

UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ÁNDRÉS
FACULTAD TÉCNICA
CARRERA DE QUÍMICA INDUSTRIAL



VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE ENSAYO DE WOLFRAM
(Según el requerimiento de la Norma NB – ISO – IEC – 17025:2005)
PARA OPTAR AL NIVEL ACADÉMICO DE LICENCIATURA

MEMORIA TÉCNICA

POSTULANTE: Sandra Gimena Arroyo Flores

TUTOR: Ing. Luis Cuevas

LA PAZ – BOLIVIA

2011

DEDICATORIA

A mis papás y hermanos por que siempre me han
apoyado en las buenas y en las malas.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por darme la luz de la vida y guiarme en el camino de mi vida.

A mi queridos padres Antonia y Santiago, y mis hermanos Zulema, Edson, Omar y Richard por que siempre creyeron en mi y me dieron el apoyo necesario en los momentos más difíciles de mi vida.

A mis sobrinos Soledad, Tristania, Renan y Pandora por darme ese momento de felicidad para seguir adelante.

A mis cuñados por que me siempre me dieron una palabra de aliento para continuar.

A mis docentes de la Facultad Técnica en especial al Lic. Oswaldo Valenzuela, Lic. Rafael Onofre, Lic. Edmundo Ovando y Ing. Luís Cuevas, por haberme dado el apoyo no solo como docentes, también como amigos.

A mis amigos Lic. Luís Cáceres y Lic. Samuel Fernández por los momentos que pasamos y todas las enseñanzas que me dieron.

A mis compañeros de trabajo en especial a Claudia, por aguantar y soportar mis momentos de mal humor, acompañándome a llevar las cargas diarias del trabajo.

A mis jefes Ing. Carlos Aguirre y Lic. Raúl Aguirre por darme la oportunidad de pertenecer al grupo Emura.

A Lidia porque haber creído en mi y haberme ayudado a estar en esta parte de mi carrera.

RESUMEN

Laboratorios EMURA SRL al tratar de demostrar su competencia con respecto a otros laboratorios, la confiabilidad de los resultados de ensayo emitidos y la mejora continua, decide implementar un Sistema de Gestión de Calidad según la Norma Boliviana NB – ISO – IEC 17025:2005.

Dicha Norma establece los requisitos generales que un laboratorio debe cumplir para que se reconozca su competencia para realizar ensayos y/o calibraciones. Siendo necesaria la implementación de un Sistema de Gestión de Calidad con el cual se trata de cumplir los requisitos reglamentarios y de seguridad en las operaciones del laboratorio. Siendo uno de los más importantes la validación de los métodos de ensayo.

De esta forma asegurando el producto, que en este caso es el resultado de ensayo.

El presente trabajo muestra el esfuerzo realizado por los químicos del laboratorio al realizar la Validación de los métodos de ensayo.

El método a describir es “DETERMINACIÓN DE WOLFRAM POR DIGESTIÓN ÁCIDA”.

Por ser el Wolfram el principal elemento con el que el laboratorio trabaja.

INDICE

DEDICATORIA	i
AGRADECIMIENTOS	ii
RESUMEN	iii
INDICE GENERAL	iv
INDICE ANEXOS	v
CONTENIDO	
AREA I DESCRIPCIÓN DE LA ACTIVIDAD LABORAL	1
AREA II	4
1. SECCIÓN DIAGNOSTICA	4
1.1 ANTECEDENTES	4
1.2 IDENTIFICACIÓN DEL PROBLEMA	4
2. SECCIÓN PROPOSITIVA	5
2.1 OBJETIVOS Y JUSTIFICACIÓN	5
2.2 INTRODUCCIÓN	6
2.3 GENERALIDADES	7
2.4 PARTE EXPERIMENTAL	28
3. SECCIÓN CONCLUSIVA	57
3.1 CONCLUSIONES	57
3.2 RECOMENDACIONES	58
3.3 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59

INDICE ANEXOS

ANEXO I ANALISIS DE LA ACTIVIDAD LABORAL	60
ANEXO II METODO DE ENSAYO	62

AREA I

1. DESCRIPCIÓN DE LA ACTIVIDAD LABORAL

Laboratorios EMURA S.R.L (EMURA= Empresa Minera la Urania) es creada con el objetivo de brindar servicios solo para la Comercializadora EMURA SRL en los ensayos de wolfram, estaño, arsénico y azufre, pero al pasar el tiempo el laboratorio se convierte en un laboratorio de 3° parte, esto quiere decir que el laboratorio puede brindar servicios a personas o empresas externas.

A la fecha laboratorios EMURA SRL realiza ensayos de todo tipo de minerales, por ejemplo: Zn, Fe, Pb, As, etc. Además de realizar el control del proceso en la Comercializadora EMURA SRL.

La principal actividad desarrollada en el laboratorio es el ensayo de wolfram, para lo cual se emplea el método de digestión ácida (método desarrollado por el laboratorio). El ensayo empieza con la recepción de la muestra, la preparación de la muestra (malla 200), posteriormente se realiza el pesaje de la muestra, el ataque ácido, la eliminación de impurezas y finalmente se llega al producto deseado que es el resultado de ensayo.

Los desechos químicos que en su mayoría son soluciones ácidas son sometidos a un tratamiento, para que de esta forma se evite la contaminación ambiental.

Los cargos desempeñados y la relación de Subordinación y Superordenación son detallados en el cuadro 1

CUADRO 1
SUBORDINACIÓN Y SUPERORDENACIÓN

CARGO	TIEMPO DE TRABAJO	EMPRESA	RESPONSABILIDAD	SUBORDINACIÓN	SUPERORDENACIÓN	CARGA HORARIA
Analista químico y investigador de apoyo	2003 – 08 al 2005 - 10	IBTEN (Instituto Boliviano de Ciencia y Tecnología Nuclear	- Análisis químico de aguas, suelos, vegetales.	Jefe del área de química	Personal de limpieza	Tiempo completo
Analista químico	2006 – 08 – 09 hasta la fecha	Laboratorios EMURA SRL	<ul style="list-style-type: none"> - Análisis químico (gravimétrico, volumétrico e instrumental) - Encargada del área inorgánica. - Desarrollo de métodos y documentos de calidad. - Responsable del control de documentos. - Responsable del área instrumental. - Validación de métodos de ensayo (wolfram, arsénico y estaño). - Responsable de mantenimiento y verificación de equipos y reactivos. 	Jefe de laboratorio	Personal de limpieza y seguridad.	Tiempo completo
Supervisor Técnico	2008 – 04 – 09 hasta la fecha	Laboratorios EMURA SRL	<ul style="list-style-type: none"> - Análisis químico. - Responsable del control de documentos. - Desarrollo de métodos y documentos de calidad. - Validación de métodos de ensayo (wolfram, arsénico y estaño). - Responsable de mantenimiento y verificación de equipos y reactivos. 	Gerencia General y Gerencia Técnica	Analistas químicos, personal de limpieza y seguridad.	Tiempo completo
Gerente Técnico	2010 – 02 – 05 hasta la fecha	Laboratorios EMURA SRL	<ul style="list-style-type: none"> - Responsable de administración del laboratorio. - Supervisor Técnico. - Análisis químico. - Revisión, desarrollo y aprobación de métodos y documentos de calidad. - Validación de métodos de ensayo (wolfram, arsénico y estaño). - Responsable de mantenimiento y verificación de equipos y reactivos. - Responsable del control de calidad de los resultados de ensayo. 	Gerencia General y Alta Dirección	Analistas químicos, coordinador de calidad, personal de limpieza y seguridad.	Tiempo completo



AREA II

1. SECCIÓN DIAGNOSTICA

1.1 ANTECEDENTES

Laboratorios EMURA SRL con el fin de demostrar su competencia para realizar ensayos decide inscribirse en el programa de acreditación organizado por la DTA (Dirección Técnica de Acreditación) dependiente del IBMETRO (Instituto Boliviano de Metrología), institución autorizada para la acreditación de laboratorios de ensayo y calibración en Bolivia.

