standard Reference Materials.

National Bureau of Standards

Certificate of Analysis

Standard Reference Material 120b

Phosphate Rock

(Florida)

This standard is a finely powdered material intended for use in checking chemical methods of analysis and in calibrating optical emission and x-ray spectrometric methods of analysis.

(All results are based on samples dried for 1 hour at 105 °C.)

ANALYST*	P ₂ O ₅	CaO	SiO ₂	F	Soluble Fe ₂ O ₃	Soluble Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	MnO	K ₂ O	TiO ₂	CO ₂	CaO	
1	34.51 ^a	49.42 ^b	4.70 ^c	3.82 ^d	1.10 ^e	1.09 ^{f,g}	0.29 ^h	0.33 ^f	0.032 ⁱ	0.12 ^{f,j}	-	0.15 ^k	0.002 ^l	
2	34.51 ^m	49.35 ^m	4.73 ⁿ	3.79 ^m	1.10 ^h	1.07 ^h	.28 ^h	.36 ^h	.031 ^h	.12 ^j	0.09 ^o	-	2.76 ^p	.002 ^h
3	34.66 ⁿ	49.38 ^m	4.67 ^q	3.83	1.09 ^h	1.07 ^h	.30	.36 ^h	.032 ^h	.12 ^j	.098 ^o	.15	2.79	.002 ^h
4	34.67 ^d	49.47 ^m	4.69 ^q	3.81 ^d	1.13 ^h	1.04 ^h	.28 ^h	.35 ^h	.032 ^h	-	.087 ^o	.15 ^k	2.78 ^p	.003 ^h
5	34.57	49.32 ^m	4.63 ^q	3.86	1.06 ^h	1.05 ^h	.25 ^h	.34 ^h	-	-	.085 ^o	-	2.83	-
6	34.48 ^m	49.45 ^m	-	3.92 ^d	1.14 ^m	1.07 ^t	-	-	-	-	-	-	-	-
Average	34.57	49.40	4.68	3.84	1.10	1.06	0.28	0.35	0.032	0.12	0.090	0.15	2.79	0.002

^a Phosphorus precipitated with magnesia mixture, ignited and weighed as Mg₂P₂O₇.

^b Calcium precipitated as oxalate, ignited and weighed as CaO.

^c Sample fused with Na₂CO₃, silica precipitated with ZnO and dehydrated with HCl. Traces of SiO₂ recovered by H₂SO₄ dehydration.

^d Fluorine distilled into NaOH solution and precipitated as lead chlorofluoride. Chloride is precipitated with excess AgNO₃ and excess AgNO₃ is titrated with standard KCNS solution.

^e SnCl₂ reduction - K₂Cr₂O₇ titration.

^f Flame emission spectrometry with repetitive optical scanning.

^g A value of 1.13 percent was obtained for total Al₂O₃ by gravimetry.

^h Atomic absorption spectrometry.

ⁱ KIO₄ spectrophotometric method.

^j Sample digested with mixed acids for 1 hour. Determination completed by atomic absorption spectrometry.

^k H₂O₂ spectrophotometric method.

^l Polarographic method.

^m Volumetric method.

ⁿ Gravimetric method.

^o Sample digested with dilute HCl or aqua regia for 15 minutes. Determination completed by atomic absorption spectrometry.

^p CO₂ absorbed and weighed.

^q Dehydration with HClO₄ in presence of boric acid.

^r Molybdovanadophosphate spectrophotometric method.

^s Distillation - titration with standard thorium nitrate solution.

^t Aluminum precipitated with 8 hydroxyquinoline and weighed.

Washington, D.C. 20234
July 31, 1972

J. Paul Cali, Chief
Office of Standard Reference Materials

(over)

The overall direction and coordination of the technical measurements leading to certification were performed under the chairmanship of O. Menis and J. I. Shultz.

The technical and support aspects involved in the preparation, certification, and issuance of this Standard Reference Material were coordinated through the Office of Standard Reference Materials by R. E. Michaelis and C. L. Stanley.

PREPARATION, TESTING, AND ANALYSIS: The material for this standard was prepared by the American Cyanamid Company. Eighty five percent of the lot was made to pass 200 mesh sieve and some blending was done at the plant. Final sieving and blending operations were accomplished at NBS.

Homogeneity testing was performed by S. D. Rasberry, C. E. Fiori, and J. McKay with x-ray fluorescence analysis. Calcium and phosphorus determinations were made on 14 samples representative of the top and the bottom of seven containers. The size of the samples taken for analysis was approximately 35 mg. The maximum variations in concentration among samples were within 0.09 percent for CaO and 0.12 percent for P₂O₅.

