

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

FACULTAD DE INGENIERIA GEOLÓGICA, MINERO Y METALÚRGICA



***“VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS APLICACIÓN
A MÉTODOS GRAVIMÉTRICOS - DETERMINACION DE SÍLICE”***

INFORME DE SUFICIENCIA

PARA OPTAR POR EL TITULO PROFESIONAL DE:

INGENIERO METALURGISTA

PRESENTADO POR:

VALDERRAMA MIRANDA, ROSA VICTORIA

LIMA - PERU

2009

AGRADECIMIENTOS

Primero y antes que nada quiero dar gracias a Dios, por estar conmigo, por fortalecer mi camino e iluminar mi mente durante este periodo de estudio.

Agradecer a mis Padres Segundo y Salome, por ser mi apoyo incondicional a lo largo de mi vida, a mis hermanas Maria, Melisa, Mónica y a mis sobrinas Alexandra, Orsa, Ariadna y Victoria por darme la fortaleza necesaria para seguir adelante.

No puedo dejar de mencionar al hombre que llegó a alegrarme la vida y que ha sido mi pilar en esta última etapa. Tú abriste mi alma y dejaste salir lo mejor de mi, gracias Rafael.

Finalmente a mis amigos en especial a Jimmy, a mi profesora la Ing. Flor Suárez, que me ayudaron y asesoraron para la realización de esta Tesis.

ÍNDICE

ÍNDICE DE GRÁFICOS	6
ÍNDICE DE CUADROS Y TABLAS	8
INTRODUCCIÓN	10
CAPÍTULO I.....	13
LA VALIDACIÓN DE MÉTODOS	13
1.1 <i>El concepto de validación.....</i>	13
1.2 <i>Los requisitos analíticos.....</i>	16
1.3 <i>¿Cuándo es necesario validar los métodos de análisis?.....</i>	18
1.4 <i>Las normas básicas de la validación.....</i>	19
1.5 <i>¿Quién debe validar los métodos analíticos?.....</i>	20
1.6 <i>Grado de verificación para utilizar de forma rutinaria un método previamente validado</i>	21
1.7 <i>Desarrollo de métodos</i>	22
CAPÍTULO II.....	23
PROCESO DE VALIDACIÓN	23
2.1 <i>REALIZACIÓN DEL PROCESO</i>	23
2.1.1 <i>Teoría de Errores</i>	23
2.1.2 <i>Hipótesis Estadística</i>	24
2.1.3 <i>Nivel de Significación y P-Valor</i>	24
2.1.4 <i>Prueba de Normalidad</i>	25
2.1.5 <i>Calidad del Resultado</i>	25
2.1.6 <i>Evaluación de Datos</i>	26
2.1.7 <i>Linealidad.....</i>	27

2.1.8 Análisis de Varianza: Anova.....	28
Interpretación de Resultados:	29
2.2 PROGRAMA DE CONTROL DE CALIDAD	30
2.2.1 Certificación de la competencia del operador	30
2.2.2 Análisis de duplicados.....	30
2.2.3 Mantenimiento de Gráficos de control.....	30
CAPÍTULO III.....	33
USO DEL MICROONDAS - ANÁLISIS DE SÍLICE	33
3.1 ANÁLISIS GRAVIMÉTRICO	33
3.1.1 Generalidades.....	33
3.2 DIGESTIÓN DE LA SÍLICE.....	34
3.2.1 Resumen.....	34
3.2.2 Interferencias	34
3.3 EL HORNO MICROONDAS.....	35
3.3.1 Aspectos Generales.....	35
3.3.2 Vaso de reacción para digestión a presión moderada	39
3.3.3 Componentes del Microondas.....	39
3.3.4 Ventajas de la Digestión por Microondas.....	42
CAPÍTULO IV.....	43
DESCRIPCIÓN DE LA MARCHA ANALÍTICA.....	43
4.1 ALCANCE	43
4.2 REACTIVOS	43
4.3 MATERIALES Y EQUIPOS.....	43
4.4 PROCEDIMIENTO.....	44
4.5 EXPRESIÓN DE RESULTADOS	45
4.6 DIFERENCIAS ENTRE AMBOS MÉTODOS.....	46

CAPÍTULO V	47
DESCRIPCIÓN DE LA PRUEBA EXPERIMENTAL.....	47
5.1 REALIZACIÓN DE LAS PRUEBAS DE LABORATORIO.....	47
5.2 PRUEBAS LLEVADAS A CABO EN MICROONDAS.....	48
5.3 OBTENCIÓN DE PARÁMETROS DE DESEMPEÑO	51
5.3.1 Prueba de Consistencias de Datos	51
5.3.2. Pruebas de Hipótesis de Normalidad de Datos por Muestras.....	56
5.3.3 Pruebas de Homogeneidad de Varianzas.....	60
5.3.4 Evaluación de la veracidad	64
5.3.5 Evaluación de la Precisión del Método.....	66
5.3.6 Linealidad del Sistema de Medición.....	70
5.3.7 Análisis de Varianzas (Anova) del Sistema de Medición.....	73
5.3.8 Comparación de los Resultados del Parámetro de un Producto Obtenidos por Procesos Diferentes	76
5.4 PROGRAMA DE CONTROL DE LA CALIDAD.....	79
5.4.1 Mantenimiento de Gráficos de control.....	79
CAPÍTULO VI.....	83
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	83
6.1 CONCLUSIONES.....	83
6.2 RECOMENDACIONES	85
CAPÍTULO VII.....	86
BIBLIOGRAFÍA	86
<i>ANEXOS</i>	<i>87</i>
ANEXO 1.....	88
CERTIFICADO DE ANÁLISIS PARA EL CONTROL UTILIZADO EN EL PROCESO EXPERIMENTAL	88
ANEXO 2.....	90
TABLA T - DE STUDENT	90

ANEXO 3.....	90
INDICADORES PARA LAS ESTADÍSTICAS DE H Y K DE MANDEL A UN NIVEL DE SIGNIFICANCIA DEL 1% - CONSISTENCIA DE DATOS	91
ANEXO 4.....	92
INDICADORES PARA LAS ESTADÍSTICAS DE H Y K DE MANDEL A UN NIVEL DE SIGNIFICANCIA DEL 5% - CONSISTENCIA DE DATOS	92
ANEXO 5.....	93
VALORES CRÍTICOS PARA LA PRUEBA DE GRUBBS - CONSISTENCIA DE DATOS.....	93
ANEXO 6.....	94
CONSTANTES ESTADÍSTICAS UTILIZADAS PARA GRAFICAR LAS CARTAS DE CONTROL.....	94

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Figura 1

Pilares Fundamentales para conseguir la calidad en los análisis químicos.....14

Figura 2

Pilares Fundamentales para conseguir la calidad en los análisis físicos.....15

Figura 3

Elección, desarrollo y evaluación de métodos.....16

Figura 4

Subdivisión de métodos gravimétricos.....33

Figura 5

Distribución de la radiación:

- a) En Horno microondas multimodo,
- b) En Horno microondas monomodo de haz focalizado.....38

Figura 6

Transmisión de energía:

- a) Calefacción clásica,
- b) microondas.....38

Figura 7

Componentes de un Horno de microondas diseñado para la utilización de 40 vasos de reacción.....41

Figura 8

Representación gráfica del análisis de consistencia de datos h y k de Mandel..... 55

Figura 9	
Normalidad de la muestra 1.....	57
Figura 10	
Normalidad de la muestra 2.....	58
Figura 11	
Normalidad de la muestra 3.....	59
Figura 12	
Homogeneidad para la Prueba 1.....	62
Figura 13	
Homogeneidad para la Prueba 2.....	62
Figura 14	
Homogeneidad para la Prueba 3.....	63
Figura 15	
Análisis Gráfico del Modelo Lineal del Sistema de Medición.....	70
Figura 16	
Análisis Gráfico del Análisis Anova del Sistema de Medición.....	74
Figura 17	
Representación gráfica de las cartas de control R – X.....	79
Figura 18	
Representación gráfica de las cartas de control S – X.....	81

ÍNDICE DE CUADROS Y TABLAS

Cuadro 1

Concepto de validación según ISO 8402.....13

Cuadro 2

Parámetros de calidad de un método.....16

Tabla 1 - Velocidades de calentamiento.....36

Tabla 2 - Diferencias entre ambos Métodos.....46

Tabla 3 - Expresión de Resultados.....46

Tabla 4 - PRUEBA 1.....48

Tabla 5 - PRUEBA 2.....49

Tabla 6 - PRUEBA 3.....50

Tabla 7 - Consistencia de Datos.....51

Tabla 8 - Análisis de Grubbs para la Prueba 1.....52

Tabla 9 - Análisis de Grubbs para la Prueba 2.....52

Tabla 10 - Análisis de Grubbs para la Prueba 3.....53

Tabla 11 - Análisis de Cochran para la Prueba 1.....53

Tabla 12 - Análisis de Cochran para la Prueba 2.....54

Tabla 13 - Análisis de Cochran para la Prueba 3.....	54
Tabla 14 - Análisis de h y k de Mandel para todas las Pruebas.....	55
Tabla 15 - Prueba de normalidad 1.....	57
Tabla 16 - Prueba de normalidad 2.....	58
Tabla 17 - Prueba de normalidad 3.....	59
Tabla 18 - Prueba de Homogeneidad de varianzas.....	61
Tabla 19 - Análisis Repetidos sobre el valor certificado.....	65
Tabla 20 - Precisión prueba 1.....	67
Tabla 21 - Precisión prueba 2.....	67
Tabla 22 - Precisión prueba 3.....	68
Tabla 23 - Linealidad del Sistema de Medición.....	69
Tabla 24 – Resumen del Modelo.....	71
Tabla 25 - Análisis de Regresión.....	71
Tabla 26 – Coeficientes del Modelo.....	71
Tabla 27 - Análisis de varianzas del Sistema de Medición.....	72
Tabla 28 - Variación de los componentes del Sistema de Medición.....	73
Tabla 29 – Error Total del Sistema de Medición.....	73

Tabla 30 - Comparación de Resultados.....	75
Tabla 31 - Prueba F para varianzas de dos muestras.....	76
Tabla 32 - Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas iguales.....	76
Tabla 33 - Carta de Control R – X.....	78
Tabla 34 - Carta de Control S – X.....	80

INTRODUCCIÓN

La validación de métodos es un requisito importante en la práctica del análisis químico, sin embargo, al parecer carece de relevancia entre los químicos analíticos la conciencia sobre su importancia, sobre el porqué y cuándo efectuarla, así como de saber sobre qué acciones supone con exactitud, y sí bien la literatura especializada proporciona mucha información sobre la validación de métodos, especialmente con respecto a métodos específicos; no es menos cierto, que con mucha frecuencia dicha información se subutiliza.

Algunos analistas conciben la validación de métodos como algo que solo puede hacerse mediante la colaboración con otros laboratorios y, por lo tanto, no la llevan a cabo. Utilizando nuestras herramientas de validación de métodos podremos incrementar el entendimiento sobre lo que ello involucra, y la razón de su importancia, así como darles algunas ideas sobre como llevarla a cabo.

Por otro lado se tiene el uso de la radiación microondas, que hoy en día está siendo ampliamente utilizada en el campo de las comunicaciones y el calentamiento de los alimentos; a pesar de ello, nos son los únicos usos que tiene la energía microondas. En los últimos años, industrias como la cerámica, construcción y metalurgia han empezado a investigar el uso de esta tecnología para aplicarla en sus procesos encontrando grandes ventajas; lo que ha generado un gran auge en la implementación de hornos microondas a escala industrial tanto en Norteamérica y Europa, no obstante, el uso de esta tecnología en países como el nuestro, aún no se da por falta de conocimiento tanto en la industria como de los entes investigadores.

El calentamiento en un horno microondas depende, a diferencia de los hornos convencionales, de las características del material y no del medio, lo que permite que se les clasifique según absorban, dejen pasar o sean transparentes o reflejen la energía microonda.

Así, para el caso de los minerales, la tasa de calentamiento depende de su composición, estructura interna, cantidad de masa a calentar, potencia del horno y tiempo de exposición del material a la microondas.

El presente trabajo brindará una introducción simple a los procesos involucrados en la validación, suministrando algunas ideas básicas que permitan diseñar estrategias propias de validación, y todo ello, a partir del uso de la radiación de microondas que se presenta como método alternativo de uso en la digestión de muestras minerales, en lugar de los métodos convencionales de digestión por conducción de calor.

No debe dejar de mencionarse, que se utilizará como herramienta de soporte para este proceso de validación los siguientes programas Excel versión 2003 y Minitab versión 15.

Finalmente, el presente busca perfilarse como una herramienta para quien, en el desarrollo de sus labores, encuentre en estos procesos de validación, un elemento que le permita mejorar la calidad de su trabajo al comprobar la factibilidad de su uso.

CAPÍTULO I

LA VALIDACIÓN DE MÉTODOS

1.1 El concepto de validación

Validar un método de análisis consiste en verificar y documentar su validez, esto es, su adecuación a unos determinados requisitos previamente establecidos. De hecho, la definición que proporciona la norma ISO 8402 [ISO, 1994] ver **Cuadro 1**.

Cuadro 1: Concepto de validación según ISO.

Validación:

"confirmación mediante examen y provisión de evidencias objetivas que se cumplen los requisitos particulares para un uso específico determinado" ISO 8402

Debemos resaltar el hecho que se valida con respecto a un uso específico determinado de antemano. Esta noción amplia de lo que implica la validación equivale al concepto de adecuación a la finalidad o propósito perseguido *'fit-for-purpose'*. La validación sería pues el proceso de verificar que un método es adecuado para su finalidad, esto es, adecuado para resolver un problema analítico particular. Como sucede con muchas definiciones, es necesario desarrollarlas para extraer todo su contenido.

¿Por qué es necesario validar los métodos de análisis?

El análisis se considera hoy en día un proceso mediante el cual obtenemos información. Se realizan millones de análisis cada día en el mundo en los ámbitos más variados: Análisis de Productos Manufacturados, Análisis Medioambientales, Análisis Clínicos, Análisis forenses, Análisis químicos y físicos; requiriendo en todos ellos, tener confianza en los resultados obtenidos. De este modo, la validación de las metodologías analíticas, junto con otras actividades englobadas en la gran área del aseguramiento de la calidad, permiten conseguir calidad, otorgando la confianza necesaria a la vez que confieren un grado elevado de comparabilidad entre los resultados de los análisis químicos, lo cual, se puede apreciar en la **Figura 1**.

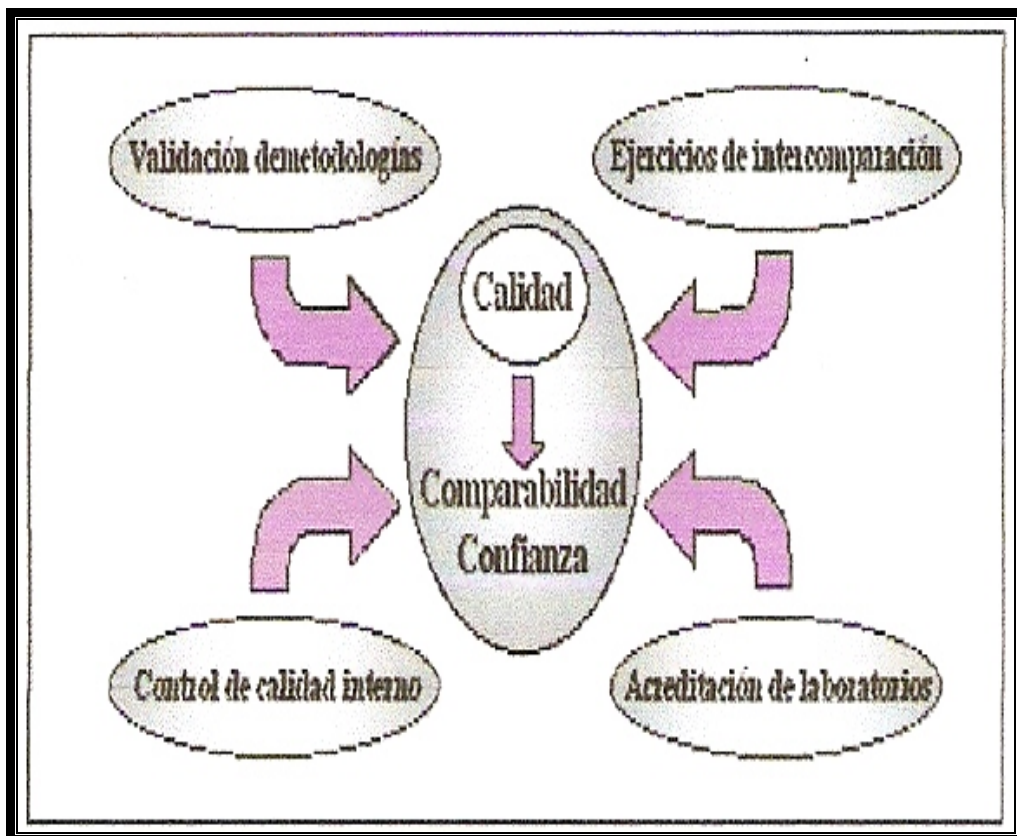


Figura 1.-Pilares Fundamentales para conseguir la calidad en los análisis químicos.

Si las medidas que se realizan son en el ámbito del Análisis de Magnitudes Físicas, la calibración de aparatos e instrumentos adquiere un papel determinante. Ver la **Figura 2**.

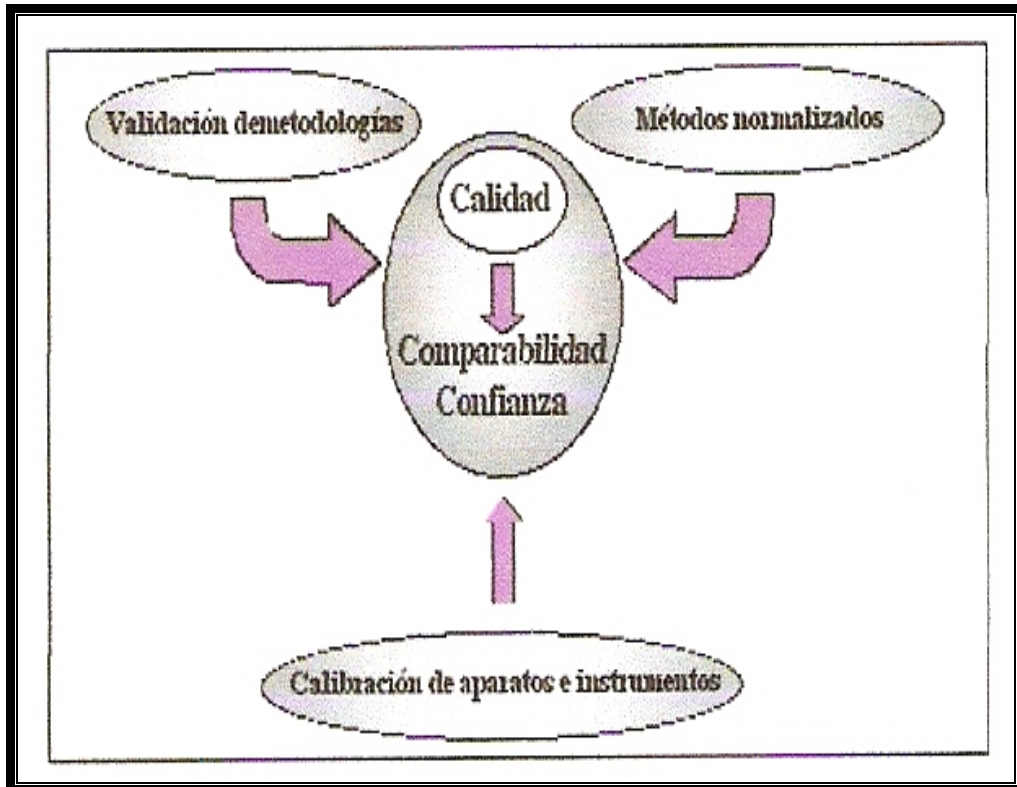


Figura 2.- Pilares Fundamentales para conseguir la calidad en los análisis físicos

Desde la vertiente económica, los costes asociados al proceso analítico suelen ser elevados y surgen costes adicionales ligados a las decisiones que se toman sobre la base de los resultados obtenidos. De esta forma, no se puede permitir el lujo, por ejemplo, de que nos devuelvan un lote de producto expedido en función de unos resultados analíticos que erróneamente expresaban se encontraban acordes a la normatividad vigente. Por ello, una correcta validación del método debería haber detectado la presencia de error en los resultados emitidos.

1.2 Los requisitos analíticos

Ante un problema analítico determinado, idealmente el laboratorio debería acordar con el usuario sobre los resultados de los requisitos analíticos que se precisan. Así, como muestra de ello, si el laboratorio de una empresa realiza el control de un parámetro de un producto, dado que la compañía está bajo las normas de la serie ISO 9000, existirá un nivel mínimo permitido, debiendo el responsable de la expedición, exigir que el resultado sea trazable y con un nivel de precisión suficientemente elevado para asegurar que el parámetro cumple con lo previsto en la norma. Del mismo modo, el responsable del laboratorio deberá saber utilizar un método analítico que tenga un límite de cuantificación por debajo del valor mínimo permitido, así como, que el responsable sabe la rapidez con la que debe dar el análisis y el coste que representa.

Por tanto, los requisitos analíticos para un uso determinado determinan los parámetros o criterios de calidad del método a utilizar para resolver el problema, ver el **Cuadro 2**.

Cuadro 2: Parámetros de calidad de un método

<i>Tipo matemático-estadístico</i>	<i>Tipo operatorio-económico</i>
Exactitud, Trazabilidad	Inversión
Mantenimiento	Precisión, Incertidumbre
Rapidez	Representatividad
Sensibilidad	Facilidad de uso
Selectividad	Simplicidad
Límites	Gastos directos
Robustez	Gastos indirectos

Estos criterios de calidad, llamados '*performance characteristics*' o '*figures of merit*' en inglés, pueden ser de tipo estadístico o de tipo operativo/económico. Entre los primeros figuran los parámetros fundamentales de exactitud (relacionado con la trazabilidad) y precisión (relacionado con la incertidumbre) y los secundarios de selectividad, sensibilidad, límites de identificación y cuantificación o robustez. La representatividad es, a su vez, un parámetro de calidad importante que está ligado fundamentalmente a la toma de muestras. Entre los criterios de tipo operativo/económico se encuentran la facilidad de comprensión del método y manejo de la instrumentación, la rapidez del análisis, su coste, la inversión, el mantenimiento, etc.