En dicha acreditación se evalúa el grado de implementación de los requisitos de la norma.

Para alcanzar la acreditación se siguieron una serie de evaluaciones en las cuales se fue revisando nuestro Sistema de Gestión de Calidad que rigen nuestras operaciones tanto en la parte administrativa como técnica.

1.2 IDENTIFICACIÓN DEL PROBLEMA

La implementación de un Sistema de Gestión de Calidad en Laboratorios EMURA SRL hace que se deba cumplir con los requisitos exigidos por la Norma NB – ISO – IEC 17025:2005¹ siendo uno de los requisitos la validación² de los métodos de ensayos desarrollados por el laboratorio y que se encuentran dentro de nuestro alcance de acreditación, los cuales son:

- Determinación de Wolfram
- Determinación de Arsénico
- Determinación de Estaño
- Determinación de Azufre

1 El laboratorio debe establecer, implementar y mantener un sistema de gestión de la calidad adecuado al alcance de sus actividades. (NB-ISO-IEC 17025:2005 apartado 4.2)

2 El laboratorio debe validar los métodos no normalizados, los métodos diseñados/desarrollados por el laboratorio, métodos fuera de su alcance previsto y las ampliaciones y modificaciones de métodos normalizados para confirmar que los métodos son apropiados para el uso previsto. (NB-ISO-IEC 17025:2005 apartado 5.4.5.2)

2. SECCIÓN PROPOSITIVA

En este acápite se propone los aspectos a considerar para resolver el problema identificado y lograr nuestro objetivo.

2.1 OBJETIVOS Y JUSTIFICACIÓN

2.1.1 OBJETIVO GENERAL

Validar el método de ensayo químico para la determinación de wolfram realizado por Laboratorios Emura S.R.L. según requerimiento de la Norma NB – ISO – IEC 17025:2005.

2.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ⇒ Conocer el contenido de la Norma NB – ISO – IEC 17025:2005.
- ⇒ Desarrollar un sistema de gestión de calidad para las actividades administrativas y técnicas.
- ⇒ Determinar la estimación de la incertidumbre de medición.
- ⇒ Realizar el control de datos.
- ⇒ Conocer las herramientas estadísticas usadas en el proceso de validación, precisión, límite de detección, límite de cuantificación, robustez, exactitud, etc.

2.1.3 JUSTIFICACIÓN

Laboratorios Emura S.R.L. es una entidad que busca la acreditación no solo a nivel nacional, también a nivel internacional para esto el laboratorio se encuentra en el programa de acreditación para la competencia en la realización de ensayos que se realizan utilizando métodos normalizados, métodos no normalizados y métodos desarrollados por el propio laboratorio, por esta razón nace la necesidad de validar los métodos utilizados por el laboratorio además de ser un requisito exigido por la norma, siendo otro problema el no contar con métodos normalizados en matrices de wolframita y scheelita que son los minerales con los cuales el laboratorio trabaja constantemente y estos encontrándose dentro del alcance para la acreditación.

2.2 INTRODUCCIÓN

Las principales actividades desarrolladas por un laboratorio de ensayo se realizan en función del tipo de muestra de los clientes y las salidas que son los resultados plasmados en un informe de ensayo, mostrando de esta forma que el principal producto de un laboratorio son los resultados. Lo que significa que todas las actividades que se desarrollan son orientadas hacia la obtención del producto final.

Para que estas actividades se lleven a cabo el laboratorio de ensayo debe tener los elementos que afectan su competencia técnica, los cuales son mostrados en la figura 1.

FIG. 1 ELEMENTOS QUE AFECTAN LA COMPETENCIA DEL LABORATORIO

Por esto los métodos de ensayo son fundamentales para las diferentes actividades, por consiguiente la validación de un método es un requisito muy importante para el análisis químico.

2.3 GENERALIDADES

El Laboratorio a desarrollado sus procedimientos para la determinación de wolfram (WO_3), azufre (S), estaño (Sn) y arsénico (As), los cuales se encuentra dentro del alcance del laboratorio para la acreditación, debiendo ser validados para asegurar la calidad de los resultados y conocer bajo que rangos se esta trabajando o se puede trabajar.

Para lleva a cabo la validación deben conocerse diferentes aspectos, tales como:

2.3.1 HERRAMIENTAS USADAS PARA EL TRATAMIENTO DE DATOS EN LA VALIDACIÓN.

Las herramientas necesarias para la manipulación de los datos en el laboratorio de análisis son los parámetros estadísticos: representatividad (reglas de toma de muestra), exactitud (trazabilidad), precisión (incertidumbre), sensibilidad (límites de detección), etc.

2.3.1.1 Media aritmética

Si se realiza una serie de mediciones, obteniéndose los resultados x_1, x_2, \dots, x_n la media aritmética se denota \bar{x} y se calcula dividiendo la suma de los datos por el número de las mismas:

(1)

2.3.1.2 Distribución Normal

Cuando realizamos repetidas mediciones, los resultados pueden visualizarse fácilmente mediante histogramas fig. 2

FIG. 2 HISTOGRAMA DE UNA SERIE DE DATOS

2.3.1.3 Mediana

Su evaluación depende del número de mediciones “n”, si n es par, la mediana es el valor medio de los dos datos del centro de la serie de datos y si es impar la media es el valor medio de la serie de datos.

2.3.1.4 Pruebas de significación

Para demostrar que los resultados están estadísticamente dentro de niveles de exactitud y precisión adecuados, se utiliza las pruebas significación, tales como comparación de medias de dos muestras apareadas (test estadístico), prueba de Chi “cuadrado”, prueba de F para comparar desviaciones.

FIG. 3 COMPARACIÓN ESTADÍSTICA DE DOS VARIABLES

El punto de inicio son las dos hipótesis que se plantean:

- **Hipótesis Nula (H_0):** No existen diferencias significativas entre nuestras observaciones y una referencia o entre conjunto de datos.
- **Hipótesis alternativa (H_1):** Si existen diferencias significativas entre nuestras observaciones y una referencia entre conjuntos de datos.

En ambos casos se evalúa la validez a través de pruebas estadísticas las cuales son varias pero, la más conocida y la que se uso es la de test estadístico.

2.3.2 ERRORES

La influencia de los errores de las distintas variables en un sistema de medición no permite que los procesos alcancen los resultados planificados, cuando los mismos no están controlados.