The laboratories and analysts cooperating in the analytical program for certification were:

1. R. K. Bell, E. R. Deardorff, E. J. Maienthal, T. C. Rains, T. A. Rush, and S. A. Wicks, Analytical Chemistry Division, Institute for Materials Research, National Bureau of Standards.
2. J. Padar, Agrico Chemical Co., Division of Continental Oil Company, Pierce, Florida.
3. D. B. Underhill, Borden Chemical Co., Plant City, Florida.
4. C. C. Thornton, Thornton Laboratories, Inc., Tampa, Florida.
5. W. W. Harwood, R. M. Lynch and H. N. Gomez, International Minerals and Chemical Corp., Bartow, Florida.
6. J. A. Sielski, American Cyanamid Co., Brewster Plant, Bradley, Florida.



BIBLIOGRAFIA

- 1.- "INFORME ANUAL CIT", 1985.
- 2.- "SERVICIO INFORMATIVO MERCK No. 18", MERCK-MÉXICO, S.A.
- 3.- "ANUAL BOOK OF ASTM STANDARDS 1973", AMERICAN SOCIETY - FOR TESTING AND MATERIALS, ASTM DESIGNATION: E456-72; - E177-71; D2906-73; E180-67; E178-68.
- 4.- "ASTM MANUAL ON QUALITY CONTROL OF MATERIALS", REPRIN - TED ON DEMAND BY UNIVERSITY MICROFILMS INTERNATIONAL, - ANN ARBOR LONDON, 1985.
- 5.- SHAO, S.P.; "ESTADISTICA PARA ECONOMISTAS Y ADMINISTRA - DORES DE EMPRESAS", HERRERO HERMANOS, SUCS., S.A., 8° - Ed., 1973.
- 6.- RANGEL, T.L.; "OPTIMIZACION DE PROCESOS", ASOCIACIÓN -- MEXICANA DE ESTADÍSTICA Y CONTROL DE CALIDAD, MÉXICO - 1974.
- 7.- "CONJUNTO ESTADISTICO", HP-41C, HEWLETT-PACKARD Co..
- 8.- "LABORATORY METHODS", HARBISON-WALKER REFRACTORIES Co., 1966.
- 9.- "ANALYTICAL METHODS FOR ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTO - METRY", PERKIN ELMER, 1982.
- 10.- "ANALYTICAL METHODS FOR FLAME SPECTROSCOPY", VARIAN -- TECHTRON, 1972.

- 11.- RAMÍREZ, M.J.; "ATOMIC ABSORPTION SPECTROSCOPY AND ANALYSIS BY ATOMIC ABSORPTION FLAME PHOTOMETRY", ELSEVIER-PUBLISHING COMPANY, 1968.
- 12.- OROZCO, D.F.; "ANALISIS QUIMICO CUANTITATIVO", 5ª EDICIÓN, ED. PORRÚA, S.A., 1967.
- 13.- KOLTHOFF, I.M.; SANDELL, E.B.; "TRATADO DE QUIMICA ANALITICA CUANTITATIVA GENERAL E INORGANICA", 5ª EDICIÓN, LIBRERÍA Y EDITORIAL NIGAR, S.R.L., 1965.
- 14.- WELCHER, F.J.; "THE ANALYTICAL USES OF ETHYLENDIAMINE - TETRAACETIC ACID", D. VAN NOSTRAND COMPANY, INC., 1961.
- 15.- FURMAN, N.H. (EDITOR); "STANDARD METHODS OF CHEMICAL ANALYSIS", VOL. 1, "THE ELEMENTS", SIXTH EDITION, 1975.
- 16.- "METODOS ANALITICOS", AMCO RESEARCH & DEVELOPMENT, INC. NEW JERSEY, 1971.
- 17.- BEATY, R.D.; "CONCEPTS, INSTRUMENTATION AND TECHNIQUES - IN ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY", PERKIN ELMER.
- 18.- ANGINO, E.E.; BILLIGS, G.K.; "ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY IN GEOLOGY", 2ND. ED., ELSEVIER PUBLISHING COMPANY, 1972.
- 19.- SHAPIRO, L.; BRANNOCK, W.W.; "RAPID ANALYSIS OF SILICATE, CARBONATE AND PHOSPHATE ROCKS", GEOLOGICAL SURVEY - BULLETIN 1144, U.S. DEPT. OF INTERIOR, 1962.