En realidad, muchas veces no está bien definido quién es el usuario de los resultados analíticos. El usuario puede ser un cliente externo, personal de la misma empresa que requiere resultados, la Administración que se guía por la legislación vigente, una cierta normativa de cumplimiento voluntario o algún otro ente no definido. En otras ocasiones, el usuario no está capacitado para definir los requisitos analíticos. Sabe que quiere el resultado lo más rápidamente posible y a bajo coste pero difícilmente puede definir un cierto nivel de precisión o trazabilidad. El responsable del laboratorio, en numerosas ocasiones debe suplir al usuario en estas funciones a la vez que debe realizar cierta labor pedagógica para asignar el valor que tienen sus resultados.

El presente trabajo proporciona el siguiente esquema básico, ver **Figura 3**, que relaciona los requisitos analíticos con los parámetros de calidad que debe poseer el método seleccionado para la resolución del problema planteado.

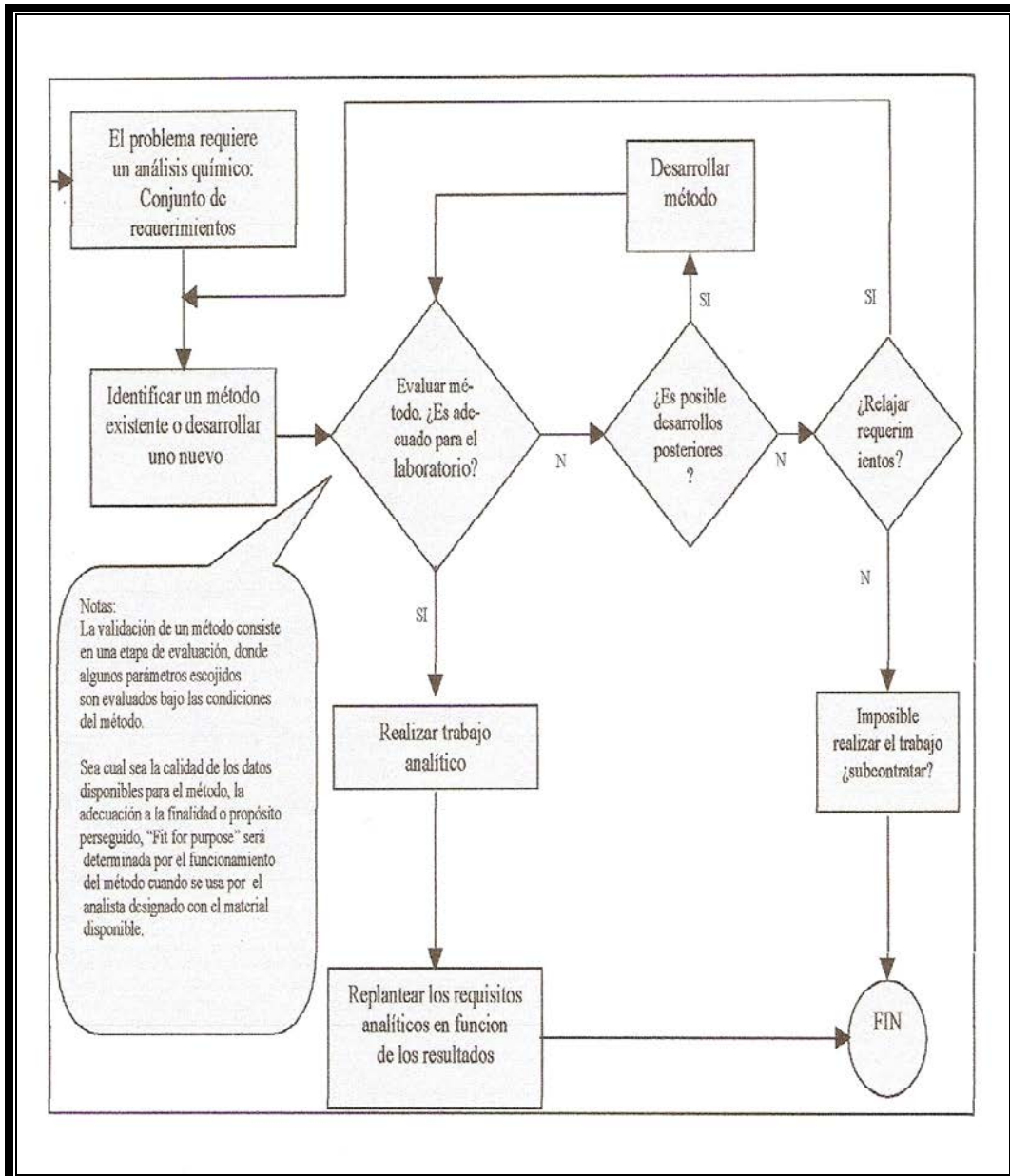


Figura 3.- Elección, desarrollo y evaluación de métodos

1.3 ¿Cuándo es necesario validar los métodos de análisis?

Muchos analistas consideran que un método estándar o de referencia, que ha sido validado por algún organismo que posee una cierta reputación puede aplicarse directamente en su laboratorio. La validación del método ya realizada se considera, erróneamente, una garantía suficiente para

obtener resultados de calidad, y la razón es fácil de entender, dado que existe cierto paralelismo entre el laboratorio de análisis y la cocina, vamos a utilizar la semejanza entre un procedimiento analítico ya validado y una receta descrita en un buen libro de cocina.

Existen muy buenas recetas que han sido previamente probadas y que se describen con todo lujo de detalles. ¿Basta ello para obtener un buen plato en nuestra cocina? Todos sabemos que no. Ocurre lo mismo con los métodos previamente validados. Sin duda, con ellos podemos alcanzar buenos resultados pero hace falta demostrar que funcionan en nuestro ámbito de trabajo. Por tanto, un método siempre debe validarse cuando es necesario verificar que sus parámetros de calidad se adecuan al problema analítico particular que debemos resolver en su laboratorio. Por ejemplo, debe validarse:

- Un nuevo método desarrollado para una aplicación específica.
- Un método establecido que se utiliza en un laboratorio diferente, con instrumentación y/o analistas distintos.
- Un método establecido que se ha adaptado a un nuevo problema.
- Un método en el que el control de calidad interno indica cambios con el tiempo.
- Para demostrar la equivalencia entre dos métodos; por ejemplo, un método nuevo y el normalizado.

1.4 Las normas básicas de la validación

Hay tres normas básicas que deben cumplirse cuando se ha de validar un método en un laboratorio:

1. Debe validarse el procedimiento completo. A menudo se tiene la tendencia a considerar la etapa de medida instrumental como la más importante. En realidad, debido al avance de la instrumentación analítica, esta etapa es la que suele introducir menos error. Por el contrario las etapas previas, que requieren frecuentemente una

intervención humana más elevada, son susceptibles de incorporar mayor sesgo y/o componentes de la incertidumbre mayores.

2. Debe validarse todo el intervalo de concentraciones. Todo analista experimentado conoce, por ejemplo, que la precisión del método varía con la concentración del analito. No es lo mismo analizar un componente que se encuentra a niveles traza o subtraza que a niveles de componente mayoritario o minoritario.
3. Debe validarse teniendo en cuenta la variedad de matrices. Parece evidente que un laboratorio que domina la determinación de cloruros en agua de consumo puede cometer errores al analizar aguas residuales. Este ejemplo sencillo ilustra sobre la importancia de considerar durante la validación las distintas matrices que encontraremos en las muestras de rutina.

1.5 ¿Quién debe validar los métodos analíticos?

La validación constituye la última etapa del desarrollo de un nuevo método analítico. Si el método se presenta como novedad científica, es decir, cuando normalmente se publica en una revista de resultados de investigación, no suele ir acompañado de esta última etapa o ésta es muy sucinta. Si el método se desarrolla por una empresa para su uso interno, debe llevarse a cabo un cierto grado de validación para asegurar que funciona correctamente. Sin embargo, cuando alguna organización (como por ejemplo, ASTM,..) desea adoptar un método como método de referencia, y va a ser utilizado por un cierto número de laboratorios, se requiere un proceso de validación completo. La organización debe asegurar la calidad del método llevando a cabo una serie de ensayos dentro del laboratorio y entre distintos laboratorios.

Sin embargo, desde la óptica del usuario, es importante remarcar que el laboratorio que desea utilizar para el análisis de rutina un método analítico previamente validado es el responsable de asegurar que dicho método es

válido para el uso propuesto en las condiciones de análisis rutinario. Por tanto, se precisa una cierta verificación del método en las condiciones en las que va a utilizarse. Ahora bien, como se describe a continuación, el grado de verificación puede ser muy distinto según la situación en la que nos encontremos.

1.6 Grado de verificación para utilizar de forma rutinaria un método previamente validado

La validación interna de un método es el proceso de verificar, dentro de un laboratorio, que un método previamente validado en otro ámbito conduce a resultados fiables. Existen distintas posibilidades.

Los ensayos de adecuación se aplican cuando se quiere transferir un método desde un laboratorio (donde se ha validado de forma completa) a otro que quiere adoptarlo como método de rutina. En estos ensayos, relativamente sencillos, dado que previamente se ha validado la ausencia de sesgo, 'bias', en el método de análisis, debe verificarse solamente que no se introduce sesgo por parte del laboratorio. Así mismo el laboratorio debe estimar sus propios valores de precisión (repetibilidad, precisión intermedia) para poder asignar la incertidumbre correspondiente al resultado. En caso de realizar determinaciones que se encuentran cerca del límite de detección, dado que éste depende, entre otros factores, también de la instrumentación y de la pericia del analista, el laboratorio debe verificar también este parámetro.

Otros ensayos de verificación se realizan rutinariamente para comprobar que todo el procedimiento analítico funciona correctamente antes de empezar una nueva serie de determinaciones. Comprobar la sensibilidad del método (pendiente de la recta de calibrado), o la selectividad en algunos ensayos cromatográficos, son algunos ejemplos de estos ensayos que normalmente se especifican en los procedimientos normalizados de trabajo.

También existe la validación retrospectiva que permite calcular la precisión a lo largo de un período de tiempo prolongado o las acciones que forman parte del control de calidad interno [IUPAC, 1995].

1.7 Desarrollo de métodos

El desarrollo de métodos puede tomar muchas formas. En un extremo, puede implicar la adaptación de un método existente mediante la realización de cambios menores de manera que sea adecuado para una nueva aplicación. Por ejemplo, un método requerido para determinar la presencia de tolueno en el agua podría ser adaptado a partir de un método establecido para determinar la presencia de benceno en el agua. La matriz es la misma, y los dos analitos tienen propiedades similares, siendo probable que los mismos principios de aislamiento, identificación y cuantificación que se aplican al benceno también se puedan aplicar al tolueno. Si, por otro lado, se requiere determinar la presencia de benceno en el suelo, es posible que la adaptación del método para benceno en el agua no sea la mejor opción. Un mejor punto de partida puede ser la adaptación de algún otro método para determinar la presencia de elementos orgánicos en el suelo.

En el otro extremo, el químico analítico puede empezar con algunos bosquejos de ideas y aplicar sus conocimientos y experiencia para diseñar un método adecuado. Esto puede implicar una innovación significativa basada en una explotación novedosa de propiedades conocidas del analito o mensurando. Esto claramente implica mucho más trabajo e, inicialmente, por lo menos un grado de duda sobre si el método final será exitoso. No es poco frecuente que el desarrollo de métodos implique trabajar sobre una serie de ideas diferentes simultáneamente para finalmente elegir la que se presente como la mejor.

CAPÍTULO II

PROCESO DE VALIDACIÓN

2.1 REALIZACIÓN DEL PROCESO

Para la realización de un proceso de validación es necesario el conocimiento de los siguientes parámetros:

2.1.1 Teoría de Errores

Se define error como “la diferencia entre un resultado de medición (Y) menos un valor verdadero del mensurando (VV).

$$E = Y - VV$$

$$\%ER = (E/VV)*100$$

$$E = EA + ES$$

Error Aleatorio: Resultado de una medición (Y) menos la media que resultaría de un número infinito de mediciones (\bar{q}_∞) del mismo mensurando, efectuadas bajo condiciones de repetibilidad. Surge como resultado de las variaciones en los factores que influyen en el valor del mensurando, pero que generalmente se encuentran fuera de control de la persona que realiza la medición.

Error Sistemático: Media (\bar{q}_∞) que resultaría de un número infinito de mediciones del mismo mensurando efectuadas bajo condiciones de repetibilidad, menos un valor verdadero del mensurando (VV).

Es definido como un componente del error, el cual, en el desarrollo de un número de mediciones del mismo mensurando, permanece constante o varía en forma predecible.

Se diferencia del error aleatorio, en que no puede ser reducido realizando mediciones múltiples, sin embargo, puede ser corregido si es detectado.

2.1.2 Hipótesis Estadística

Es la suposición sobre la forma de una o más distribuciones o sobre el valor de uno o más parámetros de esas distribuciones.

En estadística hay dos tipos de Hipótesis:

- Hipótesis Nula (H_0)
Es la hipótesis que se somete a contraste al aplicar una prueba estadística. No debería ser rechazada sin una buena razón
- Hipótesis Alternativa (H_a)
Es la negación de la hipótesis nula. No debería ser aceptada sin una gran evidencia a favor.

2.1.3 Nivel de Significación y P-Valor

Nivel de Significación (“ α ” o “ p ”): Es la probabilidad de cometer el error tipo I.

- Número pequeño preelegido, al diseñar el experimento.
- En la práctica se acostumbra a utilizar niveles de significación de 0,05; 0,01.

P-Valor: Llamado nivel de significación empírico, dicho valor representa la probabilidad de equivocarnos si rechazamos la H_0

- Es conocido tras realizar el experimento.

Si $P - \text{valor} > \alpha$ entonces aceptamos H_0

Si $P - \text{valor} \leq \alpha$ entonces rechazamos H_0

2.1.4 Prueba de Normalidad

Para verificar si los datos con los que se está trabajando provienen de una distribución normal se somete a una Prueba de Hipótesis de Normalidad:

Test de Bondad del Ajuste de Anderson-Darling.

H₀ = Los datos siguen una distribución normal

H_a = Los datos no siguen una distribución normal

Nivel de significación $\alpha = 0,05$

Criterio de Aceptación:

P-value > 0,05 : Aceptar la H₀

P-value ≤ 0,05 : Rechazar la H₀

2.1.5 Calidad del Resultado

Los principales indicadores de la calidad de resultado son:

- La veracidad
- La precisión

Exactitud = Veracidad + Precisión

Veracidad: Grado de concordancia existente entre el valor medio obtenido de una gran serie de resultados y un valor aceptado como referencia.

La veracidad de un conjunto de datos (resultados) obtenidos de la ejecución de un método de ensayo se puede determinar mediante:

- Uso de materiales de referencia.
- Adición estándar.
- Aplicación de la determinación analítica por un método de ensayo de mayor precisión.

Precisión: Grado de coincidencia existente entre los resultados independientes de un ensayo, obtenidos en condiciones estipuladas.

La precisión depende únicamente de la distribución de los errores aleatorios y no está relacionada con el valor verdadero.

La precisión se determina a través del tratamiento estadístico de un conjunto de datos dado.

Se podrá determinar la precisión de un método de ensayo mediante la comparación estadística de las dispersiones entre series de datos obtenidos en el mismo laboratorio con el método a validar.

Las series de datos pueden provenir de análisis de duplicados, análisis múltiples o adiciones conocidas.

Las condiciones en las que se realicen los ensayos deben quedar claramente establecidas, indicando si son condiciones de repetibilidad o reproducibilidad, y en qué varían durante los ensayos.

Este parámetro deberá evaluarse en el rango de trabajo definido en el método de ensayo.

2.1.6 Evaluación de Datos

Consistencia de Datos: La determinación de valores y/o toma de decisiones sobre un proceso (calibración, medición, producción, etc.) se realiza en base al análisis de las mediciones de un instrumento o un sistema de medición, pero estos valores se pueden ver afectados por valores atípicos o fuera de rango que sesgarían la medición. Así que es indispensable la evaluación de valores atípicos o fuera de rango para determinar qué información se evaluará para la determinación que se utilizará en la toma de decisiones.

Existen diferentes técnicas estadísticas para la evaluación de la consistencia de datos, las más conocidas son: Mandel, Cochran y Grubbs. Estas técnicas prueban si el dato evaluado es consistente con el promedio de las mediciones y/o con la dispersión de las mismas. La evaluación de los datos consiste en evaluar un estadístico conocido de

acuerdo a la prueba a ser realizada y compararlo con un valor límite o de corte. Si el valor de prueba es menor que el valor límite o de corte se considera un dato válido, y si el valor de prueba es mayor que el valor límite o de corte se considera como valor atípico o fuera de rango.

Consistencia de Datos → *h y k de Mandel.*

Valores Atípicos → *Prueba de Cochran, Prueba de Grubbs.*

2.1.7 Linealidad

Define la capacidad del método para obtener resultados de ensayos proporcionales a la concentración del analito.

El concepto de linealidad es ampliamente utilizado en la instrumentación analítica e industrial, sin embargo su definición suele ser confusa y su determinación puede llegar a ser compleja.

La regresión lineal es uno de los procedimientos estadísticos más útiles y provechosos disponibles para el analista. Siendo también muy utilizadas regresiones de orden mayor y otras regresiones no lineales, así como regresiones múltiples.

En este escenario el cálculo de curvas de ajuste mediante el método de mínimos cuadrados se hace imprescindible.

La diferencia en los errores de sesgo ("bias") sobre el intervalo de operación (medición) esperado del sistema de medición. En otros términos, la linealidad expresa la correlación de errores de sesgo (sistemáticos) múltiples e independientes sobre el intervalo de operación. Esto significa que no se puede suponer un sesgo constante a lo largo del intervalo de medición.

Posibles causas de no-linealidad incluye:

- El sistema de medición necesita calibración,
- Reducir el intervalo de calibración;
- Mal mantenimiento del sistema de medición;
- Problemas con el patrón;
- Temperatura;

- Humedad;
- Limpieza;
- Mal diseño del sistema de medición.

2.1.8 Análisis de Varianza: Anova

El ANOVA (análisis de la varianza = Analysis of variance) puede utilizarse para comparar entre sí, las medias de los resultados derivados por diversos laboratorios, analistas, métodos de análisis, etc. Sabemos que el análisis de la varianza (ANOVA) es una potente herramienta estadística, de gran provecho tanto en la industria, para el control de procesos, como en el laboratorio de análisis, para el control de métodos analíticos. Los ejemplos de uso son múltiples, pudiéndose agrupar, según el objetivo que persiguen, en dos principalmente: la comparación de múltiples columnas de datos y la estimación de los componentes de variación de un proceso.

Para utilizar el ANOVA de forma satisfactoria deben cumplirse tres tipos de hipótesis, aunque se aceptan ligeras desviaciones de las condiciones ideales:

- Cada conjunto de datos debe ser independiente del resto.
- Los resultados obtenidos para cada conjunto deben seguir una distribución normal.
- Las varianzas de cada conjunto de datos no deben diferir de forma significativa.

El ANOVA tradicional parte de descomponer la variación total de la muestra, en dos componentes:

VARIACIÓN	=	VARIACIÓN	+	VARIACIÓN
TOTAL		ENTRE		INTRA

Esta igualdad básica nos indica que la variación total es igual a la suma de la variación o dispersión entre los grupos, más la variación o dispersión dentro de cada grupo. Los grupos están definidos por los niveles de factor.

El propósito de este análisis es el de analizar la variación intra grupos la cual se desea sea mínima, y que la variación entre grupos sea máxima.

Interpretación de Resultados:

La Repetibilidad y Reproducibilidad, se puede analizar por el método de ANOVA (análisis de varianza) el que cuantifica de diferente forma la variabilidad del sistema de medición, su implementación depende del tipo de actividad que se lleve a cabo en el laboratorio.

Para considerar aceptable nuestro sistema de medición el índice de repetibilidad y reproducibilidad total debe ser como se presenta a continuación:

<10% Aceptable

10-30%. Puede ser aceptable, dependiendo qué tan crítico es el grado de la medición.

>30%. ¡Inaceptable!

1. El porcentaje de error **R&R** no debe exceder del 10%. si el sistema de medición se usa para liberar producto terminado la referencia es la tolerancia del cliente; si el sistema de medición se usa para control del proceso, la referencia es la variación total del proceso.
2. El número de categorías debe ser de al menos **4** indicando que el sistema de medición distingue las partes que son diferentes.

2.2 PROGRAMA DE CONTROL DE CALIDAD

Un Programa Consistente de Control de Calidad comprende los siguientes aspectos:

2.2.1 Certificación de la competencia del operador

Es conveniente que el laboratorio cuente con un procedimiento que defina las actividades a efectuar para declarar, certificar o autorizar que un analista es competente para la ejecución de un determinado ensayo. Para ello debería tener en cuenta lo siguiente:

- Exactitud
- Precisión
- Diferentes muestras del producto
- Diferentes niveles de concentración

2.2.2 Análisis de duplicados

Cuando la mayoría de muestras poseen niveles medibles del constituyente a determinar, el análisis de las muestras por duplicado es efectivo para evaluar la precisión.

Es recomendable efectuar el análisis de duplicados y de adiciones conocidas en matrices representativas de las muestras que se analizan en el laboratorio.

2.2.3 Mantenimiento de Gráficos de control

Básicamente una carta de control es una representación gráfica de los resultados obtenidos de un material de control introducido en el análisis de rutina con una frecuencia preestablecida, para evidenciar

deficiencias en el proceso analítico e incorporar las acciones correctivas pertinentes tan pronto como sea posible.

Se puede utilizar como muestra de control los siguientes materiales:

- Material de Referencia (Certificado); material natural o sintético cuyo contenido es determinado a través de estrictos procesos de validación (estudios colaborativos).
- Solución estándar; solución de un patrón de pureza conocida en un disolvente adecuado, también de pureza conocida. El patrón debe pesarse con una precisión de al menos 0.1%.
- Blanco reactivo; material libre de los componentes que se quieren determinar y que se somete al mismo proceso que las muestras de rutina.

Seleccionar los gráficos de control que se consideren necesarios para el control completo del proceso analítico y determinar el periodo de control.

Se recomienda que para la construcción de los gráficos de control se emplee 25 datos aproximadamente obtenidos en un periodo de tiempo razonable.

Cartas de control de precisión:

La variabilidad del proceso puede monitorearse con una carta de control para la desviación estándar, o llamada carta S, o bien con una carta de control para el rango, llamada carta R. La carta R se usa con mayor frecuencia.

- **Carta R (rango):** La variabilidad del proceso puede monitorearse graficando los valores del rango muestral R en una carta de control.