FIG. 4 DISPERSIÓN Y POSICIÓN DE LOS RESULTADOS

El error experimental como se observa en la figura 4 no solo afecta en la posición del valor central, este también afecta en la dispersión de los valores individuales; es así que para fines de análisis, los científicos han clasificado el error experimental en tres categorías:

- a) Errores sistemáticos (efecto en la posición).
- b) Errores crasos (efecto en la posición).
- c) Errores aleatorios o accidentales (efecto en la dispersión).

2.3.2.1 ERRORES SISTEMÁTICOS

Son errores que se originan por las imperfecciones de los métodos de medición. Por ejemplo: un reloj atrasado o adelantado, o en una regla dilatada, el error de paralaje, afectando estos a nuestros resultados pero siempre en un mismo sentido.

Los errores sistemáticos son los que en principio se pueden evitar, corregir o compensar. Estos alteran la medida por no tomar en cuenta alguna circunstancia que afecta el resultado siempre igual, dando lugar a un alejamiento hacia un sentido del valor verdadero.

Los errores sistemáticos se pueden originar por:

- Defectos o falta de calibración de los instrumentos de medida.
- El estado de las instalaciones y condiciones ambientales en que se realizan los experimentos o medidas.
- Malos hábitos y forma peculiar de realizar las observaciones por parte del experimentador.
- La limitada precisión de las constantes universales de las ecuaciones que se usan para el diseño y calibración de los instrumentos.

Conociendo la fuente del error sistemático se puede evaluar su influencia en la magnitud que se mide, y en varios casos estos se pueden excluir total o parcialmente, eliminado la fuente que lo provoca o introduciendo la corrección que tiene en cuenta aproximadamente su influencia, o comparar nuestras mediciones con otros métodos alternativos y realizar un análisis crítico y cuidadoso del procedimiento empleado. También es recomendable intercalar en el proceso de medición patrones confiables que permitan calibrar el instrumento durante la medición.

Los errores sistemáticos al afectar la posición de los resultados, afectan la característica de calidad como es el sesgo y su estimación se la realiza empleando la siguiente ecuación:

Donde: b = sesgo
 X = promedio de una serie de mediciones
 μ = valor verdadero

2.3.2.2 ERROR CRASO

Los errores crasos o espuricos poseen características básicas semejantes a los errores sistemáticos pero su magnitud es notablemente superior. Son muy fáciles de detectar y eliminar.

2.3.2.3 ERROR ALEATORIO O ACCIDENTAL

Los errores aleatorios o accidentales son debido a perturbaciones individuales y fluctuantes que se combina para dar lugar a que la repetición de una misma medición dé en cada ocasión un valor distinto.

De lo anterior se deduce que estos errores no son evitables ni previsible por parte del técnico, pero trabajando en condiciones controladas tomando ciertas precauciones es posible reducir estas variaciones aleatorias en mediciones sucesivas, también pudiéndose estimar.

Los errores aleatorios afectan la dispersión de los resultados, constituyen la característica de calidad básica denominada precisión y son estimados con la desviación estándar empleando la siguiente ecuación.

Una vez conocido el sesgo y la precisión se puede estimar el error total aplicando el principio de propagación de errores:

Si el valor de referencia μ se conoce se puede calcular el error cuadrático medio relativo (ECMR).

2.3.3 PARÁMETROS DE VALIDACIÓN

Cuando el método es realizado por el laboratorio y que no se encuentra en normas, este debe demostrarse que es adecuado para la aplicación que se le pretende dar, siendo necesario determinar características tales como:

2.3.3.1 Linealidad / función respuesta

2.3.3.2 Precisión

2.3.3.3 Exactitud

2.3.3.4 Límite de detección y Límite de cuantificación

2.3.3.5 Selectividad / Especificidad

2.3.3.6 Robustez

2.3.3.7 Incertidumbre

Para llevar a cabo la validación del método es necesario realizar un procedimiento de validación, en el cual pudiéndose incluir el muestreo, la manipulación y la preparación de la muestra.

2.3.3.1 LINEALIDAD / FUNCIÓN RESPUESTA

La linealidad nos muestra la menor y la mayor concentración de analito en la muestra (incluyendo estas concentraciones) para las cuales se demostrará que el método tiene el nivel adecuado de precisión, exactitud y linealidad.

El comportamiento lineal de un método, debe ser demostrado del intervalo en el cual es probable que se trabaje. Este intervalo varía dependiendo del tipo de determinaciones a realizar.

En primer lugar conviene cerciorarse de que el intervalo lineal dinámico del sistema sea más amplio que el intervalo de concentraciones a estudiar. Para ello puede efectuarse un tanteo previo para abarcar un rango de concentraciones más amplio que el intervalo de concentraciones a establecer. Si la sensibilidad del sistema se mantiene constante se puede continuar con el estudio completo de finalidad. Si la sensibilidad es variable, es recomendable efectuar el estudio de linealidad a dos niveles de concentración.

Los estimadores de regresión son:

- ❖ Coeficiente de correlación
- ❖ Pendiente
- ❖ Intercepto

Entre la respuesta y la concentración del analito y/o material de referencia se debe evaluar la relación que existe entre estas dos variables del sistema, para esto se aplica el principio de la covarianza, que viene dado:

Donde:

\bar{x} e \bar{y} son las medias de muestra promedio (matriz 1) y promedio (matriz2) y n es el tamaño de la muestra.

Si

$Cov = 0$, el sistema esta incorrelacionado

$Cov < 0$, las variables tienen una proporcionalidad indirecta

$Cov > 0$, las variables tienen una directa proporcionalidad

También se debe realizar una verificación del modelo lineal.

Calcular el valor de t de Student (t_c), de la siguiente manera:

Δονδε: ρ εσ ελ χοεφιχιεντε δε χορρελαχι \sqrt{n} λινεαλ

N εσ ελ νυμερο δε μεδιχιονεσ

a) Βυσχαρ ελ παλορ ταβυλαδο δε τ ($\tau_{\alpha\beta}$) εν λα ταβλα δελ ανεξο, παρα υν νι πελ δε χομφιανζα δελ 95% παρα υνα πρυεβα δε τ δε δοσ χολασ χον ($n \geq 2$) γραδοσ δε λιβερταδ.

b) ρεριφιχαρ λα λινεαλιδαδ μεδιαντε ελ πλαντεαμιεντο δε λα σιγυιεντε ηιπ \sqrt{n} τεσισ νυλα:

Πλαντεαμιεντο δε λα ηιπ \sqrt{n} τεσισ νυλα:

H_0 : νο εξιστε χορρελαχι \sqrt{n} εντρε ξ ε ψ .

Αλτερνατιπασ:

H_1 : Σι $\tau_{\chi\alpha\lambda} \neq \tau_{\alpha\beta}$, (τεστ δε δοσ χολασ) ψ

σε αχεπτα H_0

Σηλα περιφιχαχι ίν νοσ ινδιχα θυε ελ χομπορταμειντο εσ λινεαλ, χοντινυαμοσ χον
ελ σι_γυιεντε ποντο, χασο χοντραριο αναλιζαρ λασ χαυσασ πορ λασ θυε ελ σιστεμα νο
χορρεσπονδε α υν μοδελο λινεαλ, σι εσ νεχεσαριο ρεπετιρ ελ προχεδιμειντο

2.3.3.2 PRECISIÓN.

La precisión de un método de ensayo es el grado de concordancia entre los resultados de pruebas individuales, cuando dicho método es aplicado repetidamente a la determinación de una muestra. Se han encontrado necesarias dos condiciones de precisión, denominadas repetibilidad y reproducibilidad, y para muchos casos prácticos, útiles para describir la variabilidad de un método de medición.