- 20.- FRIES, J.; "ANALISIS DE TRAZAS", E. MERCK, DARMSTADT, 1971.
- 21.- SANDELL, E.B.; "COLORIMETRIC DETERMINATION OF TRACES-OF METALS", THIRD EDITION, INTERSCIENCE PUBLISHERS, - INC., NEW YORK, 1958.
- 22.- KAISER, H.; "QUANTITATION IN ELEMENTAL ANALYSIS PART-I", ANALYTICAL CHEMISTRY, VOL. 42, No. 2, FEB. 1970.
- 23.- KAISER, H.; "QUANTITATION IN ELEMENTAL ANALYSIS PART-II", ANALYTICAL CHEMISTRY, VOL. 42, No. 4, APRIL -- 1970.
- 24.- KELLY, P.C.; "INFERENCES FROM OBSERVATIONS: GRAPHICAL INTUITION TO BAYESIAN PROBABILITY", ANALYTICAL CHEMISTRY, VOL. 44, No. 11, SEPTEMBER 1972.
- 25.- PROSKE, O.; BLUMENTHAL, H.; ENSSLIN, F.; "ANALISIS DE-METALES, METODOS DE CONTROL INDUSTRIAL", TOMO I, ED.-AGUILAR, 1958.
- 26.- LAW, S.L.; GREEN, T.E.; "ANALYSIS OF LARGE SAMPLES OF LOW GRADE GOLD ORES BY METHYL ISOBUTYL KETONE EXTRAC-TION AND ATOMIC ABSORPTION", REPORT 7, BUREAU OF MI-NES HEAVY METALS PROGRAM, 1968.
- 27.- HUFFMAN, C.; MENSIK, G.D.; RILEY, L.B.; "DETERMINA-TION OF GOLD IN GEOLOGIC MATERIALS BY SOLVENT EXTRAC-TION AND ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY", GEOLOGICAL-SURVEY CIRCULAR 544, 1967.

- 28.- "METODOS QUIMICOS PARA EL ANALISIS DE MINERALES", COMISIÓ N DE FOMENTO MINERO, BOLETÍN No. 8, 3ª EDICIÓ N, - MEXICO, D.F., 1973.
- 29.- NUÑO, G.M.; "ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION ATOMICA", - 1o. Ed., INTERNACIONAL CIENTÍFICA, S.A., 1979.
- 30.- NEMOTRUK, A.A.; KARALOVA, Z.K.; "ANALYTICAL CHEMISTRY OF THE ELEMENTS, ANALYTICAL CHEMISTRY OF BORON", J. - WILEY & SONS, 1969.
- 31.- "U. S. PHARMACOPEIA, NATIONAL FORMULARY", SIXTEENTH EDI TION, UNITED STATES PHARMACOPEIAL CONVENTION, INC., - 1985.
- 32.- PYATNITSKII, I.V.; "ANALYTICAL CHEMISTRY OF THE ELE - MENTS, ANALYTICAL CHEMISTRY OF COBALT", J. WILEY & - SONS, 1969.
- 33.- "METODOS ANALITICOS", LABORATORIO PEÑALES, 1974.
- 34.- BUSEV, A.I.; "ANALYTICAL CHEMISTRY OF THE ELEMENTS, - ANALYTICAL CHEMISTRY OF MOLIBDENUM", J. WILEY & SONS, 1969.
- 35.- "METODOS ANALITICOS", ASARCO, PLANTA SAN LUIS, 1971.
- 36.- TIKHONOV, V.N.; "ANALYTICAL CHEMISTRY OF THE ELEMENTS ANALYTICAL CHEMISTRY OF ALUMINUM", J. WILEY & SONS, - 1973.

- 37.- "INSTRUCTION MANUAL SC-32 SULFUR SYSTEM", LECO CORPORATION, 1980.
- 38.- BUCK, R.P.; DURST, R.A.; MOODY, G.J.; "ION-SELECTIVE IN ANALYTICAL CHEMISTRY", VOL. 1, ED. HENRY FREISER, PLENUM PRESS, 1978.
- 39.- "NORMA OFICIAL DE METODO DE PRUEBA PARA LA DETERMINACION DE LA PUREZA DE LOS PRODUCTOS DE COBRE", SECRETARÍA DE INDUSTRIA Y COMERCIO, DIRECCIÓN GENERAL DE NORMAS, 1965.