Se consideran algunos criterios para definir estados fuera de control de este tipo de gráficos:

- Un punto por encima de la línea de control.
 - Siete puntos consecutivos mostrando una tendencia positiva o negativa.
 - Siete puntos consecutivos por encima de la línea de R.
 - Cuando se observen ciclos.
-
- **Carta S (desviación estándar):** Aun cuando es muy común la utilización de las cartas X y R, en ocasiones es deseable estimar la desviación estándar del proceso directamente en vez de indirectamente mediante el uso del rango R. Esto lleva a las cartas de control X y S, donde S es la desviación estándar muestral. En general, las cartas X y S son preferibles a sus contrapartes más familiares, las cartas X y R, cuando el tamaño de la muestra n es moderadamente grande.

CAPÍTULO III

USO DEL MICROONDAS - ANÁLISIS DE SÍLICE

3.1 ANÁLISIS GRAVIMÉTRICO

3.1.1 Generalidades

El término gravimétrico significa medición de peso, pero el significado en análisis químico cuantitativo es un poco más restringido.

Una determinación gravimétrica implica la separación del componente deseado en una forma cuya composición en porcentaje se conoce y que puede ser pesada con exactitud.

Los métodos gravimétricos pueden subdividirse a su vez en métodos de precipitación, métodos de electrogravimetría, y métodos de volatilización, según la manera en que se separa el componente deseado en una forma ponderable antes de su medición.

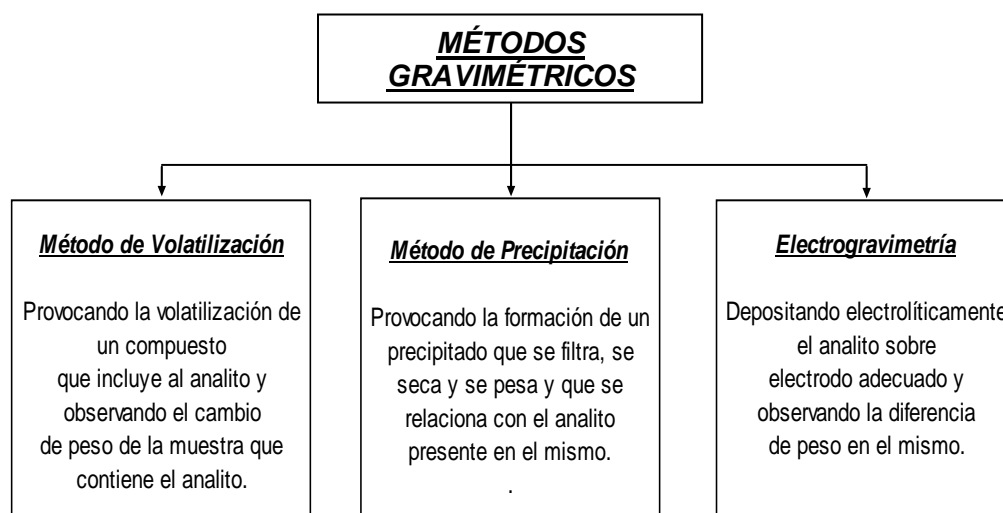
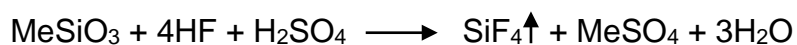


Figura 4.- Subdivisión de métodos gravimétricos

3.2 DIGESTIÓN DE LA SÍLICE

3.2.1 Resumen

La sílice es resistente al ataque químico, excepto al ácido fluorhídrico, los concentrados de minerales son descompuestos con ácido clorhídrico, ácido nítrico y ácido perclórico (en nuestro caso solo con los dos primeros) y la solución es evaporada (vapores de ácido perclórico) para deshidratar la sílice, y de este modo, la sílice es deshidratada con ácido clorhídrico (HCl); después la sílice y el material ácido insoluble son separados por filtración. Así, el residuo resultante es tratado con ácido fluorhídrico y ácido sulfúrico y la solución es evaporada a sequedad para volatilizar el silicio como tetrafluoruro de silicio y remover el ácido sulfúrico. Como en la reacción que se muestra a continuación:



Luego, el residuo resultante no volátil conteniendo las impurezas atrapadas es quemado y pesado.

En consecuencia, por diferencia de pesos se obtendrá el contenido de sílice en la muestra.

3.2.2 Interferencias

Dependiendo del ácido usado para la deshidratación del ácido polimerizado de sílice, varios elementos contaminan el precipitado de sílice porque ellos forman compuestos insolubles durante el proceso de deshidratación o porque ellos son atrapados por el precipitado. El error positivo de la mayoría de componentes que contaminan el precipitado de sílice es evitado tratando el residuo impuro de sílice, obtenido después de la ignición y la conversión de la sílice y las

impurezas a óxidos anhidros, con HCl y ácido sulfúrico. La Sílice es volatilizada como tetrafluoruro y las impurezas que interfieren son convertidas en sulfatos y son subsecuentemente convertidos a óxidos nuevamente durante la ignición del residuo no volátil. La presencia de ácido sulfúrico durante la volatilización de sílice elimina el error positivo y otras impurezas.

3.3 EL HORNO MICROONDAS

3.3.1 Aspectos Generales

La región de microondas del espectro electromagnético está asociada a longitudes de onda desde 1cm hasta 1m. Las longitudes de onda entre 1 y 25cm se usan en las transmisiones de RADAR y las restantes para telecomunicaciones. Para las aplicaciones comerciales y para la química la frecuencia está regulada en 2450 MHz en Europa ($\lambda = 12,2\text{cm}$). La energía transmitida es de 0,13 cal/mol, muy pequeña para producir rotaciones o transiciones rotacionales en las moléculas, esto diferencia a esta técnica de la espectroscopia rotacional de microondas.

Con la radiación de microondas la transferencia de energía no se produce por convección o conducción como en la calefacción convencional, sino por pérdidas dieléctricas. La propensión de una muestra a calentarse mediante microondas depende de sus propiedades dieléctricas, el factor de pérdida dieléctrica (ϵ'') y la constante dieléctrica (ϵ'). Su cociente ($\epsilon''/\epsilon' = \tan\delta$) es el denominado factor de disipación; valores grandes de este parámetro indican una buena susceptibilidad a la energía de microondas. Como guía general, compuestos con alta constante dieléctrica tienden a calentarse rápidamente, mientras que las sustancias poco polares o compuestos que no poseen momento dipolar y compuestos

cristalinos altamente ordenados absorben pobremente la radiación de microondas (ver Tabla 1).

Tabla 1
Velocidades de calentamiento

Disolvente	Temperatura después de 1 min. (°C)		Temperatura de ebullición (°C)
	Baño de aceite	Microondas	
Agua	39	81	100
Metanol	58	65	65
Etanol	66	78	78
Ácido acético	55	110	119
Acetato de etilo	65	73	77
Diclorometano	43	41	43
Cloroformo	58	49	61
Tetraclorometano	38	28	77
Acetona	53	56	56
Dimetilformamida	43	131	153

	Velocidad de calentamiento de sólidos	
	* t	t/°C
Fe	7	768
Zn	3	581
ZnO	5	326
ZnS	5	67
CuO	6	1012
Cu ₂ O	6	89
MnO	6	113
MnO ₂	6	1287
Fe ₂ O ₃ (Hematita)	7	182
Fe ₃ O ₄ (Magnetita)	2,75	1258

* Tiempo de irradiación (min)

*Fuente: De la Hoz Ayuso Antonio, Días Ortiz Ángel, Langa de la Puente Antonio, Moreno Moreno Andrés (1999). *Técnicas no Convencionales en Química. Investigación Química. Página 8.*

Todos los dispositivos de microondas tienen dos componentes principales: Un **generador** de microondas y un **aplicador**. El ánodo tiene un número par de cavidades (normalmente ocho), cada una de las cuales se comporta como un circuito regulado. Cada cavidad actúa como un oscilador eléctrico que resuena a una determinada frecuencia específica. La energía de los electrones se convierte en energía de radiofrecuencia en dichas cavidades.

Este proceso de conversión de la energía de los electrones es análogo a la generación de sonido al soplar sobre la boca de una botella. La eficacia del magnetrón es del orden del 60 %.

El **aplicador** tiene la finalidad de asegurar la transferencia de la energía electromagnética al material de la muestra. Su diseño depende de la naturaleza, forma y dimensiones del material a tratar. Para materiales de gran volumen, el aplicador es una cavidad de dimensiones grandes comparadas con las del material y la longitud de onda. La forma del campo eléctrico formado por las ondas estáticas dentro de la cavidad puede ser muy compleja. Algunas áreas pueden recibir una gran cantidad de energía y otras casi ninguna. Para asegurar una distribución homogénea, a menudo se usa un sistema de agitación para mover la zona de máxima potencia por toda la cavidad. Haya muestra o no, las microondas se reflejan en las paredes produciendo una forma compleja de ondas estáticas. Se debe asegurar una reproducibilidad de las ondas al colocar la muestra que si es pequeña puede ocupar zonas de muy diferente densidad de campo.

La potencia de microondas que sale del magnetrón es constante y el horno se controla conectando y desconectando cíclicamente el magnetrón. Cuando el material absorbe mal la energía de microondas y se dispone de poca muestra el horno **multimodo** no es el más adecuado. En este caso debe utilizarse una cavidad **monomodo**, ajustada a las características del material. En un horno monomodo la radiación se enfoca hacia la muestra a través de una guía de ondas, aprovechándose de este modo más eficazmente la radiación. Se tiene además un control más preciso de la potencia. Un horno monomodo permite colocar la muestra frente a un campo mucho mayor que el que se obtiene en un horno multimodo. Los reactores monomodo de haz focalizado pueden ser modificados para medir y controlar la temperatura de la reacción.

La energía de microondas se deposita directamente sobre la muestra calentada, por lo tanto el interior del objeto puede calentarse sin mediación de calefacción conductiva y generalmente las temperaturas en el interior del objeto suele ser superior a la de la superficie ver (**Figura 5**). Por esto la calefacción con microondas

es una calefacción volumétrica ya que se calienta el volumen del material y no la superficie. De ahí que sea ventajoso emplear recipientes cilíndricos que tienen baja relación superficie/volumen, en vez de recipientes esféricos en los cuales esta relación es grande. Estos últimos son más adecuados para la calefacción clásica (ver **Figura 6**).

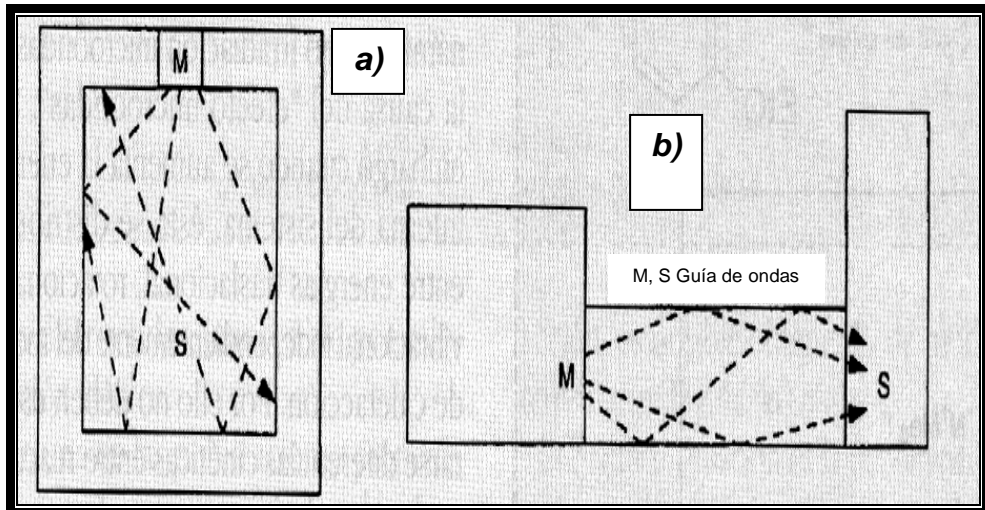
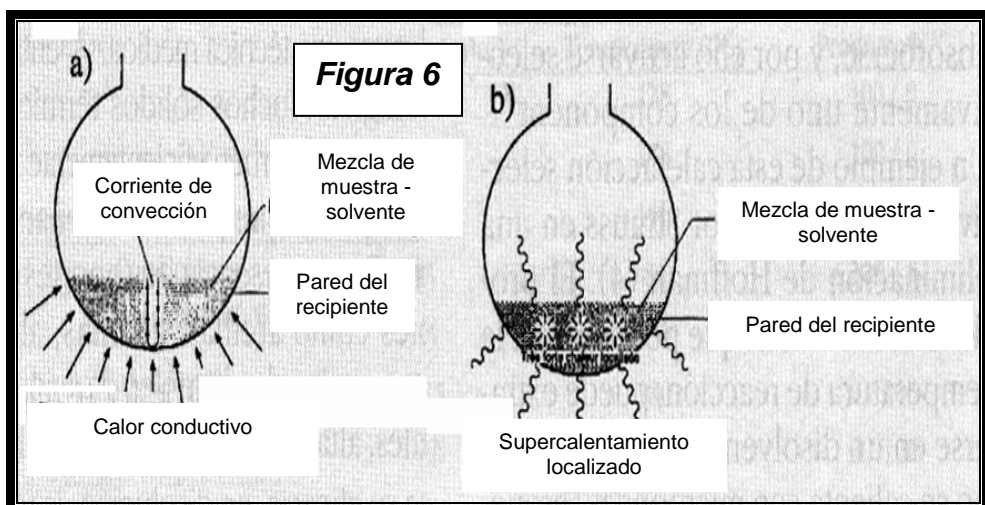


Figura 5.-Distribución de la radiación:

a) En Horno microondas multimodo, b) En Horno microondas monomodo de haz focalizado



Transmisión de la energía: a) Calefacción clásica. b) Microondas

Figura 6.-Transmisión de energía:

a) Calefacción clásica, b) microondas

3.3.2 Vaso de reacción para digestión a presión moderada

Los vasos para digestión con microondas se fabrican con materiales de baja pérdida, que son transparentes al microondas. Estos materiales también deben ser termoestables y resistentes al ataque químico de los diversos ácidos empleados. El teflón es un material casi idóneo para muchos de los ácidos más utilizados. Es transparente al microondas, tiene punto de fusión cercano a 300°C y no lo ataca ninguno de los ácidos comunes. Sin embargo, los ácidos sulfúrico y fosfórico poseen puntos de ebullición superiores al de fusión del teflón, lo que significa que debe tenerse cuidado para controlar la temperatura durante la digestión de estos ácidos. Para estos casos se suelen utilizar los vasos de reacción de vidrio de cuarzo o borosilicato, en lugar de los recipientes de teflón. Pero su desventaja es que los ataca el ácido fluorhídrico, reactivo muy utilizado para descomponer silicatos y aleaciones refractarias.

3.3.3 Componentes del Microondas

Los principales componentes de un horno microondas son los siguientes:

- **Magnetron:** Genera las microondas necesarias para calentar las muestras.
- **Cavidad:** caja metálica donde se colocan los recipientes de teflón y disgregan las muestras.
- **Agitador:** asegura una distribución homogénea, y asegura mover la zona de máxima potencia por toda la cavidad.
- **Extractor:** sistema que ayuda a dirigir los gases de disgregación, evitando así la corrosión de la cavidad y componentes internos del horno.

- Carrusel o tornamesa: lugar donde se coloca la gradilla de tubos (recipientes) de teflón.
- Control Ciclo de Trabajo (tablero digital): permite programar el ciclo de trabajo de las muestras.
- Ventilador: refrigera el circuito interior del microondas. se encarga de forzar la circulación de aire a través de las aletas metálicas que tiene el tubo magnetrón para mantenerlo frío.
- Sensor: permite el monitoreo de la temperatura de cada uno de los tubos de teflón.

(Ver Figuras 7a, 7b, 7c).

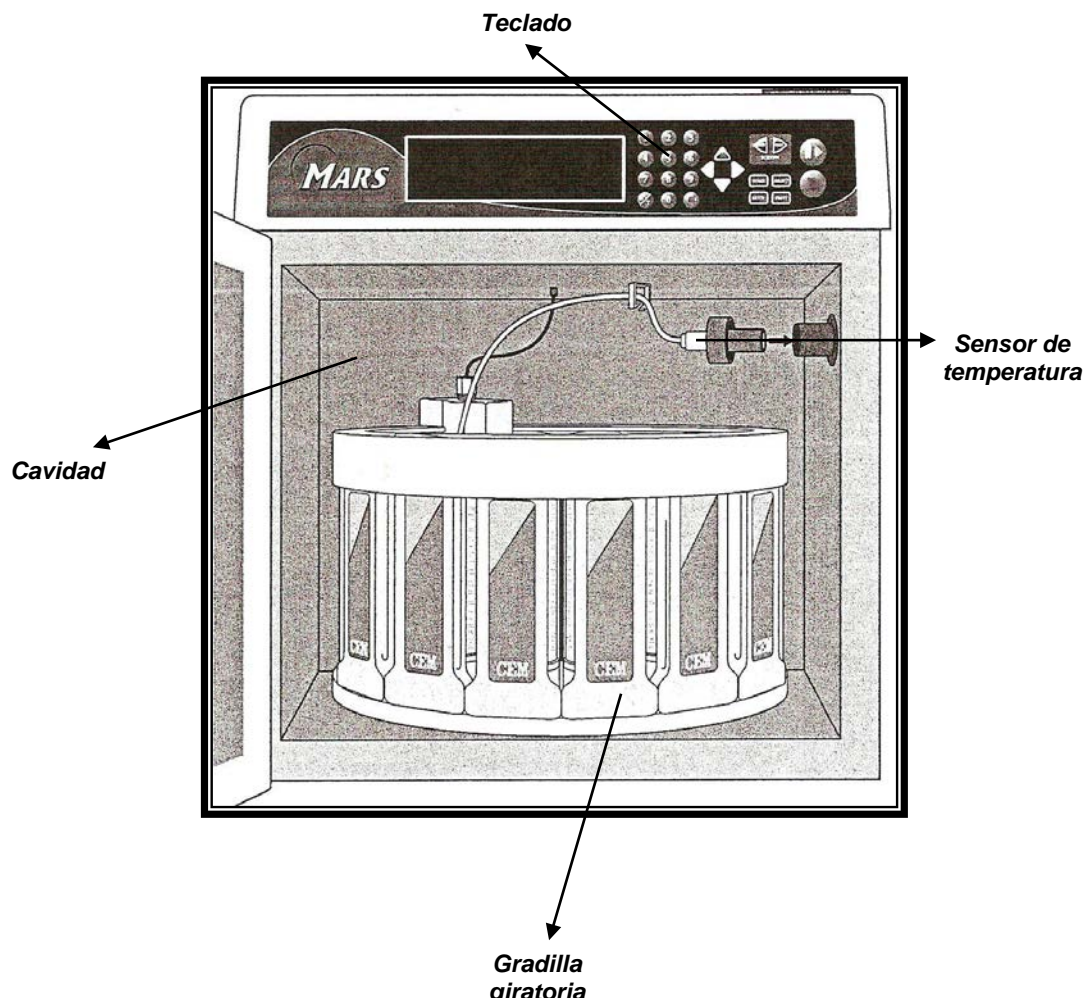


Figura 7a.- Vista frontal

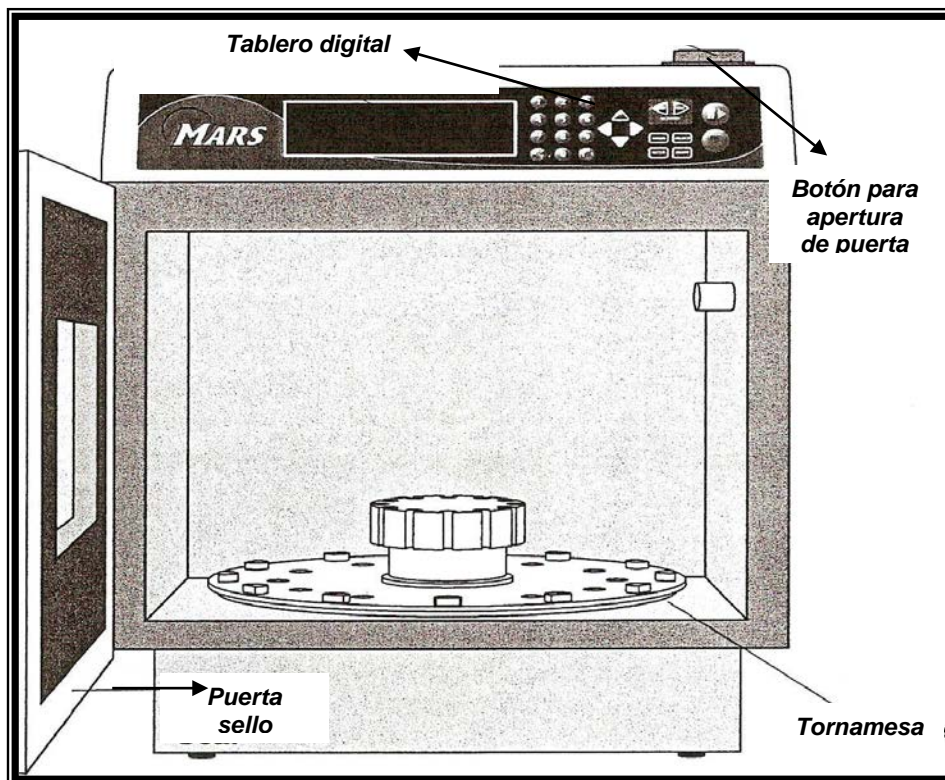


Figura 7b.- Vista frontal

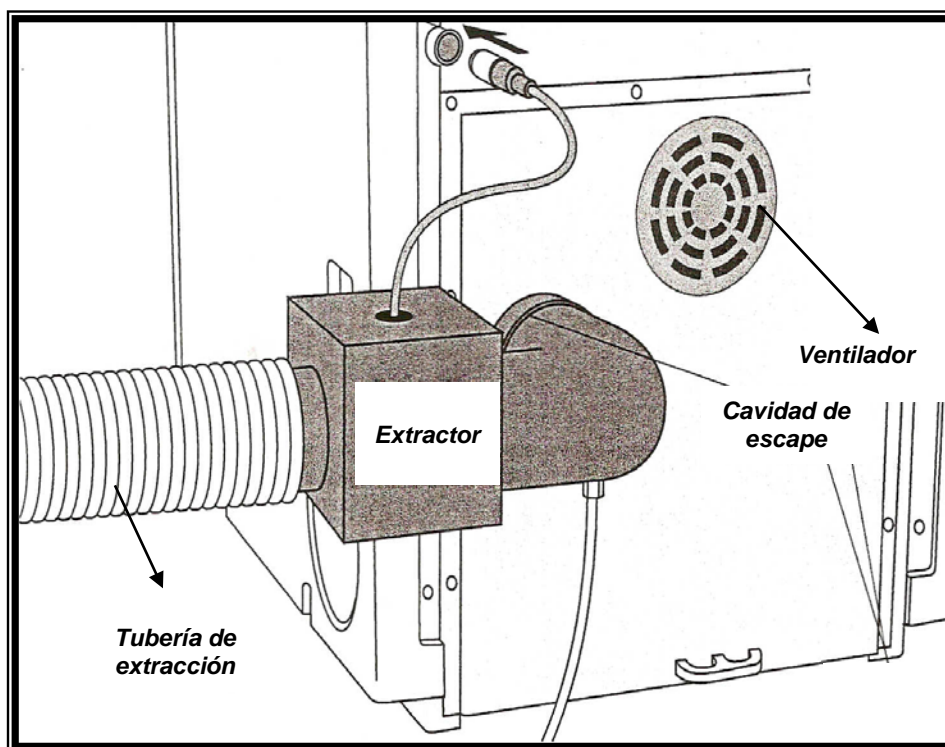


Figura 7c.- Vista posterior del horno

Figura 7.- Componentes de un Horno de microondas diseñado para la utilización de 40 vasos de reacción.