La repetibilidad se refiere al grado de concordancia de los resultados de un método cuando este es aplicado repetidas veces, bajo las mismas condiciones, es decir que depende solamente de la distribución de los errores aleatorios en un laboratorio.

La reproducibilidad es la concordancia de los resultados cuando un mismo método es aplicado en diferentes laboratorios.

En muchos casos también es recomendable el uso de la precisión intermedia o reproducibilidad interna se expresa en una variación dentro el laboratorio, ya sea en diferentes días, o con diferentes analistas o equipos.

Evaluación de la precisión (Repetibilidad y reproducibilidad)

Para la repetibilidad pueden seguirse los siguientes pasos:

- Aplicar el test estadístico de grubbs para identificar valores sospechosos.
- Calcular el promedio de cada serie de datos.

Donde: x_i es las mediciones individuales

n es el número de mediciones

- Calcular la desviación estándar de cada serie de datos.

- Calcular el promedio global.

- Calcular la desviación estándar global.

o también

- Graficar la desviación estándar versus el promedio.
- Estimar el límite de repetibilidad utilizando la ecuación:

Donde: $k = 1.96$

- Calcular la repetibilidad en término de porcentaje aplicando la ecuación:

- Si la repetibilidad es igual o menor al 3% el valor es aceptable, caso contrario analizar las causas por las que el sistema tiene un porcentaje de repetibilidad elevado.

Para la reproducibilidad se puede seguir los siguientes pasos:

- Realizar por lo menos 5 mediciones en condiciones de reproducibilidad.
- Aplicar el test estadístico de grubbs para identificar valores sospechosos.
- Calcular el promedio de cada serie de datos.

- Calcular la desviación estándar de cada serie de datos.

- Calcular el promedio global.



- Calcular la varianza de repetibilidad.

- Calcular la varianza entre analistas

$$s_{Lj}^2 = \frac{s_{dj}^2 - s_{rj}^2}{\bar{n}_j}$$

Donde:

$$s_{dj}^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p n_{ij} (\bar{y}_{ij} - \bar{y}_j)^2$$

$$\bar{n}_j = \frac{1}{p-1} \left[\sum_{i=1}^p n_{ij} - \frac{\sum_{i=1}^p n_{ij}^2}{\sum_{i=1}^p n_{ij}} \right]$$

- Calcular la varianza de reproducibilidad

$$s_{Rj}^2 = s_{rj}^2 + s_{Lj}^2$$

- Estimar el límite de la repetibilidad.

Donde: $t = 1.96$

- Calcular la repetibilidad en término de porcentaje aplicando la ecuación:

La repetibilidad no puede ser mayor a la reproducibilidad, caso contrario analizar las causas por las que el sistema presenta un porcentaje de repetibilidad elevado en comparación con la reproducibilidad

2.3.3.3 EXACTITUD.

Es la medida por la cual se asegura que los resultados de un método son lo suficientemente aproximados al valor verdadero.

Mediante las pruebas realizadas se comparan los valores y se determinan si entre el valor medio y el valor de referencia no existen diferencias que se consideren inaceptables, para lo cual es necesario el uso de un material de referencias certificado (MRC).

Evaluación de la exactitud, se pueden seguir los siguientes pasos:

- Calcular el sesgo utilizando la siguiente ecuación:

Donde: μ es el valor de referencia y el valor promedio del laboratorio.

- Calcular el error total ECMR con la ecuación:

Donde: S es la desviación estándar de las mediciones realizadas.

- Calcular la exactitud mediante la ecuación:

- Realizar la verificación de la exactitud, aplicando una prueba de significación de la siguiente manera:

☞ Con los datos experimentales obtenidos, contrastar que todos pertenecen a la misma muestra estadística, aplicando el criterio de Grubbs.

☞ Calcular el t de Student (t_c) con la siguiente ecuación:

Para referencia externa o comparación de métodos

☞ Calcular el intervalo de confianza para μ según:

Donde: t_c es el valor experimental de t
 μ es el valor real de la muestra
es el valor promedio
n es el número de determinaciones
S es la desviación estándar
R es el por ciento recobrado
CV el coeficiente de variación

☞ Graficar la relación que existe entre la media experimental y sus límites y el valor de referencia.

- ☞ Aplicar la prueba de significación, Hipótesis nula $H_0: \mu = \mu_0$, con un nivel de significancia del 95%, $\alpha = 0.05$
- ☞ El valor de t_c debe ser menor que el valor tabulado de t para poder afirmar que ambos valores no difieren significativamente para el nivel de significación seleccionado. Entonces concluimos que el método de medición satisface las condiciones de exactitud.
- ☞ Caso contrario puede existir errores sistemáticos (ES) y/o aleatorios (EA) por lo que se debe identificar las fuentes de error y no se continúa hasta conocer porque las mediciones no satisfacen las condiciones de exactitud.

2.3.3.4 LIMITE DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN.

Límite de detección es la cantidad o concentración mínima de una sustancia que puede ser detectada con fiabilidad por un método de ensayo determinado.

El límite de cuantificación es la cantidad más baja de analito que puede ser determinada con aceptable precisión y exactitud bajo condiciones establecidas.

- Calcular el valor promedio y la desviación estándar de los resultados obtenidos durante el análisis.
- Calcular el límite de detección utilizando la siguiente fórmula:

Donde: L_B es el valor promedio de las mediciones del blanco

t_c es un valor constante de la distribución t igual a 1.96

S_B es la desviación estándar de las mediciones

- Finalmente, calcular el límite de cuantificación, de la siguiente manera:

Donde: L_B es el valor promedio de las mediciones del blanco

S_B es la desviación estándar de las mediciones

A partir del límite de cuantificación se podrán reportar resultados con niveles de exactitud, precisión e incertidumbre adecuados.

2.3.3.5 SELECTIVIDAD/ESPECIFICIDAD.

La selectividad y especificidad permite determinar hasta que punto un método es válido ante la presencia de interferencias establecidas para cada componente. Además de determinarnos el rango de trabajo relacionado a las interferencias.

2.3.3.6 ROBUSTEZ.

La robustez ayuda a optimizar el método de ensayo y describir bajo que condiciones establecidas se pueden obtener resultados suficientemente exactos con una alta seguridad, de manera que el procedimiento se ha confiable si se utiliza en otros laboratorios o después de largo tiempo.

La evaluación de la robustez se la realizará de la siguiente manera:

- a) Conocer las condiciones de medición.
- b) Definir las condiciones que afectan al método de ensayo. (Por ejemplo, temperatura, personal, reactivos, etc.)
- c) Seleccionar el objeto de evaluación de la conformidad a ser utilizado (Por ejemplo: Material de referencia certificado, material de referencia interno, etc.)