3.3.4 Ventajas de la Digestión por Microondas

Una de las ventajas principales de la digestión por microondas, en comparación con los métodos convencionales de llama o placa caliente (sin tener en cuenta el tipo de recipiente de reacción), es la rapidez. Por lo general las digestiones por microondas, incluso para las muestras difíciles, pueden lograrse en 5 – 10 minutos, mientras que para lograr los mismos resultados por calentamiento con llama o placa caliente se precisan varias horas. La diferencia se debe al distinto mecanismo, entre los dos métodos, de transferencia de energía a las moléculas de la disolución. La transferencia ocurre por conducción en el método convencional. Los vasos de reacción empleados en el calentamiento conductivo suelen ser conductores deficientes, de modo que se requiere tiempo para calentar un vaso y luego transferir por conducción calor a la disolución. Además como consecuencia de la convección en la disolución solo una pequeña parte del líquido se mantiene a la temperatura del vaso y, por lo tanto, en su punto de ebullición. En contraste la energía de las microondas se transfiere directamente a todas las moléculas de la disolución casi de forma simultánea, sin calentamiento del vaso. Así pues, se alcanzan muy rápidamente temperaturas de ebullición en toda la disolución.

Como se indicó anteriormente, una de las ventajas de utilizar vasos de reacción cerrados para la digestión por microondas es poder conseguir temperaturas más altas como resultado de la mayor presión. Además se evitan pérdidas por evaporación, de modo que se utilizan cantidades mucho menores de reactivo y, por lo tanto, se disminuyen las interferencias por contaminantes del reactivo mismo. Una ventaja adicional de las digestiones de este tipo es que prácticamente se elimina la pérdida de componentes volátiles de las muestras. Por último, la digestión por microondas con recipientes cerrados suele ser de fácil automatización.

CAPÍTULO IV

DESCRIPCIÓN DE LA MARCHA ANALÍTICA

4.1 ALCANCE

Apropiado para concentrados minerales que contienen aproximadamente 0.5% o más de sílice.

Criterio De Aceptación:

- | | |
|-----------|-------------------------------|
| +/- 0.10% | para resultados menores a 10% |
| +/- 0.20% | para resultados mayores a 10% |

4.2 REACTIVOS

- Ácido nítrico (HNO_3) al 65%
- Ácido clorhídrico (HCl) al 37%
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 95 – 97%
- Ácido fluorhídrico (HF) al 48%
- Ácido Perclórico (HClO_4) al 70 –72%

4.3 MATERIALES Y EQUIPOS

- Balanza analítica: sensibilidad 0.0001 g
- Dispensador de 25, 5 subdivisión de 1 ml
- Desecador
- Crisol de platino
- Crisol de porcelana
- Papel de filtro Whatman N° 42 o equivalente (Albert N° 150)
- Material ordinario de vidrio: erlenmeyer, embudo, gotero, etc.
- Otros materiales: pinzas, pizetas, etc.

4.4 PROCEDIMIENTO

Realizar el análisis por duplicado, repetir si el duplicado supera el criterio de aceptación. Llevar un blanco junto con las muestras (aproximadamente cada 20 análisis).

Método Experimental

1. Pesarse al ± 0.0001 g. en tubo de teflón según el tipo de concentrado

Nota: *pesar 1 g de muestra para concentrados de Zn*

- i. Pesarse 0.5 g de muestra para concentrados de Cu*
- ii. Pesarse 0.25 g de muestra para concentrados Ag/Au*
- iii. Pesarse 0.5 g de muestra para concentrados de Pb*

2. Añadir a cada tubo de teflón 2 ml de ácido clorhídrico y 6 ml de ácido nítrico.

Llevar al horno microonda por media hora. Parámetros:

Potencia: 1600 W

Temperatura: 180 °C

Tiempo: 10 min. Status rampa, 15 min. Mantenimiento, 10 min.

Enfriamiento.

3. Enfriar, añadir 10 ml de ácido clorhídrico, trasvasar a vaso de 150 ml, lavar las paredes del tubo con agua caliente.
4. Decantar y filtrar con papel de filtro Whatman Nº 42, o equivalente (Albert 150), lavar el precipitado seis veces con agua caliente.
5. El filtro introducirlo en crisol de porcelana secar el papel, calcinar en la mufla a 780 °C ± 10 °C aproximadamente por 45 minutos.
6. Llevar el crisol al desecador una vez frío, trasvasar el producto de la calcinación al crisol de platino (previamente pesado (P1)), y pesar (P2).
7. Añadir gotas de agua, tres gotas de ácido sulfúrico concentrado y 10 ml de ácido fluorhídrico.
8. Evapórese lentamente, evitando salpicaduras.
9. Finalmente calcinar al rojo durante 5 – 10 minutos, enfriar y pesar (P3).

Método Estándar

1. Añadir a cada muestra 10 ml de ácido perclórico; 10 ml de ácido nítrico y 10 ml de ácido perclórico.
2. Cubrir el vaso con luna de reloj y calentar para que la muestra se disgregue totalmente hasta su completa sequedad.
3. Después de calentar el residuo durante ocho a diez horas, enfriar.
4. Añadir 10 ml de ácido clorhídrico, lavar las paredes del vaso y la luna de reloj con agua caliente hasta un volumen de 50 ml.
5. Calentar la muestra a casi ebullición hasta disolver todas las sales solubles, pero sin prolongar innecesariamente el calentamiento (una ebullición prolongada incrementa la pérdida de sílice en la separación).
6. Decantar en caliente con papel Albert N° 150, con ayuda de la bagueta limpiar las paredes del vaso.
7. Repetir a partir del paso 4 del *método experimental*.

4.5 EXPRESIÓN DE RESULTADOS

$$\% \text{ Insolubles} = \frac{P2 - P1}{W} * 100$$

$$\% \text{ SiO}_2 = \frac{P2 - P3}{W} * 100$$

Donde:

P1: crisol de platino seco en g.

P2: crisol de platino con residuo calcinado en g.

P3: crisol de platino con residuo fluorizado en g.

W: peso de la muestra en g.

Tabla 2 - Expresión de Resultados

PESO MUESTRA	PESO CRISOL VACÍO	PESO CRISOL + MUESTRA	PESO CRISOL CALCINADO	% SiO ₂
W	P1	P2	P3	$(P2-P3)*100/W$

4.6 DIFERENCIAS ENTRE AMBOS MÉTODOS

Tabla 3 – Diferencia entre ambos métodos

<i>MÉTODO ESTANDAR</i>	<i>MÉTODO EXPERIMENTAL</i>
La disgregación necesita ácido perclórico adicional.	La disgregación solo necesita ácido nítrico y ácido clorhídrico.
La disgregación de una muestra utiliza en promedio 40 ml de ácido.	La cantidad de ácido por muestra se reduce notablemente a menos de la mitad.
Suele haber pérdidas durante el tiempo de disgregación, así como contaminación cruzada.	No se produce pérdidas ni contaminación entre una y otra muestra gracias a que cada una de ellas se encuentran en tubos de teflón sellados.
El tiempo de disgregación dura aproximadamente de 8 a 10 horas.	El tiempo de disgregación es de tan solo 30 minutos.
El calentamiento es por convección por lo que muchas veces la disgregación no siempre es completa.	El calentamiento es por supercalentamiento localizado asegurando la total disgregación de las muestras.
El monitoreo de muestras se hace de manera visual.	El monitoreo es automatizado a través de sensores de temperatura.

CAPÍTULO V

DESCRIPCIÓN DE LA PRUEBA EXPERIMENTAL

5.1 REALIZACIÓN DE LAS PRUEBAS DE LABORATORIO

Las pruebas experimentales se llevaron a cabo a nivel de laboratorio, se analizaron 3 muestras, cada una con 10 observaciones, y en diferentes días, por dos analistas.

Para el presente análisis se utilizará como herramienta de ayuda el siguiente software de soporte el Minitab versión 15 y Excel versión 2003.

Para la validación del proceso se utilizarán las siguientes pruebas:

Pruebas de Laboratorio:

- *Prueba de consistencia de datos.*
- *Prueba de normalidad de datos.*
- *Prueba de igualdad de varianzas.*
- *Prueba F para varianzas de dos muestras*
- *Prueba de Veracidad.*
- *Prueba de Precisión.*
- *Linealidad*
- *Repetibilidad y Reproducibilidad del Método de ensayo (Anova)*
- *Prueba t- para dos muestras suponiendo varianzas iguales*

Programa de control de la calidad

- *Mantenimiento de Gráficos de control*

5.2 PRUEBAS LLEVADAS A CABO EN MICROONDAS

Tabla 4 - PRUEBA 1

PRUEBA	PESO MUESTRA	PESO CRISOL VACÍO	PESO CRISOL + MUESTRA	PESO CRISOL CALCINADO	% SiO ₂ MICROONDAS (MET.EXPERIMENTAL)	VARIACIÓN	% SiO ₂ MICROONDAS MÉT.EXPERIMENTAL (FINAL)	% SiO ₂ (MET. ESTANDAR)
PRUEBA 1	0,2	25,4539	25,5350	25,4620	36,50	0,20	36,40	36,2
	0,2	25,9311	26,0110	25,9384	36,30			
PRUEBA 1	0,1999	25,4546	25,5349	25,4622	36,37	0,14	36,44	36,34
	0,1999	25,9311	26,0112	25,9382	36,50			
PRUEBA 1	0,1999	26,4076	26,4875	26,4148	36,37	0,15	36,44	36,4
	0,1999	26,8841	26,9638	26,8908	36,52			
PRUEBA 1	0,1999	27,3606	27,4406	27,3679	36,37	0,00	36,37	36,25
	0,1999	27,8371	27,9171	27,8444	36,37			
PRUEBA 1	0,1999	25,4546	25,5200	25,4473	36,37	0,15	36,29	36,2
	0,1999	25,9311	26,0110	25,9386	36,22			
PRUEBA 1	0,2	26,4076	26,4875	26,4148	36,35	0,03	36,33	36,24
	0,1999	25,9311	26,0110	25,9384	36,32			
PRUEBA 1	0,2	25,9311	26,0110	25,9384	36,30	0,18	36,39	36,26
	0,2001	26,4076	26,4875	26,4145	36,48			
PRUEBA 1	0,1999	27,8371	27,9171	27,8444	36,37	0,05	36,34	36,16
	0,2002	25,4546	25,5200	25,4473	36,31			
PRUEBA 1	0,2001	27,8371	27,9171	27,8444	36,33	0,13	36,27	36,4
	0,2	25,4546	25,5349	25,4625	36,20			
PRUEBA 1	0,2	27,8371	27,9171	27,8444	36,35	0,08	36,39	36,28
	0,2001	25,4546	25,5200	25,4471	36,43			
Control Zn-3	0,9999	25,3420	25,3547	25,3457	0,90		0,90	0,95

Tabla 5 - PRUEBA 2

PRODUCTOR	PESO MUESTRA	PESO CRISOL VACÍO	PESO CRISOL + MUESTRA	PESO CRISOL CALCINADO	% SiO2 MICROONDAS (MET.EXPERIMENTAL)	VARIACIÓN	% SiO2 MICROONDAS MÉT.EXPERIMENTAL (FINAL)	% SiO2 (MET. ESTANDAR)
PRUEBA 2	0,2001	25,9313	26,0469	25,9624	42,23	0,08	42,19	42,3
	0,2	25,4546	25,5736	25,4893	42,15			
PRUEBA 2	0,2	25,9318	26,0469	25,9624	42,25	0,08	42,21	42,4
	0,1999	25,4546	25,5736	25,4893	42,17			
PRUEBA 2	0,2001	25,9313	26,0469	25,9624	42,23	0,08	42,19	42,25
	0,2	25,4540	25,5736	25,4893	42,15			
PRUEBA 2	0,2001	25,9310	26,0472	25,9622	42,48	0,18	42,39	42,39
	0,2	25,4546	25,5736	25,4890	42,30			
PRUEBA 2	0,1999	25,4538	25,5732	25,4887	42,27	0,15	42,20	42,4
	0,1999	25,9311	26,0461	25,9619	42,12			
PRUEBA 2	0,2	26,4076	26,5231	26,4387	42,20	0,12	42,26	42,19
	0,1999	25,9308	26,0469	25,9623	42,32			
PRUEBA 2	0,2	25,9317	26,0470	25,9625	42,25	0,12	42,19	42,09
	0,2001	26,4076	26,5231	26,4388	42,13			
PRUEBA 2	0,1999	27,8371	27,9522	27,8675	42,37	0,16	42,29	42,24
	0,2002	25,4546	25,5730	25,4885	42,21			
PRUEBA 2	0,2001	27,8365	27,9518	27,8675	42,13	0,03	42,11	42,3
	0,2	25,4538	25,5737	25,4895	42,10			
PRUEBA 2	0,2	27,8371	27,9512	27,8666	42,30	0,03	42,31	42,22
	0,2001	25,4540	25,5736	25,4889	42,33			
Control Zn-3	1,0001	25,4534	25,4651	25,4559	0,92		0,92	1,00

Tabla 6 - PRUEBA 3

PRODUCTOR	PESO MUESTRA	PESO CRISOL VACÍO	PESO CRISOL + MUESTRA	PESO CRISOL CALCINADO	% SiO2 MICROONDAS (MET.EXPERIMENTAL)	VARIACIÓN	% SiO2 MICROONDAS MÉT.EXPERIMENTAL (FINAL)	% SiO2 (MET. ESTANDAR)
PRUEBA 3	0,2	25,4704	25,5332	25,4749	29,15	0,09	29,19	29,33
	0,2001	28,8866	28,9544	28,8959	29,24			
PRUEBA 3	0,2001	25,3563	25,4230	25,3642	29,39	0,01	29,39	29,23
	0,2	25,4679	25,5338	25,4750	29,40			
PRUEBA 3	0,2001	25,4704	25,5335	25,4743	29,59	0,16	29,67	29,42
	0,2	28,8866	28,9544	28,8949	29,75			
PRUEBA 3	0,1999	25,3563	25,4230	25,3642	29,41	0,03	29,40	29,19
	0,2001	25,4665	25,5338	25,4750	29,39			
PRUEBA 3	0,2	25,4704	25,5341	25,4748	29,65	0,19	29,56	29,5
	0,1999	28,8875	28,9544	28,8955	29,46			
PRUEBA 3	0,2	25,3563	25,4230	25,3642	29,40	0,01	29,39	29,2
	0,2001	25,4670	25,5338	25,4750	29,39			
PRUEBA 3	0,1999	25,4704	25,5340	25,4749	29,56	0,04	29,54	29,6
	0,2002	28,8866	28,9544	28,8953	29,52			
PRUEBA 3	0,2001	25,3563	25,4230	25,3642	29,39	0,01	29,39	29,31
	0,2	25,4669	25,5338	25,4750	29,40			
PRUEBA 3	0,2	25,4709	25,5334	25,4745	29,45	0,16	29,37	29,46
	0,2001	28,8866	28,9546	28,8960	29,29			
PRUEBA 3	0,1999	25,3563	25,4230	25,3642	29,41	0,01	29,41	29,52
	0,2	25,4679	25,5338	25,4750	29,40			
Control Zn-3	1,0001	25,4534	25,4651	25,4551	1,00		1,00	0,90

5.3 OBTENCIÓN DE PARÁMETROS DE DESEMPEÑO

5.3.1 Prueba de Consistencias de Datos

Antes de iniciar cualquier evaluación estadística, debido a la posible presencia de valores individuales que parecen ser inconsistentes con todos los demás y que pueden cambiar los estimados; se debe realizar un Escrutinio de resultados. Para esto se usan las siguientes Pruebas Estadísticas:

Análisis h y k de Mandel, Cochran y Grubbs, según la siguiente tabla, se obtienen los siguientes resultados:

(Considerar $n = 3$, $p = 6$), (n : número. de réplicas, p : pruebas)

NIVEL DE CONFIANZA	MANDEL		COCHRAN	GRUBBS	
	h	k	C	Simple	Doble
1%	1,15	1,39	0,722	1,973	0.0116
5%	1,15	1,29	0,616	1,887	0.0349
VALORES CRITICOS	h_{aj}	k_{aj}			
PRUEBA 1	0,055561102	0,79727114	0,372723594	1,31957605	29,406
				1,54259178	29,470
PRUEBA 2	0,971061139	0,87180147	0,296829971	1,48102912	36,344
				1,24935976	36,381
PRUEBA 3	-1,026622242	1,26661791	0,318584071	1,77845003	42,201
				1,12741029	42,241

Tabla 7 – Consistencia de Datos

Decisión:

$$h, k \text{ (experimental)} < h, k \text{ (tabulado)}$$

$$C_{\text{experimental}} < C_{\text{tabulado}}$$

$$G_{\text{experimental}} < G_{\text{tabulado}}$$

Tabla 8 – Análisis de Grubbs para la Prueba 1

Laboratorio (i)	Nivel j					
	1					
	ypi	ypi(ordena ascendente)	ypi ²	ni	ni x ypi	ni x ypi ²
1	29,260	29,260	856,148	3	87,780	2568,443
2	29,580	29,380	874,976	3	88,140	2624,929
3	29,483	29,417	869,267	3	88,250	2607,801
4	29,417	29,483	865,340	3	88,450	2596,021
5	29,490	29,490	869,660	3	88,470	2608,980
6	29,380	29,580	863,184	3	88,740	2589,553
Σ				18,00	529,83	15595,73
Promedio (ypt)	29,435					
Desv. Std (s)	0,110					
Laboratorio (i)	Nivel j					
	1					
	spi		spi ²	ni	ni ²	(ni-1) spi ²
1	0,1212		0,0147	3	9	0,0294
2	0,1752		0,0307	3	9	0,0614
3	0,1447		0,0209	3	9	0,0419
4	0,0379		0,0014	3	9	0,0029
5	0,0889		0,0079	3	9	0,0158
6	0,0819		0,0067	3	9	0,0134
Gp			1,3196			
G1			1,5926			
GM		prom. De los 5 menores	29,4060			
Gm		prom. De los 5 mayores	29,4700			

g tabla (95% cfza)	
1%	1,973
5%	1,887

XP (x max)	29,580
X1 (x min)	29,260

Tabla 9 – Análisis de Grubbs para la Prueba 2

Laboratorio (i)	Nivel j=2					
	ypi	ypi(ordena ascendente)	ypi ²	ni	ni x ypi	ni x ypi ²
1	36,390	36,280	1324,232	3	108,840	3972,696
2	36,463	36,297	1329,575	3	108,890	3988,724
3	36,370	36,370	1322,777	3	109,110	3968,331
4	36,297	36,383	1317,448	3	109,150	3952,344
5	36,383	36,390	1323,747	3	109,170	3971,241
6	36,280	36,463	1316,238	3	109,390	3948,715
Σ				18,00	654,55	23802,05
Promedio (ypt)	36,364					
Desv. Std (s)	0,067					
Laboratorio (i)	Nivel j					
	2					
	spi		spi ²	ni	ni ²	(ni-1) spi ²
1	0,1015		0,0103	3	9	0,0206
2	0,0814		0,0066	3	9	0,0133
3	0,0000		0,0000	3	9	0,0000
4	0,0681		0,0046	3	9	0,0093
5	0,0907		0,0082	3	9	0,0165
6	0,0700		0,0049	3	9	0,0098
Gp			1,4810			
G1			1,2494			
GM			36,3440			
Gm			36,3807			

g tabla (95% cfza)	
1%	1,973
5%	1,887

XP (x max)	36,463
X1 (x min)	36,280

Tabla 10 – Análisis de Grubbs para la Prueba 3

Laboratorio (i)	Nivel j = 3					
	ypi	ypi(ordenescente)	ypi ²	ni	ni x ypi	ni x ypi ²
1	42,210	42,147	1781,684	3	126,440	5345,052
2	42,183	42,183	1779,434	3	126,550	5338,301
3	42,350	42,210	1793,523	3	126,630	5380,568
4	42,213	42,213	1781,966	3	126,640	5345,897
5	42,250	42,250	1785,063	3	126,750	5355,188
6	42,147	42,350	1776,342	3	127,050	5329,025
Σ				18,00	760,06	32094,03
Promedio (ypt)	42,226					
Desv. Std (s)	0,070					
Laboratorio (i)	Nivel j = 3					
	sipi	sipi ²	ni	ni ²	(ni-1) sipi ²	
1	0,0529	0,0028	3	9	0,0056	
2	0,0416	0,0017	3	9	0,0035	
3	0,1136	0,0129	3	9	0,0258	
4	0,1007	0,0101	3	9	0,0203	
5	0,1200	0,0144	3	9	0,0288	
6	0,0569	0,0032	3	9	0,0065	
Gp		1,7785				
G1		1,1274				
GM		42,2007				
Gm		42,2413				

g tabla (95% cfza)	
1%	1,973
5%	1,887

XP (x max)	42,350
X1 (x min)	42,147

Tabla 11 – Análisis de Cochran para la Prueba 1

Laboratorio (i)	Nivel j				
	1				
	ypi	ypi ²	ni	ni x ypi	ni x ypi ²
1	29,260	856,148	3	87,780	2568,443
2	29,580	874,976	3	88,740	2624,929
3	29,483	869,267	3	88,450	2607,801
4	29,417	865,340	3	88,250	2596,021
5	29,490	869,660	3	88,470	2608,980
6	29,380	863,184	3	88,140	2589,553
Σ			18	530	15596
Promedio (ypt)	29,435				
Laboratorio (i)	Nivel j				
	1				
	sipi	sipi ²	ni	ni ²	(ni-1) sipi ²
1	0,1212	0,0147	3	9	0,0294
2	0,1752	0,0307	3	9	0,0614
3	0,1447	0,0209	3	9	0,0419
4	0,0379	0,0014	3	9	0,0029
5	0,0889	0,0079	3	9	0,0158
6	0,0819	0,0067	3	9	0,0134
sipi² máx.		0,0307			
Σ (sipi²)		0,0824			
C		0,3727			
			→ (sipi ² máx.)/sipi ²		

Tabla 12 – Análisis de Cochran para la Prueba 2

Laboratorio (i)	Nivel j				
	2				
	ypi	ypi ²	ni	ni x ypi	ni x ypi ²
1	36,390	1324,232	3	109,170	3972,696
2	36,463	1329,575	3	109,390	3988,724
3	36,370	1322,777	3	109,110	3968,331
4	36,297	1317,448	3	108,890	3952,344
5	36,383	1323,747	3	109,150	3971,241
6	36,280	1316,238	3	108,840	3948,715
Σ			18	655	23802
Promedio (ypt)	36,364				
Laboratorio (i)	Nivel j				
	2				
	s _{pi}	s _{pi} ²	ni	ni ²	(ni-1) s _{pi} ²
1	0,1015	0,0103	3	9	0,0206
2	0,0814	0,0066	3	9	0,0133
3	0,0000	0,0000	3	9	0,0000
4	0,0681	0,0046	3	9	0,0093
5	0,0907	0,0082	3	9	0,0165
6	0,0700	0,0049	3	9	0,0098
s_{pi}² máx.		0,0103			
Σ (s_{pi}²)		0,0347			
C		0,2968			

Tabla 13 – Análisis de Cochran para la Prueba 3

Laboratorio (i)	Nivel j				
	3				
	ypi	ypi ²	ni	ni x ypi	ni x ypi ²
1	42,210	1781,684	3	126,630	5345,052
2	42,183	1779,434	3	126,550	5338,301
3	42,350	1793,523	3	127,050	5380,568
4	42,213	1781,966	3	126,640	5345,897
5	42,250	1785,063	3	126,750	5355,188
6	42,147	1776,342	3	126,440	5329,025
Σ			18	760	32094
Promedio (ypt)	42,226				
Laboratorio (i)	Nivel j				
	3				
	s _{pi}	s _{pi} ²	ni	ni ²	(ni-1) s _{pi} ²
1	0,0529	0,0028	3	9	0,0056
2	0,0416	0,0017	3	9	0,0035
3	0,1136	0,0129	3	9	0,0258
4	0,1007	0,0101	3	9	0,0203
5	0,1200	0,0144	3	9	0,0288
6	0,0569	0,0032	3	9	0,0065
s_{pi}² máx.		0,0144			
Σ (s_{pi}²)		0,0452			
C		0,3186			

Tabla 14 – Análisis de h y k de Mandel para todas las Pruebas

	Media Aritmética o Promedio (xi)	Desv. Estándar (si)	Varianza (si ²)	Diferencia (xi-xpt)	Diferencia ² (xi-xpt) ²	h Mandel [Diferencia (xi-xpt)] / [√(1/(n-1))Σ (xi-xpt) ²]	k Mandel [si(√n)] / [√(Σ si ²)]
	29,435	0,143	0,020	-6,573	43,206	-1,027	1,267
	36,364	0,090	0,008	0,356	0,127	0,056	0,797
	42,226	0,098	0,010	6,217	38,656	0,971	0,872
Promedio de Promedios	(xpt)	(sp)	(sp²)				
	36,008	0,110	0,013				
Suma			Σ si ²		Σ (xi-xpt) ²		
			0,038		81,989		
Valor Tabulado (1%)						1,15	1,39
Valor Tabulado (5%)						1,15	1,29

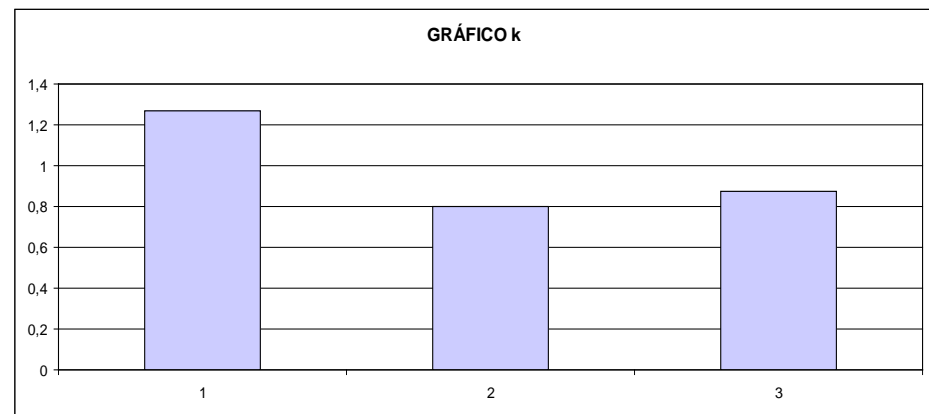
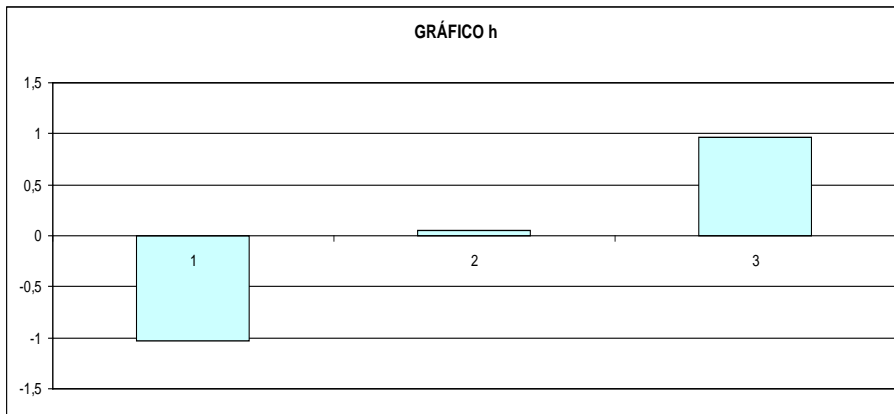


Figura 8.- Representación gráfica del análisis de consistencia de datos h y k de Mandel.

Podemos concluir que los datos evaluados son datos consistentes, no existen valores erráticos y/o atípicos, en este grupo de datos. Por lo tanto continuaremos con las pruebas de Normalidad y Homogeneidad de Datos.

5.3.2. Pruebas de Hipótesis de Normalidad de Datos por Muestras

Para comprobar si los datos generados siguen una distribución Normal, se emplea la Prueba de **Anderson-Darling Normality Test**. Esta prueba se aplica a datos provenientes de una muestra aleatoria de tamaño n asociada con alguna función de distribución desconocida, denotada por $F(x)$.

Asunción: La muestra es una muestra aleatoria.

Hipótesis:

H_0 : La muestra aleatoria tiene una distribución normal, con media y varianza no especificada.

H_a : La función de distribución no es normal.

Regla de Decisión:

Se rechaza H_0 a un nivel de significancia aproximado $\alpha=0,05$ si p-value es inferior a 0,05.

P-value > 0,05 : Aceptar la H_0

P-value \leq 0,05 : Rechazar la H_0

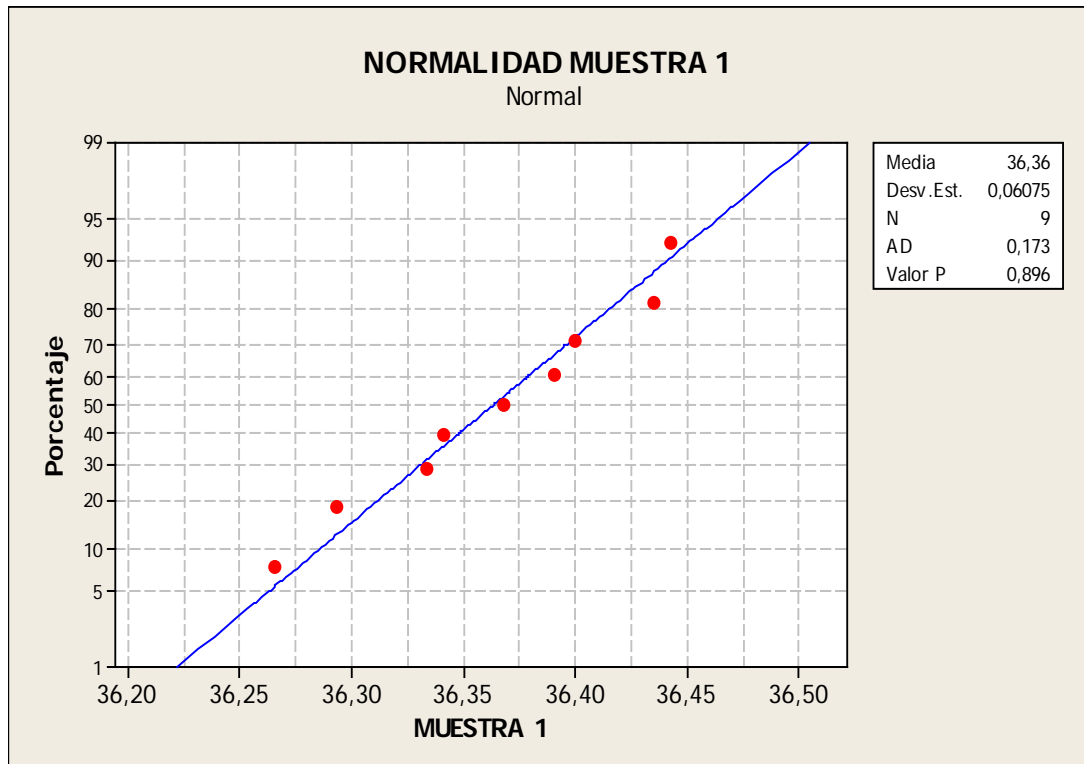
Este procedimiento se realiza por medio del **Minitab**.

El cálculo para la Prueba de Hipótesis de Datos y Homogeneidad de varianzas por muestras es realizada por cada tipo de muestra.

PRUEBA 1

Tabla 15 – Prueba de normalidad 1

ANALISTA	DATOS
A	36,4
A	36,44
A	36,44
B	36,37
B	36,29
B	36,33
C	36,39
C	36,34
C	36,27



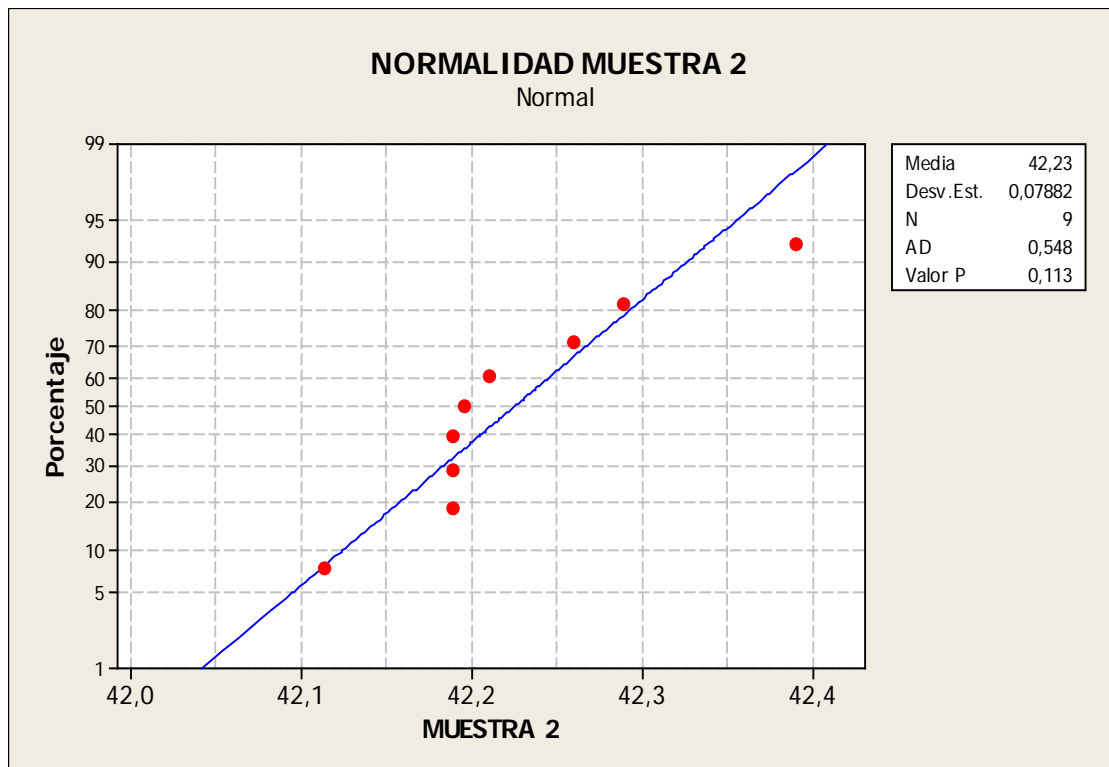
P VALUE: 0.896

Figura 9.- Normalidad de la muestra 1

PRUEBA 2

Tabla 16 – Prueba de normalidad 2

ANALISTA	DATOS
A	42,19
A	42,21
A	42,19
B	42,39
B	42,2
B	42,26
C	42,19
C	42,29
C	42,11



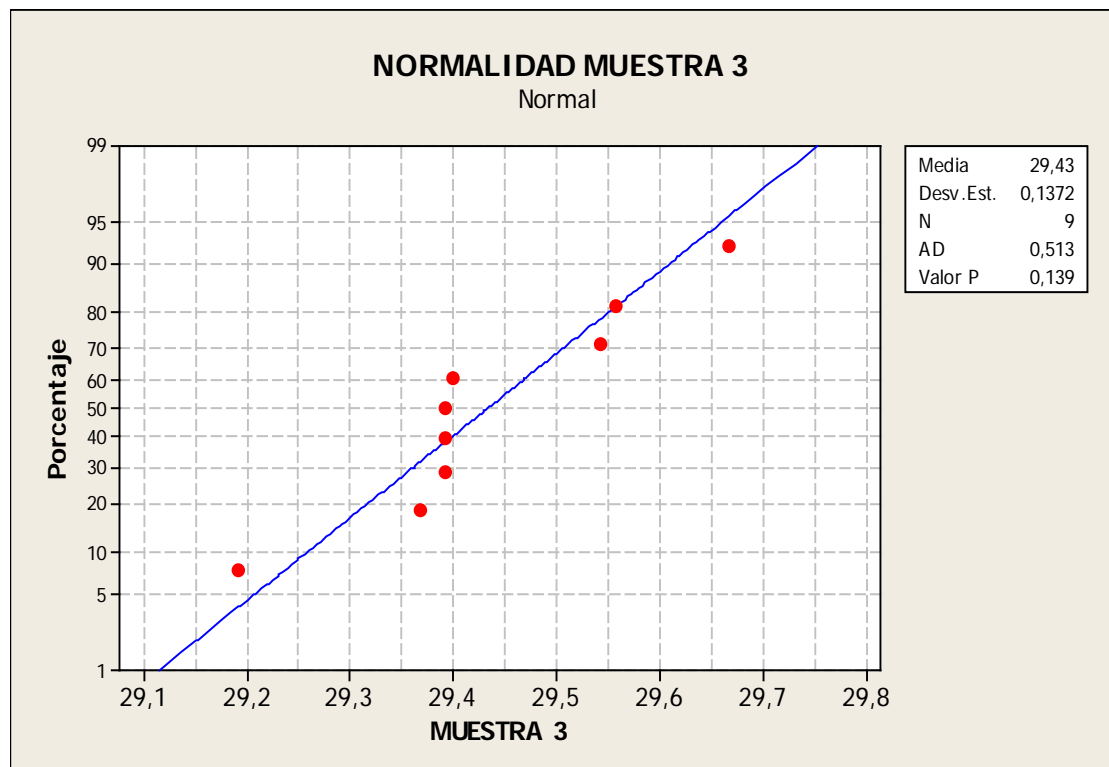
P VALUE: 0.113

Figura 10.- Normalidad de la muestra 2

PRUEBA 3

Tabla 17 – Prueba de normalidad 3

ANALISTA	DATOS
A	29,19
A	29,39
A	29,67
B	29,4
B	29,56
B	29,39
C	29,54
C	29,39
C	29,37



P VALUE: 0.139

Figura 11.- Normalidad de la muestra 3

De los gráficos de normalidad de las muestras descritas arriba, se obtiene que los valores de P_{value} para la Prueba de Anderson Darling son los siguientes: 0.896, 0.113, 0.139 cumplen la regla de decisión, por lo tanto se acepta la Hipótesis nula H_0 , a un nivel de significancia $\alpha=0,05$.

Son muestras que tienen una Distribución Normal.

5.3.3 Pruebas de Homogeneidad de Varianzas

Para la siguiente prueba vamos a comparar la varianza de dos poblaciones, en este caso serán los datos hallados experimentalmente con el microondas, los que denominaremos y los datos obtenidos mediante el análisis con el método estándar gravimétrico.

Este es un principio básico para la realización previa de las pruebas de comparaciones de promedios muy independientes del supuesto de normalidad, presentado anteriormente.

Su distribución teórica es la siguiente:

Hipótesis:

H₀: $\sigma_{\text{PRUEBA}}^2 = \sigma_{\text{ESTANDAR}}^2$: varianzas iguales

H_a: $\sigma_{\text{PRUEBA}}^2 \neq \sigma_{\text{ESTANDAR}}^2$: varianzas diferentes

Regla de Decisión:

Se rechaza H_0 a un nivel de significancia aproximado $\alpha=0,05$ si p-value es inferior a 0,05.

P-value > 0,05 : Aceptar la H_0

P-value \leq 0,05 : Rechazar la H_0

Tabla 18 – Prueba de Homogeneidad de varianzas

RESULTADOS	MUESTRAS	RESULTADOS	MUESTRAS	RESULTADOS	MUESTRAS
36,40	PRUEBA 1	42,19	PRUEBA 2	29,19	PRUEBA 3
36,44	PRUEBA 1	42,21	PRUEBA 2	29,39	PRUEBA 3
36,44	PRUEBA 1	42,19	PRUEBA 2	29,67	PRUEBA 3
36,37	PRUEBA 1	42,39	PRUEBA 2	29,40	PRUEBA 3
36,29	PRUEBA 1	42,20	PRUEBA 2	29,56	PRUEBA 3
36,33	PRUEBA 1	42,26	PRUEBA 2	29,39	PRUEBA 3
36,39	PRUEBA 1	42,19	PRUEBA 2	29,54	PRUEBA 3
36,34	PRUEBA 1	42,29	PRUEBA 2	29,39	PRUEBA 3
36,27	PRUEBA 1	42,11	PRUEBA 2	29,37	PRUEBA 3
36,39	PRUEBA 1	42,31	PRUEBA 2	29,41	PRUEBA 3
36,20	MUESTRA ESTANDAR 1	42,30	MUESTRA ESTANDAR 2	29,33	MUESTRA ESTANDAR 3
36,34	MUESTRA ESTANDAR 1	42,40	MUESTRA ESTANDAR 2	29,23	MUESTRA ESTANDAR 3
36,40	MUESTRA ESTANDAR 1	42,25	MUESTRA ESTANDAR 2	29,42	MUESTRA ESTANDAR 3
36,25	MUESTRA ESTANDAR 1	42,39	MUESTRA ESTANDAR 2	29,19	MUESTRA ESTANDAR 3
36,20	MUESTRA ESTANDAR 1	42,40	MUESTRA ESTANDAR 2	29,50	MUESTRA ESTANDAR 3
36,24	MUESTRA ESTANDAR 1	42,19	MUESTRA ESTANDAR 2	29,20	MUESTRA ESTANDAR 3
36,26	MUESTRA ESTANDAR 1	42,09	MUESTRA ESTANDAR 2	29,60	MUESTRA ESTANDAR 3
36,16	MUESTRA ESTANDAR 1	42,24	MUESTRA ESTANDAR 2	29,31	MUESTRA ESTANDAR 3
36,40	MUESTRA ESTANDAR 1	42,30	MUESTRA ESTANDAR 2	29,46	MUESTRA ESTANDAR 3
36,28	MUESTRA ESTANDAR 1	42,22	MUESTRA ESTANDAR 2	29,52	MUESTRA ESTANDAR 3