- d) Realizar las mediciones bajo las condiciones modificadas
- e) Calcular la precisión y exactitud de los valores obtenidos siguiendo los pasos detallados en los puntos 7.4 y 7.5 de este procedimiento.
- f) Establecer el nivel de influencia para cada una de las variables modificadas mediante la siguiente fórmula:

Donde: X_A es el menor valor del resultado del cálculo de precisión/exactitud entre el inicial y el modificado

X_B es el mayor valor del resultado del cálculo de precisión/exactitud entre el inicial y el modificado

- g) Establecer los rangos de variación aceptables para cada condición que afecte al ensayo.
- h) En caso de que el valor obtenido supere el límite del porcentaje de variación aceptado, se debe evaluar las causas, corregirlas y realizar una nueva prueba de robustez.

2.3.3.7. INCERTIDUMBRE

Incertidumbre de medición es un parámetro asociado al resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían ser razonablemente atribuidos al mensurando.

Los criterios utilizados para estimar la incertidumbre son:

1. ISO GUM
2. Datos obtenidos durante la validación y verificación de un método de ensayo antes de su aplicación en las condiciones del ensayo.
3. Estudios de ensayos de aptitud para conocer las características de los métodos de ensayo de conformidad con la norma ISO 5725 equivalente.
4. Datos sobre el control interno de la calidad de los procedimientos de ensayo o medida.

5. Datos obtenidos de ensayos de aptitud

ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE UTILIZANDO DATOS DE LA VALIDACIÓN:

La incertidumbre combinada μ_c es igual a la desviación estándar relativa de los resultados de un método de ensayo en condiciones de reproducibilidad.

La sistemática para la estimación de la incertidumbre es:

- Conocer la desviación estándar relativa en condiciones de reproducibilidad (sR%)
- Conocer el valor promedio de las mediciones del laboratorio
- Estimar la incertidumbre combinada relativa

$$\mu_c (\%) = sR (\%) \quad (63)$$

- Estimar la incertidumbre combinada

$$\mu_c = \frac{\bar{X}_{LAB} * \mu_c (\%)}{100} \quad (64)$$

- Estimar la incertidumbre expandida con k=2

$$U = k * \mu_c = 2 * \mu_c \quad (62)$$

2.3.4 CONTENIDO DE UN MÉTODO DE ENSAYO

Según la Norma NB-ISO/IEC 17025:2005 el laboratorio debe contar con un método de ensayo en el cual se debe dar todas las instrucciones necesarias para el uso, funcionamiento y manipulación de cualquier equipo, ítems a ensayar.

Un método de ensayo debe contener pero no limitarse a:

- Título
- Objetivo
- Aplicación
- Precauciones de seguridad para las operaciones
- Interferencias
- Reactivos e instrumentos
- Muestreo y preservación

- Análisis de la muestra
- Análisis de datos
- Reporte de resultados
- Estimación de la incertidumbre
- Control de calidad
- Trazabilidad
- Referencias bibliográficas

2.4 PARTE EXPERIMENTAL

2.4.1 ALCANCE

Este método permite la validación de métodos para el análisis de minerales de wolfram., basándose principalmente en los datos obtenidos en pruebas de laboratorios.

2.4.2 DESCRIPCIÓN

Los métodos de ensayo empleados para la validación fueron desarrollados por el laboratorio, trabajándose con patrones certificados (certificados que vienen junto con el material de referencia otorgada por el proveedor) y patrones internos, los cuales son trazables a los patrones certificados.

2.4.3 DESARROLLO DE LOS PARÁMETROS DE VALIDACIÓN

Para validar un método de ensayo primeramente se debe identificar los errores del método de ensayo identificando los Aleatorios, Sistemáticos y Crasos, que esta a cargo del personal responsable, identificando así las variables de error del método.

CUADRO 2
IDENTIFICACIÓN DE LOS ERRORES

VARIABLE	ASPECTO A CONTROLAR	ERRORES		
		ALEATORIOS	SISTEMATICOS	CRASOS
Personal	Educación	X		X
	Formación	X		
	Experiencia	X	X	X

	Habilidad	X		X
Reactivos	Pureza HCL q.p.	X	X	X
	Pureza NH ₄ OH q.p.	X	X	X
	Cinconina	X	X	X
	Agua	X	X	
Equipos	Balanza C		X	X
	V	X	X	
	M	X		
Materiales etc.	Vaso pp. 400 ml			
	Vidrio de reloj	X		
	Etc.	X		

2.4.3.1 LINEALIDAD/FUNCIÓN RESPUESTA

- Los análisis se realizaron por duplicado, empleándose dos patrones internos de alta y baja ley (KW – 1 y KW – 3). Al patrón 1 se va adicionando pequeñas cantidades del patrón 2, como se muestra en la tabla 2:

TABLA 2
ADICIONES

Nº	KW – 1 (g)	KW – 3 (g)
1	0,40	0
2	0,35	0,05
3	0,30	0,10
4	0,25	0,15
5	0,20	0,20
6	0,15	0,25
7	0,10	0,30
8	0,05	0,35
9	0	0,40

- Los reactivos son preparados según los indica el método de ensayo (Anexo 2)
- Los ensayos son realizados en el mismo laboratorio, por el mismo analista y utilizando el mismo método.
- Obtenidos los datos se realiza la evaluación de la linealidad/función respuesta, como se describió se describió en el punto 2.3.4.1, dicha evaluación es mostrada a continuación:

EVALUACIÓN DE LA LINEALIDAD/FUNCIÓN RESPUESTA

Parametro:

Método de ensayo:

Responsable:

En el espacio amarillo incluir datos

PATRONES SECUNDARIOS KW TRAZABLES A PRIM

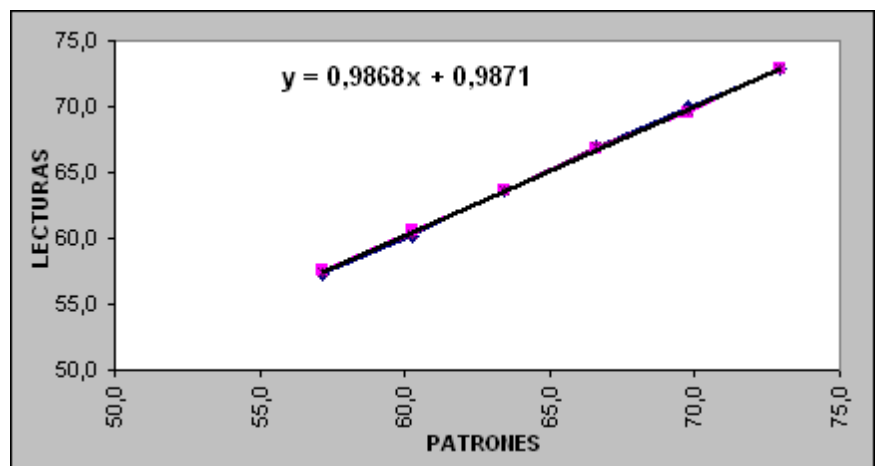
Datos experimentales KW - 1 = 72,91 % KW - 2 = 57,14 %

PATRONES WOLFRAM (%)	LECTURA 1 %	LECTURA 2 %	LECTURA 3 %	LECTURA 4 %	LECTURA 5 %
57,14	57,20	57,56			
60,29	60,16	60,59			
63,44	63,66	63,60			
66,61	67,01	66,79			
69,76	70,00	69,52			
72,91	72,94	72,84			