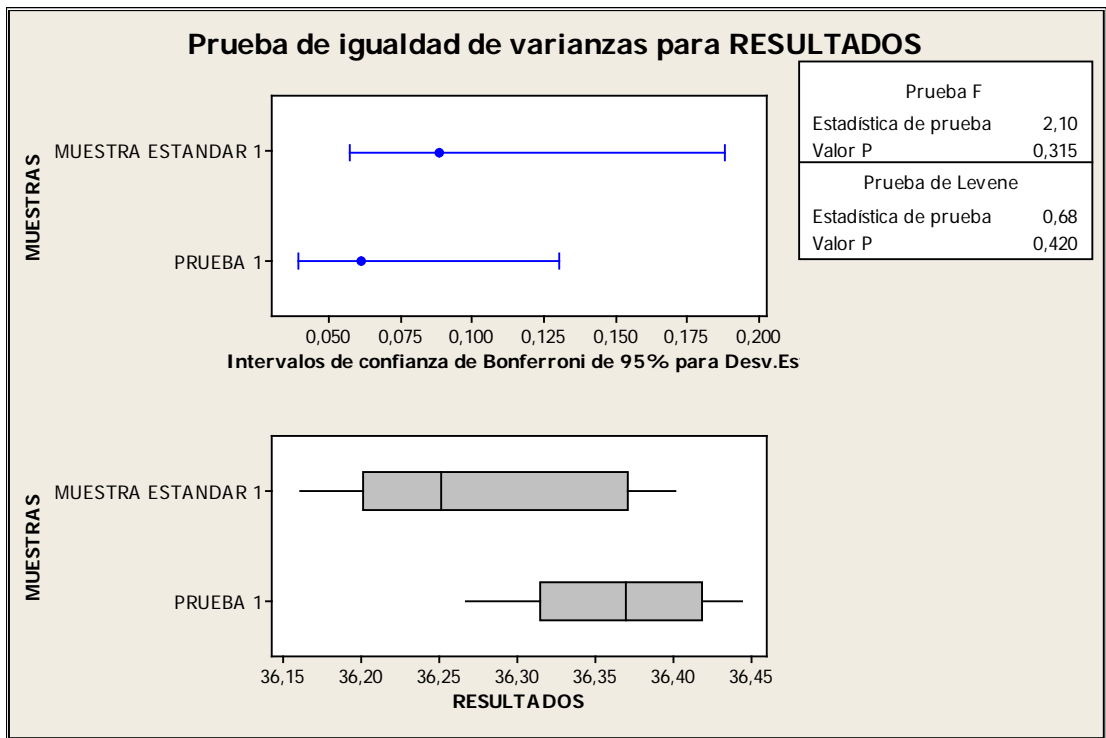


Figura 12.- Homogeneidad para la Prueba 1

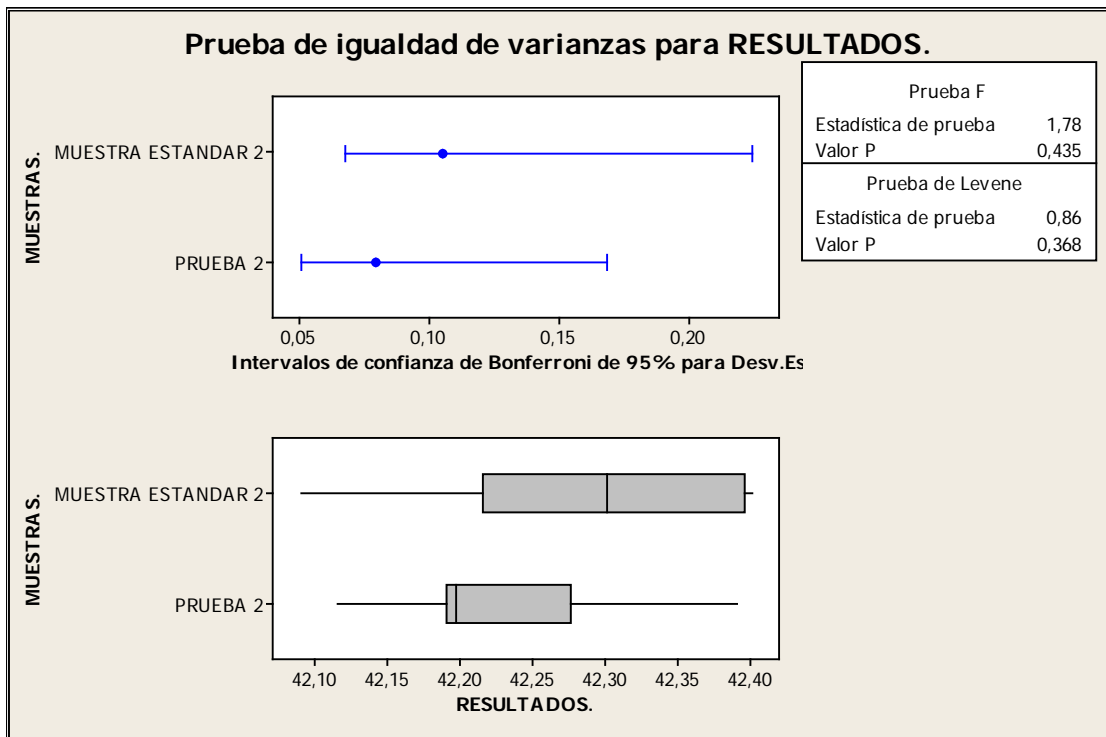


Figura 13.- Homogeneidad para la Prueba 2

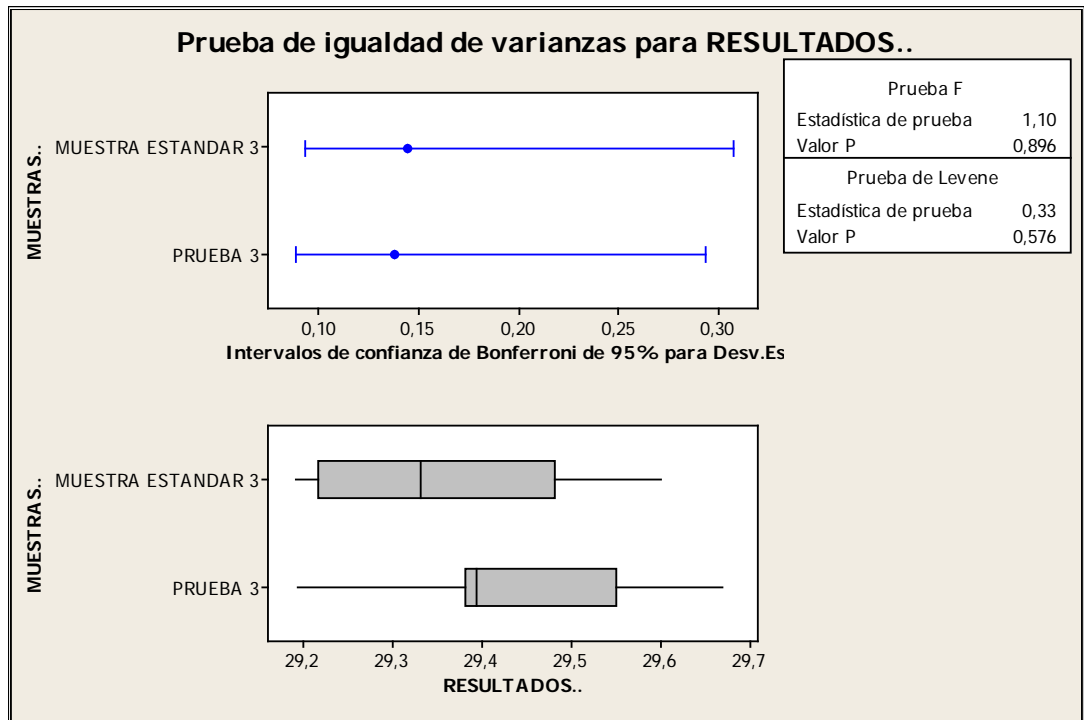


Figura 14.- Homogeneidad para la Prueba 3

Como el P-value de la Prueba de Levene es 0.315, 0.415 y 0.896 y es mayor que 0.05 se acepta la hipótesis nula de igualdad de varianzas y se concluye que:

Si hay homogeneidad de varianzas entre los analistas en los análisis mencionados para las tres muestras.

Es decir estadísticamente tiene homogeneidad de varianzas (esta relacionado con la precisión).

5.3.4 Evaluación de la veracidad

Prueba de Comparación con un Valor de Referencia

Prueba t de Student

Se utilizará para comparar la media de los valores medidos con un valor de referencia fijo para un tamaño de muestra pequeños (menores de 30). En nuestro caso el número de observaciones es igual a 10.

Casos :

Hipótesis Nula

$$\mu = \mu_0$$

$$\mu \geq \mu_0$$

$$\mu \leq \mu_0$$

Hipótesis Alternativa

$$\mu \neq \mu_0$$

$$\mu > \mu_0$$

$$\mu < \mu_0$$

Prueba estadística (t experimental):

$$t_{\text{exp}} = \frac{\mu - \mu_0}{\frac{S}{\sqrt{n}}}$$

Decisión:

$$t_{\text{experimental}} < t_{\text{TABLA}}$$

Se acepta H_0

Nuestro Patrón es el siguiente:

Valor certificado (% SiO ₂)	
Zn-3	0.94

Se tiene que:

$\mu_0 =$	0,94
-----------	------

Tabla 19 – Análisis Repetidos sobre el valor certificado

OBSERVACIONES	%SIO2
1	0,92
2	1
3	0,94
4	0,96
5	0,9
6	0,89
7	0,93
8	0,94
9	0,92
10	0,95

Parámetros Estadísticos:

PROMEDIO (μ)	0,9350
DESV. ESTÁNDAR (S)	0,0314
g.l. para n=10	9
t TABLA (95% CONFIANZA)	2,2620

Aplicando la prueba estadística, tenemos:

<i>t</i> EXPERIMENTAL	0,5040
-----------------------	---------------

 \rightarrow

$t_{\text{exp}} = \frac{\mu - \mu_0}{\frac{S}{\sqrt{n}}}$

Como en el control (Zn-3) se cumple que ***t* exp. < *t* tabla** se puede concluir que hay trazabilidad de los resultados con respecto al valor certificado.

5.3.5 Evaluación de la Precisión del Método

Este modelo de precisión relaciona la desviación estándar relativa RSD (Expresado como potencia de 2) y la concentración media del analito (expresada como potencia de 10, 1ppm= 10^{-6}). De esta forma puede calcularse La RSD independientemente del método utilizado y el analito en cuestión.

RSD HORWITZ:

$$RSD_{HORWITZ} = 2^{1-0.5 \log(\bar{X})}$$

$$RSD_{EXPERIMENTAL} = \frac{S}{\bar{X}} * 100\%$$

$$\sigma_H = 0.02 * \bar{X}^{0,8495}$$

Donde:

$RSD_{HORWITZ}$ = Desviación Estándar Relativa de Horwitz

σ_H = Desviación estándar calculada conforme al modelo de precisión de Horwitz.

Decisión:

$RSD_{EXPERIMENTAL} < RSD_{HORWITZ}$	Método
--------------------------------------	--------

	Preciso
<i>RSD EXPERIMENTAL > RSD HORWITZ</i>	Método no Preciso

Tabla 20 – Precisión prueba 1

PRUEBA	DATOS (gr/100gr)
1	36,4
2	36,44
3	36,44
4	36,37
5	36,29
6	36,33
7	36,39
8	36,34
9	36,27
10	36,39
Desviación estándar	0,058007217
Varianza de la muestra	0,003364837
Mediana	36,38

RSD - experimental 0,159448094

RSD - Horwitz 1,164385398

Tabla 21 – Precisión prueba 2

PRUEBA	DATOS (gr/100gr)
1	42,19
2	42,21
3	42,19
4	42,39
5	42,20
6	42,26
7	42,19
8	42,29
9	42,11
10	42,31
Desviación estándar	0,079453381
Varianza de la muestra	0,00631284
Mediana	42,20

RSD - experimental 0,188263341

RSD - Horwitz 1,138651841

Tabla 22 – Precisión prueba 3

PRUEBA	DATOS (gr/100gr)
1	29,19
2	29,39
3	29,67
4	29,40
5	29,56
6	29,39
7	29,54
8	29,39
9	29,37
10	29,52
Desviación estándar	0,132144942
Varianza de la muestra	0,01881289
Mediana	29,40

RSD - experimental 0,449528699

RSD - Horwitz 1,202347098

De los cálculos efectuados de RSD:

Con (0.158, 0.188, 0.449 > 1.164, 1.168, 1.202) se cumple la regla de decisión:

$$RSD_{EXPERIMENTAL} < RSD_{HORWITZ}$$

Por lo tanto se puede concluir que el método experimental es **preciso**.

5.3.6 Linealidad del Sistema de Medición

Para la obtención de mejores resultados se trabaja con todas las réplicas de nuestro análisis. Siendo el método estándar – maestro el lugar de las abscisas (X), el método experimental – respuesta el lugar de las ordenadas (Y) y partes – muestras a analizar (3). Para el siguiente análisis se hará uso de la herramienta Minitab 15 para la obtención de los resultados.

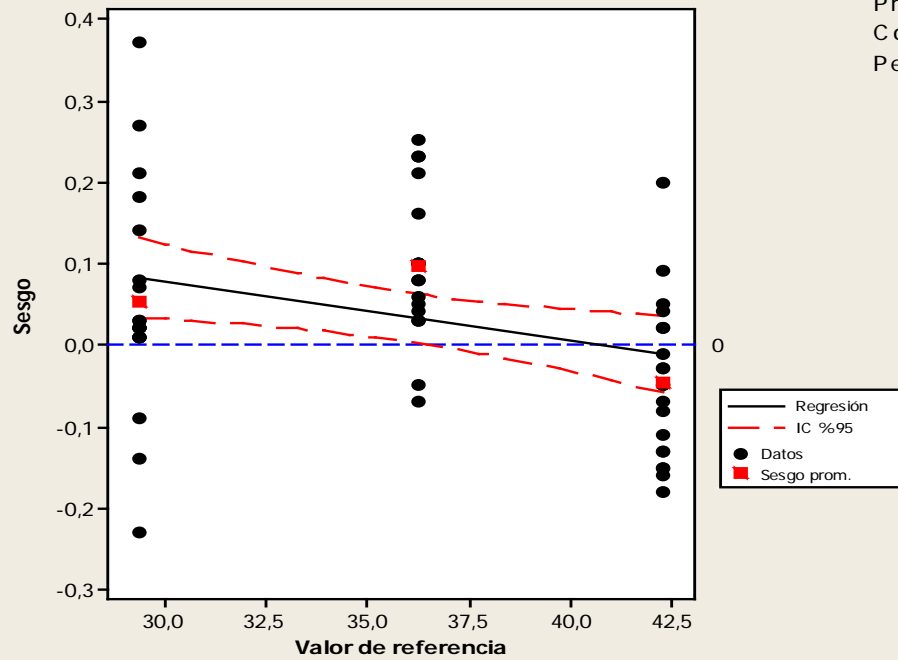
Tabla 23 – Linealidad del Sistema de Medición

PARTES	% SiO2 MICROONDAS (MÉT. EXPERIMENTAL)-RESULTADO	% SiO2 DBCT (MÉT. ESTÁNDAR)-MAESTRO			
1	29,15	29,28	2	36,22	36,27
1	29,24	29,28	2	36,35	36,27
1	29,39	29,28	2	36,32	36,27
1	29,4	29,28	2	36,3	36,27
1	29,59	29,28	2	36,48	36,27
1	29,75	29,28	2	36,37	36,27
1	29,41	29,28	2	36,31	36,27
1	29,39	29,28	2	36,33	36,27
1	29,65	29,28	2	36,2	36,27
1	29,46	29,28	2	36,35	36,27
1	29,4	29,28	2	36,43	36,27
1	29,39	29,28	3	42,23	42,28
1	29,39	29,28	3	42,15	42,28
1	29,56	29,28	3	42,25	42,28
1	29,52	29,28	3	42,17	42,28
1	29,39	29,28	3	42,23	42,28
1	29,4	29,28	3	42,15	42,28
1	29,45	29,28	3	42,48	42,28
1	29,29	29,28	3	42,3	42,28
1	29,41	29,28	3	42,27	42,28
1	29,4	29,28	3	42,12	42,28
2	36,5	36,27	3	42,2	42,28
2	36,3	36,27	3	42,32	42,28
2	36,37	36,27	3	42,25	42,28
2	36,5	36,27	3	42,13	42,28
2	36,37	36,27	3	42,37	42,28
2	36,52	36,27	3	42,21	42,28
2	36,37	36,27	3	42,13	42,28
2	36,37	36,27	3	42,1	42,28
2	36,37	36,27	3	42,3	42,28
2	36,37	36,27	3	42,33	42,28

LINEALIDAD DEL SISTEMA DE MEDICION

Nombre del sistema de medición: ANALISIS CON MICROONDAS
 Fecha del estudio: MARZO - ABRIL 2009

Notificado por: VICTORIA VALDERRAMA
 Tolerancia: 0,2%
 Misc:



Linealidad del sistema de medición

Predictor	Coef	Coef. de Error estándar	P
Constante	0,2940	0,1041	0,006
Pendiente	-0,007218	0,002862	0,014

S	0,116843	R-Sq	9,9%
Linealidad	0,037174	%Linealidad	0,7

Sesgo del sistema de medición

Referencia	Sesgo	% Sesgo	P
Promedio	0,0343333	0,7	0,017
29,38	0,0520000	1,0	0,102
36,27	0,0965000	1,9	0,000
42,28	-0,0455000	0,9	0,049



Figura 15.- Análisis Gráfico del Modelo Lineal del Sistema de Medición

RESULTADOS

La ecuación lineal del Sistema de Medición es la siguiente:

$$\text{RESPUESTA} = 0,294 + 0,993 \text{ MAESTRO}$$

$$Y = 0.294 + 0.993 X$$

Tabla 24 - Resumen del Modelo

MODELO	R CUADRADO	R CUADRADO AJUSTADO	ERROR TIPICO DE LA ESTIMACIÓN
1	100,00%	99,95%	0,116843

VARIABLES PREDICTORAS: MAESTRO

Tabla 25 - Análisis de Regresión

MODELO	SUMAS DE CUADRADOS	gl	MEDIA CUADRÁTICA	F	P
REGRESIÓN RESIDUAL TOTAL	1642,7	1	1642,7	120324,29	0
	0,8	58	0		
	1643,5	59			

VARIABLES PREDICTORAS: MAESTRO

VARIABLE DEPENDIENTE: RESPUESTA

Tabla 26 – Coeficientes del Modelo

MODELO	COEFICIENTES		t	P
	COEFICIENTES	E.E.		
RESPUESTA	0,294	0,1041	2,83	0,006
MAESTRO	0,992782	0,002862	346,88	0

El proceso se ajusta a un **modelo Lineal**, como se mostrará a continuación, El porcentaje de linealidad (valor absoluto de la pendiente * 100) es 0.7, que significa que la linealidad del gage (medición) es del 0.7% de la variación total.

El porcentaje de sesgo para el promedio de referencia es 0.7, lo que significa que el sesgo del gage es menor que 0.7% de la variación total observada.

5.3.7 Análisis de Varianzas (Anova) del Sistema de Medición

Al igual que la linealidad, para la obtención de mejores resultados se trabaja con todas las réplicas del análisis. Siendo para este caso: Partes: muestras analizadas 3 y Operadores: 2

Tabla 27 – Análisis de varianzas

OBS.	PARTES	OPERADORES	% SiO2 MICROONDAS (MÉT. EXPERIMENTAL)- RESULTADO
1	1	1	29,15
2	1	1	29,24
3	1	1	29,39
4	1	1	29,4
5	1	1	29,59
6	1	1	29,75
7	1	1	29,41
8	1	1	29,39
9	1	1	29,65
10	1	1	29,46
11	1	2	29,4
12	1	2	29,39
13	1	2	29,56
14	1	2	29,52
15	1	2	29,39
16	1	2	29,4
17	1	2	29,45
18	1	2	29,29
19	1	2	29,41
20	1	2	29,4
21	2	1	36,5
22	2	1	36,3
23	2	1	36,37
24	2	1	36,5
25	2	1	36,37
26	2	1	36,52
27	2	1	36,37
28	2	1	36,37
29	2	1	36,37
30	2	1	36,22
31	2	2	36,35
32	2	2	36,32
33	2	2	36,3
34	2	2	36,48
35	2	2	36,37
36	2	2	36,31
37	2	2	36,33
38	2	2	36,2
39	2	2	36,35
40	2	2	36,43
41	3	1	42,23
42	3	1	42,15
43	3	1	42,25
44	3	1	42,17
45	3	1	42,23
46	3	1	42,15
47	3	1	42,48
48	3	1	42,3
49	3	1	42,27
50	3	1	42,12
51	3	2	42,2
52	3	2	42,32
53	3	2	42,25
54	3	2	42,13
55	3	2	42,37
56	3	2	42,21
57	3	2	42,13
58	3	2	42,1
59	3	2	42,3
60	3	2	42,33

ESTUDIO R&R DEL SISTEMA DE MEDICIÓN - MÉTODO ANOVA

Tabla 28 – Variación de los componentes del Sistema de Medición

FUENTE	VAR.COMP.	%CONTRIBUCIÓN (VAR.COMP)
R&R STMA. MED. TOTAL	0,0118	0,03
REPETIBILIDAD	0,0118	0,03
REPRODUCIBILIDAD	0	0
OPERADORES	0	0
PARTE A PARTE	41,0702	99,97
VARIACION TOTAL	41,082	100

Tabla 29 – Error de Total del Sistema de Medición

FUENTE	%VAR. DE ESTUDIO (%SV)
R&R STMA. MED. TOTAL	1,69
REPETIBILIDAD	1,69
REPRODUCIBILIDAD	0
OPERADORES	0
PARTE A PARTE	99,99
VARIACION TOTAL	100

Número de categorías distintas = 83

Al ser el error de medición (1.69%) menor a 10%, concluimos que tenemos un sistema de medición confiable. Al igual que un número de categorías (83) mayor a 4 por lo que reafirmamos nuestro sistema de medición como confiable, y que nuestro sistema distingue la partes que son diferentes.

Gráficamente también se muestra la afirmación de los resultados obtenidos.

R&R del sistema de medición (ANOVA) para MEDICIÓN.

Nombre del sistema de medición: ANÁLISIS POR MICROONDAS
 Fecha del estudio: MARZO -MAYO 2009

Notificado por: VICTORIA VALDERRAMA
 Tolerancia: 0,2%
 Misc:

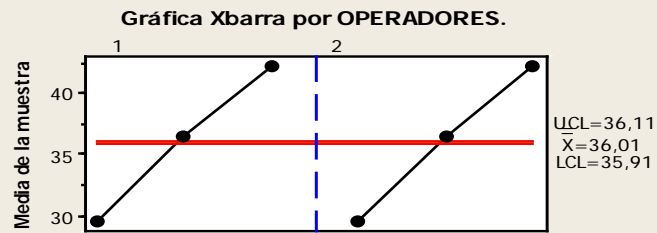
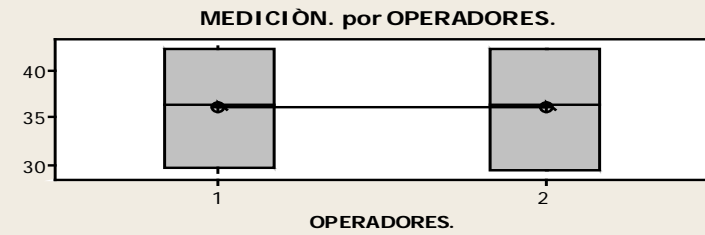
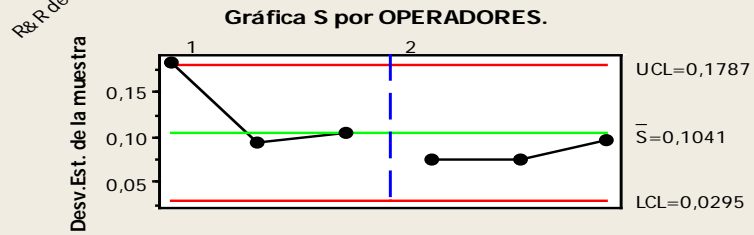
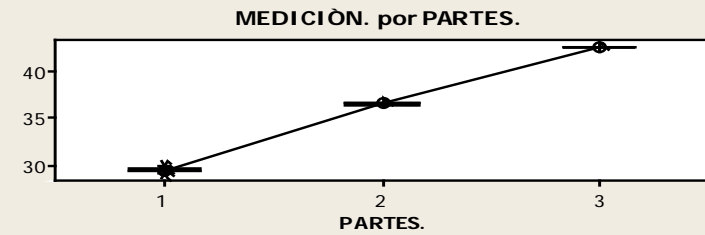


Figura 16.- Análisis Gráfico del Análisis Anova del Sistema de Medición

**5.3.8 Comparación de los Resultados del Parámetro de un Producto
Obtenidos por Procesos Diferentes**

Tabla 30 – Comparación de Resultados

OBSERVACIONES TOTALES	% SiO₂ MICROONDAS (MÉT. EXPERIMENTAL)	% SiO₂ DBCT (MÉT. ESTÁNDAR)
1	36,40	36,20
2	36,44	36,34
3	36,44	36,40
4	36,37	36,25
5	36,29	36,20
6	36,33	36,24
7	36,39	36,26
8	36,34	36,16
9	36,27	36,40
10	36,39	36,28
11	42,19	42,30
12	42,21	42,40
13	42,19	42,25
14	42,39	42,39
15	42,20	42,40
16	42,26	42,19
17	42,19	42,09
18	42,29	42,24
19	42,11	42,30
20	42,31	42,22
21	29,19	29,33
22	29,39	29,23
23	29,67	29,42
24	29,40	29,19
25	29,56	29,50
26	29,39	29,20
27	29,54	29,60
28	29,39	29,31
29	29,37	29,46
30	29,41	29,52
Promedio	36	36
Desv. Estándar (s_i)	5,32	5,36
Varianza (s_i²)	28	29
F calculado	1,015	

Se analizan las 30 observaciones, a través de un análisis de homogeneidad de varianzas, necesario para trabajar posteriormente con una comparación a través de una prueba t – student.

Así comprobaremos la equivalencia entre ambos sistemas de medición, el estándar y el experimental.

Tabla 31 – Prueba F para varianzas de dos muestras

	<i>MÉT. ESTÁNDAR</i>	<i>MÉT. EXPERIMENTAL</i>
Media	35,93814815	35,96449169
Varianza	32,06060028	31,58271917
Observaciones	27	27
Grados de libertad	26	26
F	1,015131095	
P(F<=f) una cola	0,484875151	
Valor crítico para F (una cola)	1,929212675	

F tabulado 1,929212675
 F calculado 1,015

Nuevamente se observa la homogeneidad de varianzas (prueba estadística demostrada en el ítem 5.3.3).

Tabla 32 – Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas iguales

	<i>MÉT. EXPERIMENTAL</i>	<i>MÉT. ESTÁNDAR</i>
Media	35,96449169	35,93814815
Varianza	31,58271917	32,06060028
Observaciones	27	27
Varianza agrupada	31,82165973	
Diferencia hipotética de las media	0	
Grados de libertad	52	
Estadístico t	0,017158513	
P(T<=t) una cola	0,493187913	
Valor crítico de t (una cola)	1,674689154	
P(T<=t) dos colas	0,986375826	
Valor crítico de t (dos colas)	2,006646761	

t experimental	0,017158513
t tabulado	2,006646761

Decisión:

t experimental < t tabulado

Podemos concluir que como la t experimental es menor al t tabulado estadísticamente el proceso experimental con respecto al proceso estándar de trabajo son equivalentes. No ha diferencias significativas entre ambos métodos.

5.4 PROGRAMA DE CONTROL DE LA CALIDAD

5.4.1 Mantenimiento de Gráficos de control

Tabla 33 - Carta de Control R – X

CZn-3 MARZO	CZn-3 ABRIL	CZn-3 MAYO	CARTA R				CARTA x			
			promedio	rango	LIM INF	LIM SUP	R	LIM INF	LIM SUP	X
0,88	0,98	1	0,95333	0,12000	0,00	0,1644	0,0638	0,8898	1,0204	0,955
0,95	0,99	0,99	0,97667	0,04000	0,00	0,1644	0,0638	0,8898	1,0204	0,955
0,95	0,97	1	0,97333	0,03000	0,00	0,1644	0,0638	0,8898	1,0204	0,955
0,95	0,96	1	0,97000	0,05000	0,00	0,1644	0,0638	0,8898	1,0204	0,955
0,9	0,99	0,92	0,93667	0,07000	0,00	0,1644	0,0638	0,8898	1,0204	0,955
0,89	0,93	0,98	0,93333	0,04000	0,00	0,1644	0,0638	0,8898	1,0204	0,955
0,98	0,94	0,99	0,97000	0,05000	0,00	0,1644	0,0638	0,8898	1,0204	0,955
0,89	0,95	1	0,94667	0,11000	0,00	0,1644	0,0638	0,8898	1,0204	0,955
0,9	0,9	1	0,93333	0,00000	0,00	0,1644	0,0638	0,8898	1,0204	0,955
0,89	0,97	0,97	0,94333	0,08000	0,00	0,1644	0,0638	0,8898	1,0204	0,955
0,89	0,97	1	0,95333	0,11000	0,00	0,1644	0,0638	0,8898	1,0204	0,955
0,9	0,98	0,99	0,95667	0,09000	0,00	0,1644	0,0638	0,8898	1,0204	0,955
0,99	0,97	0,95	0,97000	0,04000	0,00	0,1644	0,0638	0,8898	1,0204	0,955

PROMEDIOS	0,95513	0,06385
desv std proceso	0,03771	0,03349

d2	1,693
d3	0,888
A2	1,023
D3	0
D4	2,575
para n=3	

Datos obtenidos en tabla

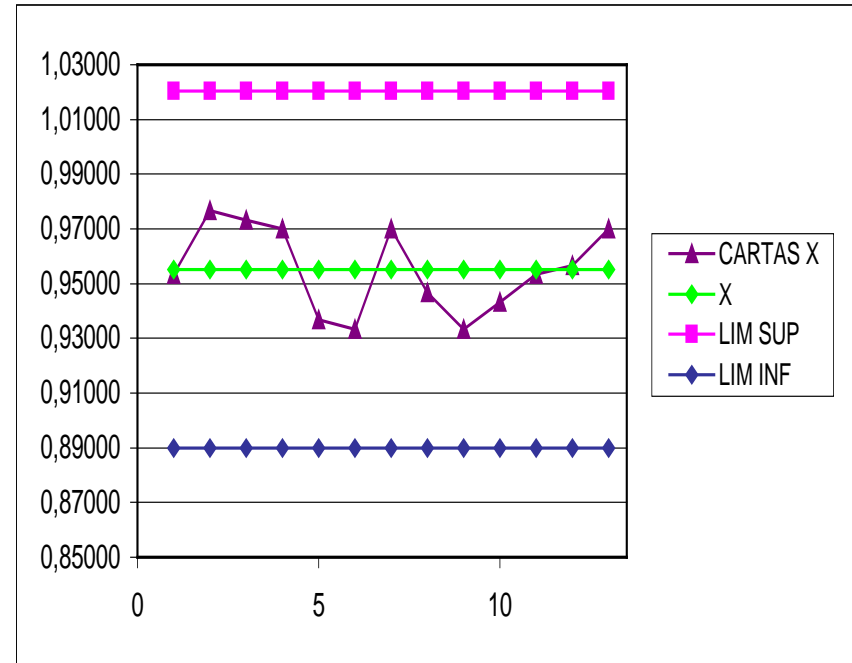
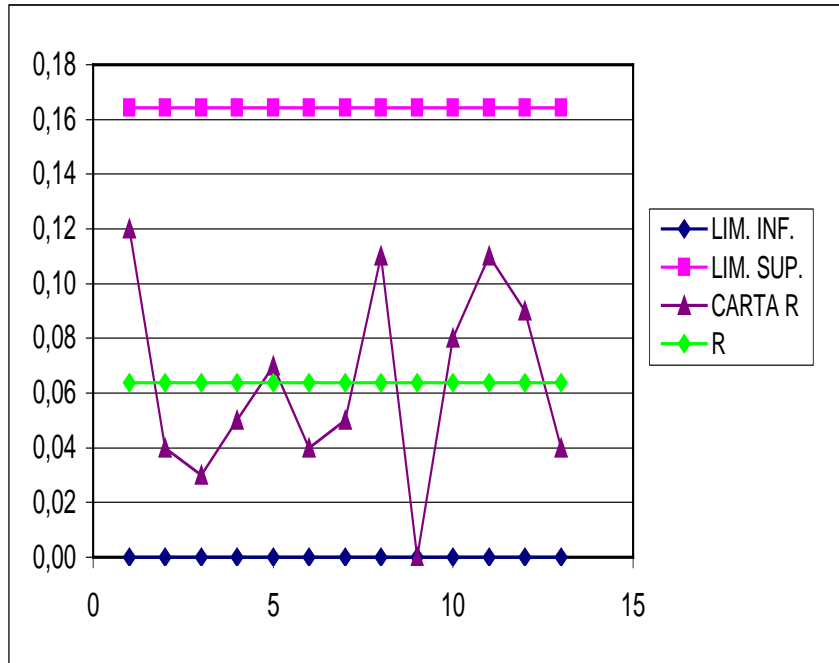


Figura 17.- REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LAS CARTAS DE CONTROL R - X

Tabla 34 - Carta de Control S – X

CZn-3 MARZO	CZn-3 ABRIL	CZn-3 MAYO	CARTA S					CARTA x		
			promedio	desv.std	LIM INF	LIM SUP	S	LIM INF	LIM SUP	X
0,88	0,98	1	0,95333	0,06429	0,00	0,1073	0,0418	0,8735	1,0367	0,955
0,95	0,99	0,99	0,97667	0,02309	0,00	0,1073	0,0418	0,8735	1,0367	0,955
0,95	0,97	1	0,97333	0,02517	0,00	0,1073	0,0418	0,8735	1,0367	0,955
0,95	0,96	1	0,97000	0,02646	0,00	0,1073	0,0418	0,8735	1,0367	0,955
0,9	0,99	0,92	0,93667	0,04726	0,00	0,1073	0,0418	0,8735	1,0367	0,955
0,89	0,93	0,98	0,93333	0,04509	0,00	0,1073	0,0418	0,8735	1,0367	0,955
0,98	0,94	0,99	0,97000	0,02646	0,00	0,1073	0,0418	0,8735	1,0367	0,955
0,89	0,95	1	0,94667	0,05508	0,00	0,1073	0,0418	0,8735	1,0367	0,955
0,9	0,9	1	0,93333	0,05774	0,00	0,1073	0,0418	0,8735	1,0367	0,955
0,89	0,97	0,97	0,94333	0,04619	0,00	0,1073	0,0418	0,8735	1,0367	0,955
0,89	0,97	1	0,95333	0,05686	0,00	0,1073	0,0418	0,8735	1,0367	0,955
0,9	0,98	0,99	0,95667	0,04933	0,00	0,1073	0,0418	0,8735	1,0367	0,955
0,99	0,97	0,95	0,97000	0,02000	0,00	0,1073	0,0418	0,8735	1,0367	0,955

PROMEDIOS	0,95513	0,04177
desv std proceso	0,04713	0,00000

c4	0,8862
B3	0
B4	2,568
A3	1,954
para n=3	

} Datos obtenidos en tabla

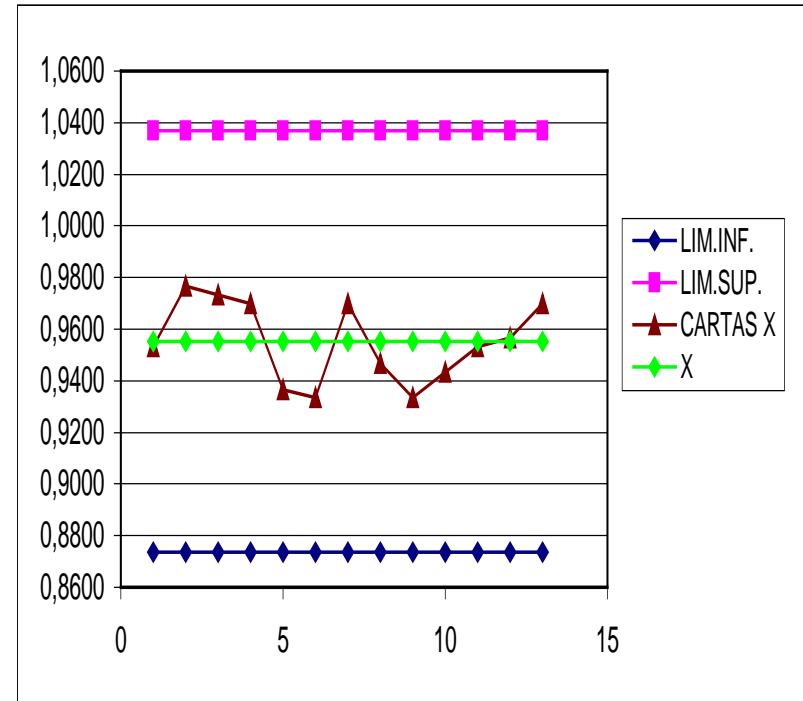
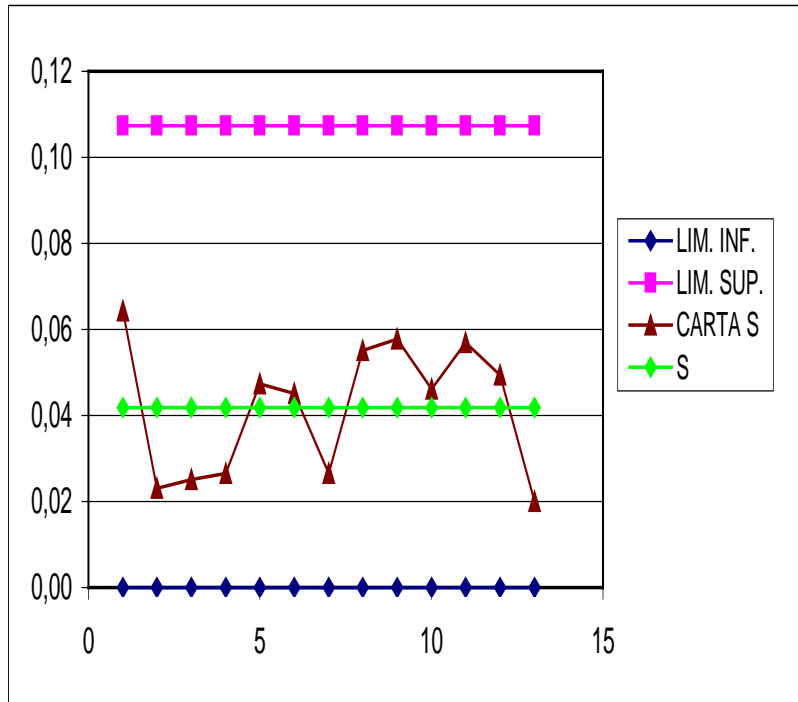


Figura 18.- REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LAS CARTAS DE CONTROL S - X

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1 CONCLUSIONES

1. En base a nuestros resultados podemos concluir que con el uso del horno microondas se obtienen beneficios, siendo los principales la reducción de tiempos de trabajo de 24 horas a solo 2 horas, así como el consumo de reactivos que se reduce a más del 50% utilizado inicialmente con la calefacción convencional presentándose como una alternativa económica bastante atractiva.
2. En el presente estudio, se extrajo una determinada data en la que se realizaron diferentes análisis cumpliendo ciertos requisitos estadísticos como son la normalidad, igualdad de varianzas, así como la realización de diversos Test (Cohran, Mandel y Atipicidad de Datos de Grubbs), que nos permiten asegurar que los datos evaluados son consistentes.
3. De acuerdo a los análisis llevados a nivel de veracidad y precisión, se puede concluir que el método de análisis por Microondas puede ser utilizado para la valoración cuantitativa de muestras de concentrados de minerales, pues el método es trazable con respecto a una muestra de referencia certificada (patrón).
4. A través de las pruebas realizadas a nivel de linealidad podemos concluir que nuestro sistema de medición se ajusta a un modelo lineal, presentando una linealidad y sesgo de 0.7% con respecto a la muestra patrón. Ello está relacionado con la exactitud.

5. A nivel de análisis de varianzas (anova) se obtiene un error total de 1,69% por lo que nuestro sistema de medición se puede decir que es confiable, y un número de categorías de 83, por lo que nuestro sistema distingue las partes que son diferentes, hay independencia entre las variables.
6. Conviene mencionar que se hizo uso de límites de control, eliminando de esta forma datos que puedan ocasionar un bajo resultado en la capacidad del proceso.
7. La radiación de microondas representa un método alternativo para introducir energía en las reacciones, en el cual, es posible obtener una adecuada selectividad o conseguir resultados no accesibles con la calefacción clásica.
8. La validación de métodos proporciona una idea de las capacidades y limitaciones que posee un método analítico cuando se utiliza para el análisis rutinario, de este modo, el concepto de validación expresado es muy similar a lo que se ha denominado la aproximación basada en criterios.
9. En algunos ámbitos se obliga, aún hoy en día, a utilizar un método oficial para producir resultados, en vista de que la legislación termina, siendo frecuentemente obsoleta ante el avance científico. Por ello, esta aproximación puede perjudicar la bondad de los resultados alcanzados, e incluso el avance de las metodologías.
10. El uso de criterios deben cumplirse para una determinada aplicación, en lugar de la prescripción de metodologías analíticas específicas.

6.2 RECOMENDACIONES

1. Es recomendable, para el cumplimiento de aseguramiento de la calidad, la creación de un programa de mantenimiento preventivo para el equipo de microondas, ello dependerá de la frecuencia del uso de la misma, debiendo tener presente que generalmente los programas de mantenimiento varían entre 2 a 3 veces al año, lo cual, permitirá la obtención de resultados confiables para nuestros análisis.
2. No debe dejar de mencionarse, el apropiado ambiente de trabajo, el uso de balanzas en buen estado, las temperaturas adecuadas de trabajo, y el uso de reactivos con grados de pureza específicos, los cuales, deben tenerse en cuenta al momento de su análisis, puesto que todo aquello en conjunto, si es sub utilizado puede generar la aparición de errores sistemáticos en el proceso, lo cual, evidentemente debe evitarse.

CAPÍTULO VII

BIBLIOGRAFÍA

1. De la Hoz Ayuso Antonio, Días Ortiz Ángel, Langa de la Puente Antonio, Moreno Moreno Andrés (1999). *Técnicas no Convencionales en Química. Investigación Química*.
2. EURACHEM (1998). *La Idoneidad de los Métodos Analíticos Guía de Laboratorio para la Validación de Métodos y Temas Conexos*. Teddington Middlesex.
3. Esquema de la Norma Técnica Peruana. *Exactitud (Veracidad y Precisión) de Resultados y Métodos de Medición*. ENTP – ISO 5725 – 2
4. Kuehl Robert O. (2000). *Diseño de experimentos Principios estadísticos de diseño y análisis de investigación*. Thomson Paraninfo, S.A. Segunda edición.
5. Mongay Fernández, Carlos (2005). *Quimiometría*. Universidad de Valencia - España.
6. Tecsup (2008). *Manejo de Datos del Laboratorio Químico*. Programa de Capacitación Continua.
7. Tecsup (2009). *Validación de Métodos Analíticos de Laboratorios según Norma ISO/IEC 17025*. Programa de Capacitación Continua.
8. Skoog A. Douglas, West M. Donald, Holler F. James y Crouch R. Stanley. (2005). *Fundamentos de Química Analítica*. Thomson Paraninfo. Octava Edición.

ANEXOS

ANEXO 1

CERTIFICADO DE ANÁLISIS PARA EL CONTROL UTILIZADO EN EL PROCESO EXPERIMENTAL

Certificate of Analysis		
First issued: November 1996		Last revision: August 1997
CZN-3		
Zinc Concentrate Reference Material		
Certified Values and 95% Confidence Intervals		
Constituent	Certified Value	95% C.I.
Ag	45 µg/g	± 2 µg/g
As	0.039 %	± 0.003 %
Ca	0.058 %	± 0.005 %
Cd	0.248 %	± 0.003 %
Co	0.009 %	± 0.001 %
Cu	0.685 %	± 0.008 %
Fe	9.97 %	± 0.08 %
Mg	0.051 %	± 0.001 %
Pb	0.113 %	± 0.003 %
S	31.6 %	± 0.4 %
Zn	50.92 %	± 0.08 %

Provisional Values and 95% Confidence Intervals		
Constituent	Provisional Value	95% C.I.
Al	0.10 %	± 0.01 %
Hg	5 µg/g	± 1 µg/g
Mn	0.0096 %	± 0.0006 %
Ni	31 µg/g	± 10 µg/g
Sb	10 µg/g	± 2 µg/g
SiO ₂	0.94 %	± 0.06 %

Source

The raw material for CZN-3 is a currently-traded concentrate donated by Kidd Creek Division of Falconbridge Limited, Timmins, Ontario.

Description

The product is a compositional reference material having primarily a sulphide matrix and a zinc concentration of 51 %.

Intended Use

CZN-3 is intended for analysis of zinc, other majors and minors, including penalty elements, and trace elements in a zinc sulphide concentrate.

Instructions for Use

CZN-3 should be used "as is" without drying, to duplicate conditions in the interlaboratory certification program. Thermogravimetric analysis at CANMET showed a moisture content of 0.8%. The contents of the bottle should be thoroughly mixed before taking samples. After opening the sealed pouch, the bottle should be kept in a desiccator, or preferably, resealed under nitrogen to prevent oxidation. Bottles that have been left unsealed are prone to oxidation, which would, in time, cause a lowering of the concentration of the constituents. If CZN-3 is used for major element analysis, such bottles should be discarded and replaced with fresh stock.

Method of Preparation

The raw material, in the form of fine powder, was shipped in three 150-kg lots to CANMET for processing.

Each lot was dried in batches and passed through primary and secondary crushers to breakdown agglomerates. Batches were re-dried at 150 °C for 5 h. The material was screened to -200 mesh. The oversize fraction was milled, in 25-kg batches, in a vibration energy mill, and screened to -200 mesh. The final -200-mesh product weighed 390 kg. CZN-3 was blended in a single lot in a conical blender that had been flushed with nitrogen, and bottled in 200-g units. Each bottle was sealed, under nitrogen, in a mylar-

aluminum foil pouch to provide long-term protection against oxidation.

State of Homogeneity

The homogeneity of the stock with respect to its zinc, cadmium, and lead contents was tested and confirmed at CANMET and Kidd Creek using bottles chosen according to a stratified random sampling scheme. Kidd Creek also determined iron, silver, copper and magnesium. Kidd Creek used titrimetric techniques for the determination of zinc and iron on 0.3-g and 1.0-g samples, respectively. For the other elements, they used a multi-acid digestion of a 0.3-g sample followed by ICP finish (AAS for silver on a 1.0-g sample). CANMET used 0.25-g samples for the titrimetric zinc determinations and a multi-acid digestion of 1-g samples for the ICP determination of cadmium and lead.

Method of Certification

CZN-3 was certified by an interlaboratory analysis program. Forty-one industrial, commercial, and government laboratories participated in a free-choice of method interlaboratory certification program by providing analyses for zinc and many other elements. A statistical analysis of the data yielded a certified value for zinc and ten other major, minor and trace elements, including penalty elements. Provisional status was conferred on six other constituents and information ranges are reported for twelve more. Data for other elements are either inadequate or inconclusive, but are disclosed in the final report.