A
B
r
Cov

C=0 incorrelacionad
C>0 directa
C<0 indirecta
r>0,7 buena correla

0,114577119



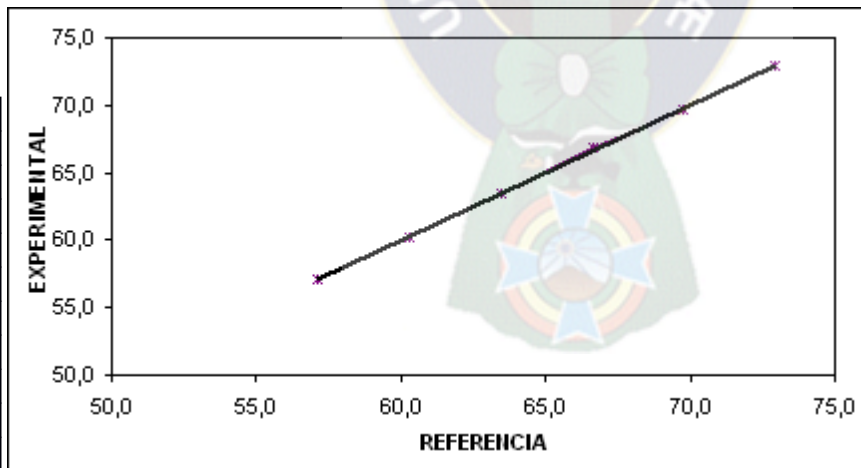
Verificación de la linealidad

r =	0,99985
r ² =	0,99969
n =	6
t(cal)=	113,7
t(tab) =	2,8

tcal > ttab Si existe correlación entre X y Y

Evaluación la función respuesta

Referencia WOLFRAM (%)	Experimental WOLFRAM (%)
57,14	57,15
60,29	60,18
63,44	63,48
66,61	66,79
69,76	69,69
72,91	72,86



A
B
r
Cov

C>0 directa
r>0,7 buena correlación

Verificación de la linealidad

r =	0,99985
r ² =	0,99969
n =	6
t(cal)=	113,7
t(tab) =	2,8

tcal > ttab Si existe correlación entre X y Y

Conclusión

La función respuesta es lineal de acuerdo a las siguientes especificaciones

- 1- La relación es directamente proporcional
- 2- La variables tienen una buena correlación
- 3- Se debe establecer como control el valor mínimo aceptable de r

Cov =	
r =	
LI=	57,14
LS=	72,91



2.4.3.2 PRESICIÓN

2.4.3.2.1 Repetibilidad

- Realizamos de 10 ensayos por duplicado en diferentes fechas (no muy lejanas, puede tomarse cada dos días) de un patrón de referencia interno “KW-1” (nominación asignada por el laboratorio a un patrón secundario).
- En el mismo laboratorio, con el mismo Analista, y con el mismo material y el mismo método sin realizar ningún cambio, todo en las mismas condiciones.
- Obtenidos los datos se realiza la evaluación de la repetibilidad, como se describió en el punto 2.3.4.2, dicha evaluación se muestra a continuación.

2.4.3.2.2 Reproducibilidad Interna.

- Se analizaron 10 ensayos por duplicado de patrones KW - 1 en diferentes días y con diferentes analistas, variando así una de las condiciones determinando la Reproducibilidad Interna o Precisión Intermedia.
- Obtenidos los datos se realiza la evaluación de la reproducibilidad interna, como se describió en el punto 2.3.4.2, dicha evaluación se desarrolla a continuación.

EVALUACIÓN DE LA REPETIBILIDAD

Parametro:	WO3
Método de ensayo:	PA W G002
Responsable:	Sandra Arroyo

En el espacio amarillo incluir datos

Datos experimental

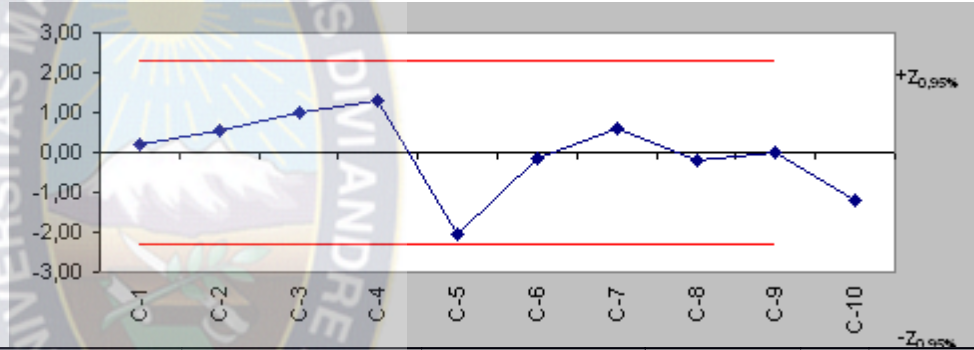
Muestra utilizada = PATRON INTERNO DE WOLFRAM

Nº	Medición 1 WOLFRAM (%)	Medición 2 WOLFRAM (%)	Medición 3 WOLFRAM (%)	Fecha de medición	Promedio WOLFRAM (%)	Desviación estándar	z grubbs	Valores anómalos z _{0.95%} =2.290
C-1	73,10	73,24		20 Sept. 2007	73,17	0,099	0,19	Adecuado
C-2	73,19	73,28		22 Sept. 2007	73,24	0,064	0,53	Adecuado
C-3	73,38	73,26		24 Sept. 2007	73,32	0,085	0,98	Adecuado
C-4	73,30	73,46		25 Sept. 2007	73,38	0,113	1,30	Adecuado
C-5	72,70	72,8		26 Sept. 2007	72,75	0,071	-2,05	Adecuado
C-6	73,02	73,2		27 Sept. 2007	73,11	0,127	-0,13	Adecuado
C-7	72,99	73,5		28 Sept. 2007	73,25	0,361	0,58	Adecuado

C-8	73,30	72,9		29 Sept. 2007	73,10	0,283	-0,19	Adecuado
C-9	73,32	72,94		02 Oct. 2007	73,13	0,269	-0,01	Adecuado
C-10	72,74	73,08		04 Oct. 2007	72,91	0,240	-1,20	Adecuado

Valores anómalos deben ser rechazados

*z	z
2,290	-2,290
2,290	-2,290
2,290	-2,290
2,290	-2,290
2,290	-2,290
2,290	-2,290
2,290	-2,290
2,290	-2,290
2,290	-2,290
Z _{0,95%} =	2,290



Repetibilidad

Promedio =	73,14	WOLFRAM (%)
Sr =	0,1881	

Límite de repetibilidad

t _{0,95%} =	1,922
r =	0,511

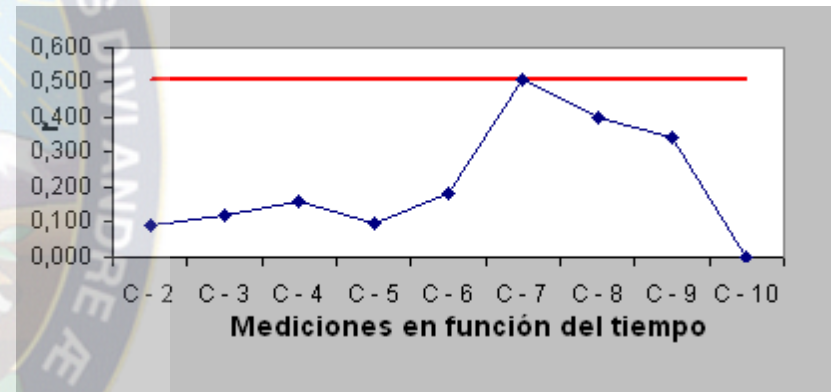
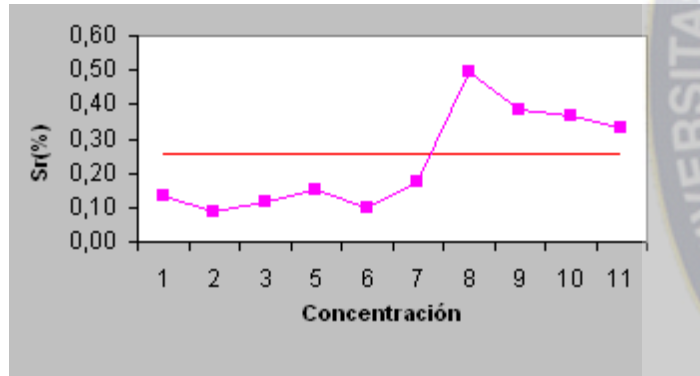
CVSr	0,257	% REPETIBILIDAD
-------------	--------------	------------------------

1	0,257	0,135
2	0,257	0,087
3	0,257	0,116

	Df	r
C - 1	0,140	0,511
C - 2	0,090	0,511
C - 3	0,120	0,511

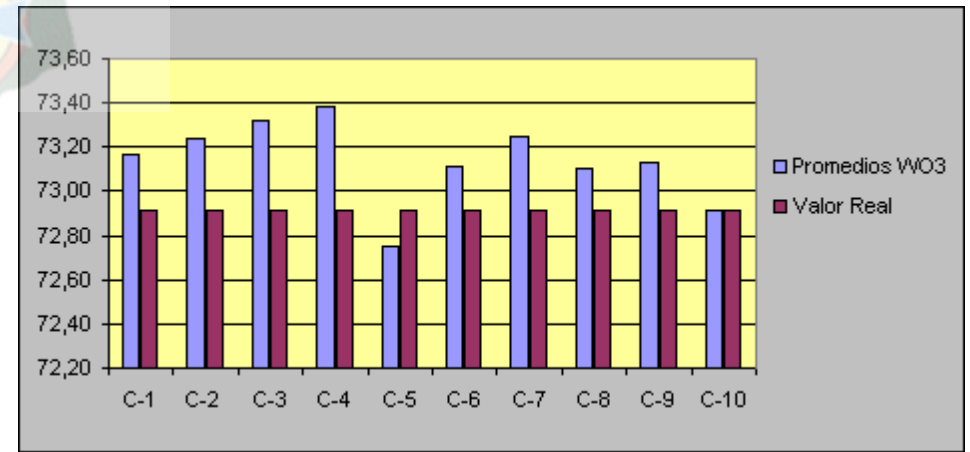
5	0,257	0,154
6	0,257	0,097
7	0,257	0,174
8	0,257	0,492
9	0,257	0,387
10	0,257	0,367
11	0,257	0,330

C - 4	0,160	0,511
C - 5	0,100	0,511
C - 6	0,180	0,511
C - 7	0,510	0,511
C - 8	0,400	0,511
C - 9	0,340	0,511
C - 10	0,000	0,511



EVALUACION DE REPETIBILIDAD

C-1	Promedios WO ₃	Valor Real
	73,17	72,910



C-2	73,24	72,910
C-3	73,32	72,910
C-4	73,38	72,910
C-5	72,75	72,910
C-6	73,11	72,910
C-7	73,25	72,910
C-8	73,10	72,910
C-9	73,13	72,910
C-10	72,91	72,910

EVALUACIÓN DE LA REPRODUCIBILIDAD

Parametro:	WO3
Método de ensayo:	PA W G002
Responsable:	Sandra Arroyo

En el espacio amarillo incluir datos

PATRONES SECUNDARIOS KW TRAZABLES A PRIMARIOS SRM - 277

Datos experimental

es

Muestra

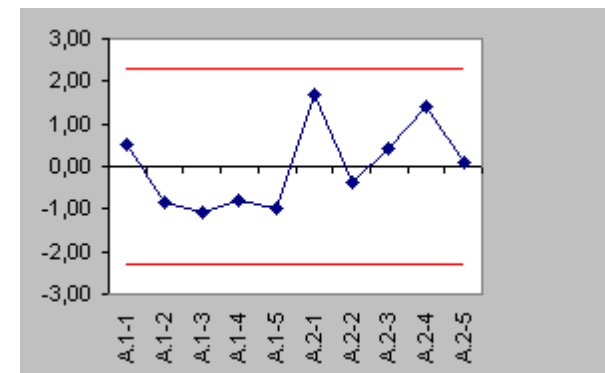
PATRON

utilizada = **SECUNDARIO DE WOLFRAM KW - 1 = 72,91 % WO₃ (Valor de referencia)**

Nº	Medición 1 WOLFRAM (%)	Medición 2 WOLFRAM (%)	Medición 3 WOLFRAM (%)	Fecha de medición	Promedio WOLFRAM (%)	Desviación estándar	z grubbs	Valores anómalos Z _{0,95%} = 2.290
A.1-1	72,90	73,18			73,04	0,198	0,50	Anómalo
A.1-2	72,84	72,95			72,90	0,078	-0,85	Adecuado
A.1-3	72,75	72,99			72,87	0,170	-1,08	Adecuado
A.1-4	72,70	73,10			72,90	0,283	-0,80	Adecuado
A.1-5	72,99	72,77			72,88	0,156	-0,99	Adecuado
A.2-1	73,03	73,31			73,17	0,198	1,70	Anómalo
A.2-2	72,79	73,10			72,95	0,219	-0,39	Adecuado
A.2-3	73,17	72,89			73,03	0,198	0,40	Anómalo
A.2-4	73,04	73,24			73,14	0,141	1,42	Anómalo
A.2-5	72,90	73,09			73,00	0,134	0,08	Anómalo

*z	z	Promedio	X-PRO	S*s+++
2,290	-2,290	72,99	0,0057245	0,078400
2,290	-2,290	72,99	0,0167445	0,012100
2,290	-2,290	72,99	0,0271445	0,057600
2,290	-2,290	72,99	0,0149645	0,160000
2,290	-2,290	72,99	0,0226845	0,048400
2,290	-2,290	72,99	0,0673445	0,078400
2,290	-2,290	72,99	0,0034445	0,096100
2,290	-2,290	72,99	0,0037845	0,078400
2,290	-2,290	72,99	0,0471245	0,040000
2,290	-2,290	72,99	0,0001445	0,036100