Legal Notice

The Canadian Certified Reference Materials Project has prepared this reference material and statistically evaluated the analytical data of the interlaboratory certification program to the best of its ability. The purchaser, by receipt hereof, releases and indemnifies the Canadian Certified Reference Materials Project from and against all liability and costs arising out of the use of this material and information.

ANEXO 2

TABLA t - DE STUDENT

Tabla t-Student



Grados de libertad	0,25	0,1	0,05	0,025	0,01	0,005
1	1,0000	3,0777	6,3137	12,7062	31,8210	63,6555
2	0,8165	1,8856	2,9200	4,3027	6,9645	9,9250
3	0,7649	1,6377	2,3534	3,1824	4,5407	5,8408
4	0,7407	1,5332	2,1318	2,7765	3,7469	4,6041
5	0,7257	1,4759	2,0150	2,5706	3,3649	4,0321
6	0,7176	1,4398	1,9432	2,4449	3,1427	3,7074
7	0,7111	1,4148	1,8946	2,3646	2,9979	3,4956
8	0,7064	1,3968	1,8595	2,3060	2,8965	3,3554
9	0,7027	1,3830	1,8331	2,2622	2,8214	3,2498
10	0,6998	1,3722	1,8125	2,2281	2,7638	3,1693
11	0,6974	1,3634	1,7959	2,2010	2,7181	3,1058
12	0,6955	1,3562	1,7823	2,1788	2,6810	3,0545
13	0,6938	1,3502	1,7709	2,1604	2,6503	3,0123
14	0,6924	1,3450	1,7613	2,1448	2,6245	2,9768
15	0,6912	1,3406	1,7531	2,1315	2,6026	2,9457
16	0,6901	1,3368	1,7459	2,1199	2,5835	2,9208
17	0,6892	1,3334	1,7395	2,1095	2,5665	2,8992
18	0,6884	1,3304	1,7341	2,1000	2,5524	2,8784
19	0,6876	1,3277	1,7291	2,0930	2,5395	2,8609
20	0,6870	1,3253	1,7247	2,0860	2,5280	2,8453
21	0,6864	1,3232	1,7207	2,0796	2,5176	2,8314
22	0,6858	1,3212	1,7171	2,0739	2,5083	2,8189
23	0,6853	1,3195	1,7139	2,0687	2,4995	2,8073
24	0,6848	1,3178	1,7109	2,0639	2,4922	2,7970
25	0,6844	1,3163	1,7081	2,0595	2,4851	2,7874
26	0,6840	1,3150	1,7055	2,0555	2,4786	2,7787
27	0,6837	1,3137	1,7033	2,0518	2,4727	2,7707
28	0,6834	1,3125	1,7011	2,0484	2,4671	2,7633
29	0,6830	1,3114	1,6991	2,0452	2,4620	2,7564
30	0,6828	1,3104	1,6973	2,0423	2,4573	2,7500
31	0,6825	1,3095	1,6955	2,0395	2,4528	2,7440
32	0,6822	1,3086	1,6939	2,0369	2,4487	2,7385
33	0,6820	1,3077	1,6924	2,0345	2,4448	2,7333
34	0,6818	1,3070	1,6909	2,0322	2,4411	2,7284
35	0,6816	1,3062	1,6895	2,0301	2,4377	2,7238
36	0,6814	1,3055	1,6883	2,0281	2,4345	2,7195
37	0,6812	1,3049	1,6871	2,0262	2,4314	2,7154
38	0,6810	1,3042	1,6860	2,0244	2,4286	2,7116
39	0,6809	1,3036	1,6850	2,0227	2,4260	2,7079
40	0,6807	1,3031	1,6839	2,0211	2,4233	2,7046
41	0,6805	1,3026	1,6829	2,0195	2,4208	2,7012
42	0,6804	1,3020	1,6820	2,0181	2,4185	2,6981
43	0,6802	1,3015	1,6811	2,0167	2,4163	2,6951
44	0,6801	1,3011	1,6802	2,0154	2,4141	2,6923
45	0,6800	1,3007	1,6794	2,0141	2,4121	2,6895
46	0,6799	1,3002	1,6787	2,0129	2,4102	2,6870
47	0,6797	1,2998	1,6779	2,0117	2,4083	2,6846
48	0,6796	1,2994	1,6772	2,0106	2,4066	2,6822
49	0,6795	1,2991	1,6765	2,0096	2,4049	2,6800

50	0,6794	1,2987	1,6759	2,0086	2,4033	2,6778
51	0,6793	1,2984	1,6753	2,0078	2,4017	2,6757
52	0,6792	1,2979	1,6747	2,0069	2,4002	2,6737
53	0,6791	1,2977	1,6741	2,0067	2,3995	2,6718
54	0,6791	1,2974	1,6736	2,0049	2,3974	2,6700
55	0,6790	1,2971	1,6730	2,0040	2,3961	2,6682
56	0,6789	1,2969	1,6725	2,0032	2,3948	2,6665
57	0,6788	1,2966	1,6720	2,0025	2,3936	2,6649
58	0,6787	1,2963	1,6716	2,0017	2,3924	2,6633
59	0,6787	1,2961	1,6711	2,0010	2,3912	2,6618
60	0,6786	1,2958	1,6706	2,0003	2,3901	2,6603
61	0,6785	1,2956	1,6702	1,9996	2,3890	2,6589
62	0,6785	1,2954	1,6698	1,9990	2,3880	2,6575
63	0,6784	1,2951	1,6694	1,9983	2,3870	2,6561
64	0,6783	1,2949	1,6690	1,9977	2,3860	2,6549
65	0,6783	1,2947	1,6686	1,9971	2,3851	2,6536
66	0,6782	1,2945	1,6683	1,9966	2,3842	2,6524
67	0,6782	1,2943	1,6679	1,9960	2,3833	2,6512
68	0,6781	1,2941	1,6675	1,9955	2,3824	2,6501
69	0,6781	1,2939	1,6672	1,9949	2,3816	2,6490
70	0,6780	1,2938	1,6669	1,9944	2,3808	2,6479
71	0,6780	1,2936	1,6665	1,9939	2,3800	2,6469
72	0,6779	1,2934	1,6663	1,9937	2,3793	2,6458
73	0,6779	1,2933	1,6660	1,9930	2,3785	2,6449
74	0,6778	1,2931	1,6657	1,9925	2,3778	2,6439
75	0,6778	1,2929	1,6654	1,9921	2,3771	2,6430
76	0,6777	1,2928	1,6652	1,9917	2,3764	2,6421
77	0,6777	1,2926	1,6649	1,9913	2,3758	2,6412
78	0,6776	1,2925	1,6646	1,9908	2,3751	2,6403
79	0,6776	1,2924	1,6644	1,9905	2,3745	2,6395
80	0,6776	1,2922	1,6641	1,9901	2,3739	2,6387
81	0,6775	1,2921	1,6639	1,9897	2,3733	2,6379
82	0,6775	1,2920	1,6636	1,9893	2,3727	2,6371
83	0,6775	1,2918	1,6634	1,9890	2,3721	2,6364
84	0,6774	1,2917	1,6632	1,9886	2,3716	2,6356
85	0,6774	1,2916	1,6630	1,9883	2,3710	2,6349
86	0,6774	1,2915	1,6628	1,9879	2,3705	2,6342
87	0,6773	1,2914	1,6626	1,9876	2,3700	2,6335
88	0,6773	1,2912	1,6624	1,9873	2,3695	2,6329
89	0,6773	1,2911	1,6622	1,9870	2,3690	2,6322
90	0,6772	1,2910	1,6620	1,9867	2,3685	2,6316
91	0,6772	1,2909	1,6618	1,9864	2,3680	2,6309
92	0,6772	1,2908	1,6616	1,9861	2,3675	2,6303
93	0,6771	1,2907	1,6614	1,9858	2,3671	2,6297
94	0,6771	1,2906	1,6612	1,9855	2,3667	2,6291
95	0,6771	1,2906	1,6611	1,9852	2,3662	2,6286
96	0,6771	1,2904	1,6609	1,9850	2,3658	2,6280
97	0,6770	1,2903	1,6607	1,9847	2,3654	2,6275
98	0,6770	1,2903	1,6606	1,9845	2,3650	2,6269
99	0,6770	1,2902	1,6604	1,9842	2,3646	2,6264

Proporcionado el Dr. V.P. Spiridonov y A.A. Lopatkin, Tratamiento Matemático de Datos Físico Químicos

ANEXO 3

INDICADORES PARA LAS ESTADÍSTICAS DE h Y k DE MANDEL A UN NIVEL DE SIGNIFICANCIA DEL 1% - CONSISTENCIA DE DATOS

P	h	k								
		n								
		2	3	4	5	6	7	8	9	10
3	1,15	1,71	1,64	1,58	1,53	1,49	1,46	1,43	1,41	1,39
4	1,49	1,91	1,77	1,67	1,60	1,55	1,51	1,48	1,45	1,43
5	1,72	2,05	1,85	1,73	1,65	1,59	1,55	1,51	1,48	1,46
6	1,87	2,14	1,90	1,77	1,68	1,62	1,57	1,53	1,50	1,47
7	1,98	2,20	1,94	1,79	1,70	1,63	1,58	1,54	1,51	1,48
8	2,06	2,25	1,97	1,81	1,71	1,65	1,59	1,55	1,52	1,49
9	2,13	2,29	1,99	1,82	1,73	1,66	1,60	1,56	1,53	1,50
10	2,18	2,32	2,00	1,84	1,74	1,66	1,61	1,57	1,53	1,50
11	2,22	2,34	2,01	1,85	1,74	1,67	1,62	1,57	1,54	1,51
12	2,25	2,36	2,02	1,85	1,75	1,68	1,62	1,58	1,54	1,51
13	2,27	2,38	2,03	1,86	1,76	1,68	1,63	1,58	1,55	1,52
14	2,30	2,39	2,04	1,87	1,76	1,69	1,63	1,58	1,55	1,52
15	2,32	2,41	2,05	1,87	1,76	1,69	1,63	1,59	1,55	1,52
16	2,33	2,42	2,05	1,88	1,77	1,69	1,63	1,59	1,55	1,52
17	2,35	2,44	2,06	1,88	1,77	1,69	1,64	1,59	1,55	1,52
18	2,36	2,44	2,06	1,88	1,77	1,70	1,64	1,59	1,56	1,52
19	2,37	2,44	2,07	1,89	1,78	1,70	1,64	1,59	1,56	1,53
20	2,39	2,45	2,07	1,89	1,78	1,70	1,64	1,60	1,56	1,53
21	2,39	2,46	2,07	1,89	1,78	1,70	1,64	1,60	1,56	1,53
22	2,40	2,46	2,08	1,90	1,78	1,70	1,65	1,60	1,56	1,53
23	2,41	2,47	2,08	1,90	1,78	1,71	1,65	1,60	1,56	1,53
24	2,42	2,47	2,08	1,90	1,79	1,71	1,65	1,60	1,56	1,53
25	2,42	2,47	2,08	1,90	1,79	1,71	1,65	1,60	1,56	1,53
26	2,43	2,48	2,09	1,90	1,79	1,71	1,65	1,60	1,56	1,53
27	2,44	2,48	2,09	1,90	1,79	1,71	1,65	1,60	1,56	1,53
28	2,44	2,49	2,09	1,91	1,79	1,71	1,65	1,60	1,57	1,53
29	2,45	2,49	2,09	1,91	1,79	1,71	1,65	1,60	1,57	1,53
30	2,45	2,49	2,10	1,91	1,79	1,71	1,65	1,61	1,57	1,53

p = número de laboratorios en un determinado nivel

n = número de repeticiones dentro de cada laboratorio en ese nivel

NOTA - Proporcionada por el Dr. J.Mandel y publicada con su autorización.

ANEXO 4

INDICADORES PARA LAS ESTADÍSTICAS DE h Y k DE MANDEL A UN NIVEL DE SIGNIFICANCIA DEL 5% - CONSISTENCIA DE DATOS

p	h	k								
		n								
		2	3	4	5	6	7	8	9	10
3	1,15	1,65	1,53	1,45	1,40	1,37	1,34	1,32	1,30	1,29
4	1,42	1,76	1,59	1,50	1,44	1,40	1,37	1,35	1,33	1,31
5	1,57	1,81	1,62	1,53	1,46	1,42	1,39	1,36	1,34	1,32
6	1,66	1,85	1,64	1,54	1,48	1,43	1,40	1,37	1,35	1,33
7	1,71	1,87	1,66	1,55	1,49	1,44	1,41	1,38	1,36	1,34
8	1,75	1,88	1,67	1,56	1,50	1,45	1,41	1,38	1,36	1,34
9	1,78	1,90	1,68	1,57	1,50	1,45	1,42	1,39	1,36	1,35
10	1,80	1,90	1,68	1,57	1,50	1,46	1,42	1,39	1,37	1,35
11	1,82	1,91	1,69	1,58	1,51	1,46	1,42	1,39	1,37	1,35
12	1,83	1,92	1,69	1,58	1,51	1,46	1,42	1,40	1,37	1,35
13	1,84	1,92	1,69	1,58	1,51	1,46	1,43	1,40	1,37	1,35
14	1,85	1,92	1,70	1,59	1,52	1,47	1,43	1,40	1,37	1,35
15	1,86	1,93	1,70	1,59	1,52	1,47	1,43	1,40	1,38	1,36
16	1,86	1,93	1,70	1,59	1,52	1,47	1,43	1,40	1,38	1,36
17	1,87	1,93	1,70	1,59	1,52	1,47	1,43	1,40	1,38	1,36
18	1,88	1,93	1,71	1,59	1,52	1,47	1,43	1,40	1,38	1,36
19	1,88	1,93	1,71	1,59	1,52	1,47	1,43	1,40	1,38	1,36
20	1,89	1,94	1,71	1,59	1,52	1,47	1,43	1,40	1,38	1,36
21	1,89	1,94	1,71	1,60	1,52	1,47	1,44	1,41	1,38	1,36
22	1,89	1,94	1,71	1,60	1,52	1,47	1,44	1,41	1,38	1,36
23	1,90	1,94	1,71	1,60	1,53	1,47	1,44	1,41	1,38	1,36
24	1,90	1,94	1,71	1,60	1,53	1,48	1,44	1,41	1,38	1,36
25	1,90	1,94	1,71	1,60	1,53	1,48	1,44	1,41	1,38	1,36
26	1,90	1,94	1,71	1,60	1,53	1,48	1,44	1,41	1,38	1,36
27	1,91	1,94	1,71	1,60	1,53	1,48	1,44	1,41	1,38	1,36
28	1,91	1,94	1,71	1,60	1,53	1,48	1,44	1,41	1,38	1,36
29	1,91	1,94	1,72	1,60	1,53	1,48	1,44	1,41	1,38	1,36
30	1,91	1,94	1,72	1,60	1,53	1,48	1,44	1,41	1,38	1,36

p = número de laboratorios en un determinado nivel

n = número de repeticiones dentro de cada laboratorio en ese nivel

NOTA - Proporcionada por el Dr. J.Mandel y publicada con su autorización.

ANEXO 5

VALORES CRÍTICOS PARA LA PRUEBA DE GRUBBS - CONSISTENCIA DE DATOS

<i>P</i>	Uno más grande o uno más pequeño		Dos más grandes o dos más pequeños	
	Superior 1%	Superior 5%	Inferior 1%	Inferior 5%
3	1,155	1,155	-	-
4	1,496	1,481	0,000 0	0,000 2
5	1,764	1,715	0,001 8	0,009 0
6	1,973	1,887	0,011 6	0,034 9
7	2,139	2,020	0,030 8	0,070 8
8	2,274	2,126	0,056 3	0,110 1
9	2,387	2,215	0,085 1	0,149 2
10	2,482	2,290	0,115 0	0,186 4
11	2,564	2,355	0,144 8	0,221 3
12	2,636	2,412	0,173 8	0,253 7
13	2,699	2,462	0,201 6	0,283 6
14	2,755	2,507	0,228 0	0,311 2
15	2,806	2,549	0,253 0	0,336 7
16	2,852	2,585	0,276 7	0,360 3
17	2,894	2,620	0,299 0	0,382 2
18	2,932	2,651	0,320 0	0,402 5
19	2,968	2,681	0,339 8	0,421 4
20	3,001	2,709	0,358 5	0,439 1
21	3,031	2,733	0,376 1	0,455 6
22	3,060	2,758	0,392 7	0,471 1
23	3,087	2,781	0,408 5	0,485 7
24	3,112	2,802	0,423 4	0,499 4
25	3,135	2,822	0,437 6	0,512 3
26	3,157	2,841	0,451 0	0,524 5
27	3,178	2,859	0,463 8	0,536 0
28	3,199	2,876	0,475 9	0,547 0
29	3,218	2,893	0,487 5	0,557 4
30	3,236	2,908	0,498 5	0,567 2
31	3,253	2,924	0,509 1	0,576 6
32	3,270	2,938	0,519 2	0,585 6
33	3,286	2,952	0,528 8	0,594 1
34	3,301	2,965	0,538 1	0,602 3
35	3,316	2,979	0,546 9	0,610 1
36	3,330	2,991	0,555 4	0,617 5
37	3,343	3,003	0,563 6	0,624 7
38	3,356	3,014	0,571 4	0,631 6
39	3,369	3,025	0,578 9	0,638 2
40	3,381	3,036	0,586 2	0,644 5

Tomada de la referencia [4] del anexo C, con el permiso de la American Statistical Association.
p = número de laboratorios en un determinado nivel

ANEXO 6

CONSTANTES ESTADÍSTICAS UTILIZADAS PARA GRAFICAR LAS CARTAS DE CONTROL

Observations in Sample, <i>n</i>	Chart for Averages			Chart for Standard Deviations						Chart for Ranges						
	Factors for Control Limits			Factors for Center Line		Factors for Control Limits				Factors for Center Line		Factors for Control Limits				
	<i>A</i>	<i>A</i> ₂	<i>A</i> ₃	<i>c</i> ₄	<i>1/c</i> ₄	<i>B</i> ₅	<i>B</i> ₄	<i>B</i> ₅	<i>B</i> ₆	<i>d</i> ₂	<i>1/d</i> ₂	<i>d</i> ₃	<i>D</i> ₁	<i>D</i> ₂	<i>D</i> ₃	<i>D</i> ₄
2	2.121	1.880	2.659	0.7979	1.2533	0	3.267	0	2.606	1.128	0.8865	0.853	0	3.686	0	3.267
3	1.732	1.023	1.954	0.8862	1.1284	0	2.568	0	2.276	1.693	0.5907	0.888	0	4.358	0	2.575
4	1.500	0.729	1.628	0.9213	1.0854	0	2.266	0	2.088	2.059	0.4857	0.880	0	4.698	0	2.282
5	1.342	0.577	1.427	0.9400	1.0638	0	2.089	0	1.964	2.326	0.4299	0.864	0	4.918	0	2.115
6	1.225	0.483	1.287	0.9515	1.0510	0.030	1.970	0.029	1.874	2.534	0.3946	0.848	0	5.078	0	2.004
7	1.134	0.419	1.182	0.9594	1.0423	0.118	1.882	0.113	1.806	2.704	0.3698	0.833	0.204	5.204	0.076	1.924
8	1.061	0.373	1.099	0.9650	1.0363	0.185	1.815	0.179	1.751	2.847	0.3512	0.820	0.388	5.306	0.136	1.864
9	1.000	0.337	1.032	0.9693	1.0317	0.239	1.761	0.232	1.707	2.970	0.3367	0.808	0.547	5.393	0.184	1.816
10	0.949	0.308	0.975	0.9727	1.0281	0.284	1.716	0.276	1.669	3.078	0.3249	0.797	0.687	5.469	0.223	1.777
11	0.905	0.285	0.927	0.9754	1.0252	0.321	1.679	0.313	1.637	3.173	0.3152	0.787	0.811	5.535	0.256	1.744
12	0.866	0.266	0.886	0.9776	1.0229	0.354	1.646	0.346	1.610	3.258	0.3069	0.778	0.922	5.594	0.283	1.717
13	0.832	0.249	0.850	0.9794	1.0210	0.382	1.618	0.374	1.585	3.336	0.2998	0.770	1.025	5.647	0.307	1.693
14	0.802	0.235	0.817	0.9810	1.0194	0.406	1.594	0.399	1.563	3.407	0.2935	0.763	1.118	5.696	0.328	1.672
15	0.775	0.223	0.789	0.9823	1.0180	0.428	1.572	0.421	1.544	3.472	0.2880	0.756	1.203	5.741	0.347	1.653
16	0.750	0.212	0.763	0.9835	1.0168	0.448	1.552	0.440	1.526	3.532	0.2831	0.750	1.282	5.782	0.363	1.637
17	0.728	0.203	0.739	0.9845	1.0157	0.466	1.534	0.458	1.511	3.588	0.2787	0.744	1.356	5.820	0.378	1.622
18	0.707	0.194	0.718	0.9854	1.0148	0.482	1.518	0.475	1.496	3.640	0.2747	0.739	1.424	5.856	0.391	1.608
19	0.688	0.187	0.698	0.9862	1.0140	0.497	1.503	0.490	1.483	3.689	0.2711	0.734	1.487	5.891	0.403	1.597
20	0.671	0.180	0.680	0.9869	1.0133	0.510	1.490	0.504	1.470	3.735	0.2677	0.729	1.549	5.921	0.415	1.585
21	0.655	0.173	0.663	0.9876	1.0126	0.523	1.477	0.516	1.459	3.778	0.2647	0.724	1.605	5.951	0.425	1.575
22	0.640	0.167	0.647	0.9882	1.0119	0.534	1.466	0.528	1.448	3.819	0.2618	0.720	1.659	5.979	0.434	1.566
23	0.626	0.162	0.633	0.9887	1.0114	0.545	1.455	0.539	1.438	3.858	0.2592	0.716	1.710	6.006	0.443	1.557
24	0.612	0.157	0.619	0.9892	1.0109	0.555	1.445	0.549	1.429	3.895	0.2567	0.712	1.759	6.031	0.451	1.548
25	0.600	0.153	0.606	0.9896	1.0105	0.565	1.435	0.559	1.420	3.931	0.2544	0.708	1.806	6.056	0.459	1.541

For $n > 25$

$$A = \frac{3}{\sqrt{n}}, \quad A_3 = \frac{3}{c_4 \sqrt{n}}, \quad c_4 = \frac{4(n-1)}{4n-3}$$

$$B_5 = 1 - \frac{3}{c_4 \sqrt{2(n-1)}}, \quad B_4 = 1 + \frac{3}{c_4 \sqrt{2(n-1)}}$$

$$B_5 = c_4 - \frac{3}{\sqrt{2(n-1)}}, \quad B_6 = c_4 + \frac{3}{\sqrt{2(n-1)}}$$