Valores anómalos deben ser rechazados



$Z_{0,95\%} =$	2,290
----------------	-------

S_d^2	0,023234
S_r^2	0,068550
S_L^2	-0,022658

Reproducibilidad INTERNA

Promedio =	72,99	WOLFRAM (%)
SR =	0,2142	

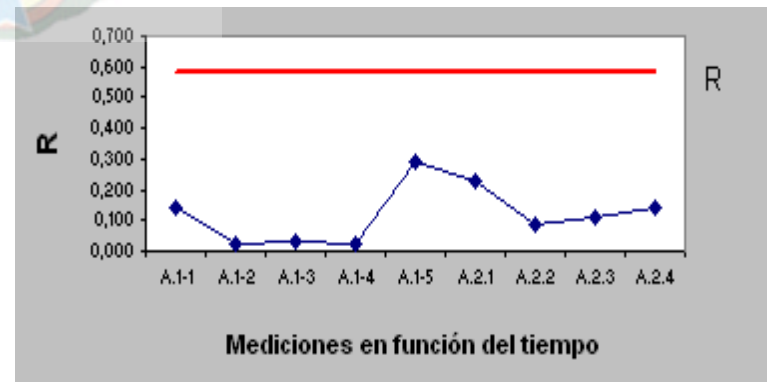
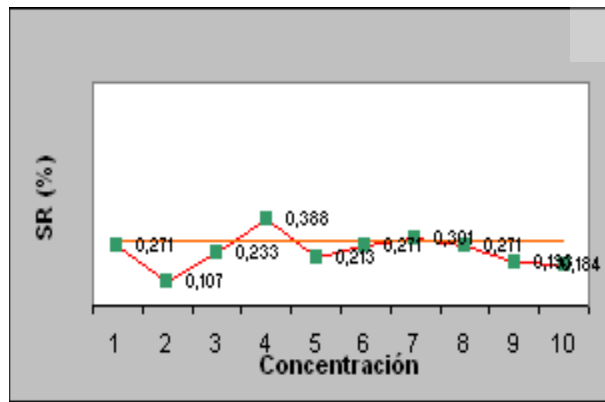
Límite de reproducibilidad

$t_{0,95\%} =$	1,922
R =	0,582

CV SR =	0,294	%
----------------	--------------	----------

	0,294	
1	0,294	0,271
2	0,294	0,107
3	0,294	0,233
4	0,294	0,388
5	0,294	0,213
6	0,294	0,271
7	0,294	0,301
8	0,294	0,271
9	0,294	0,193
10	0,294	0,184

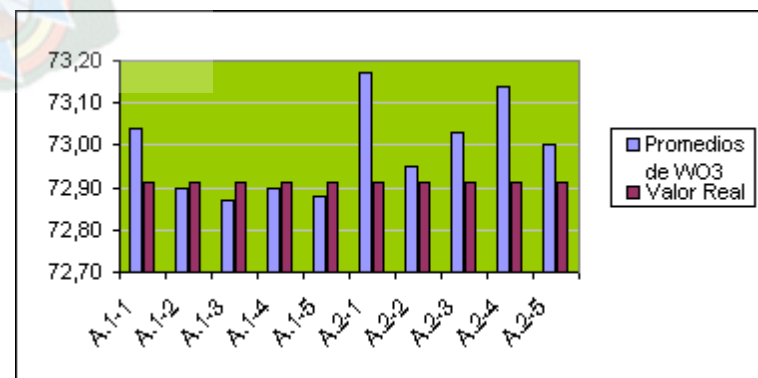
	Df	r
A.1-1	0,145	0,582
A.1-2	0,025	0,582
A.1-3	0,030	0,582
A.1-4	0,020	0,582
A.1-5	0,290	0,582
A.2.1	0,225	0,582
A.2.2	0,085	0,582
A.2.3	0,110	0,582
A.2.4	0,145	0,582
A.2.5	0,000	0,582



**EVALUACIÓN DE
LA
REPRODUCIBILIDA
D**

	Promedios de WO ₃	Valor Real
A.1-1	73,04	72,91
A.1-2	72,90	72,91
A.1-3	72,87	72,91
A.1-4	72,90	72,91
A.1-5	72,88	72,91
A.2-1	73,17	72,91
A.2-2	72,95	72,91
A.2-3	73,03	72,91
A.2-4	73,14	72,91
A.2-5	73,00	72,91

2.4.3.3 EXACTITUD



- Se Realizó análisis por duplicado de 10 ensayos de patrón Certificado MRC, con valor conocido.
- Todos estos análisis son realizados con el mismo método, el mismo Analista y el mismo laboratorio.
- Obtenidos los datos se realiza la evaluación de la exactitud, como se describió en el punto 2.3.4.3, dicha evaluación se desarrolla a continuación.

EVALUACIÓN DE LA EXACTITUD

Parámetro:	WO ₃
Método de ensayo	PA W G002
Responsable	Sandra Arroyo

En el espacio amarillo incluir datos

PATRONES SECUNDARIOS KW TRAZABLES A PRIMARIOS SRM - 277

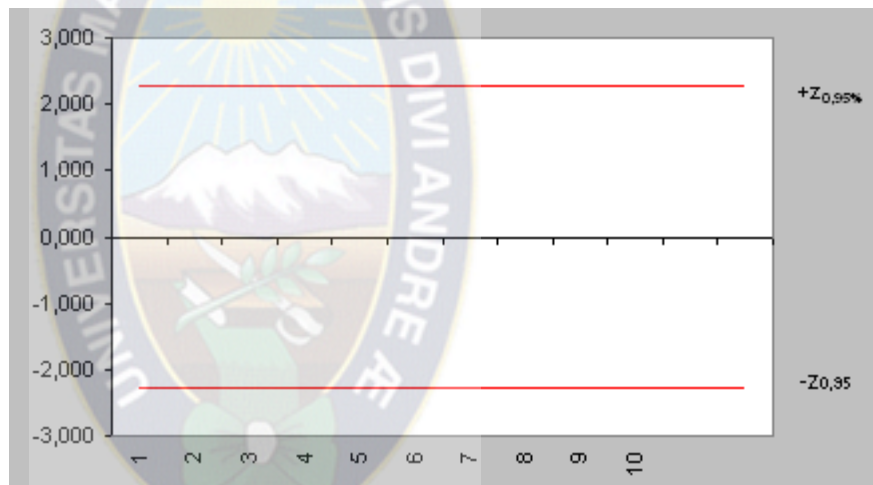
PATRONES SECUNDARIOS DE WOLFRAM KW - 1= 72,91 % WO₃ (Valor de Referencia)

N	FECHA DE MEDICIÓN	VALOR DE REFERENCIA	LECTURA 1	LECTURA 2	LECTURA 3	PROMEDIO	DESVIACIÓN ESTÁNDAR	Valores anómalos
			WOLFRAM (%)	WOLFRAM (%)	WOLFRAM (%)			
1		72,91	72,79	72,90		72,85	0,05	Adecuado
2		72,91	73,07	72,86		72,97	0,10	Adecuado
3		72,91	72,95	73,02		72,99	0,03	Adecuado

Z_{0,95%} = 2.290

4		72,91	72,98	73,11		73,05	0,06	Adecuado
5		72,91	72,87	73,02		72,95	0,07	Adecuado
6		72,91	72,96	72,76		72,86	0,10	Adecuado
7		72,91	72,80	72,92		72,86	0,06	Adecuado
8		72,91	72,94	72,92		72,93	0,01	Adecuado
9		72,91	72,85	73,00		72,93	0,08	Adecuado
10		72,91	73,20	72,91		73,06	0,15	Adecuado

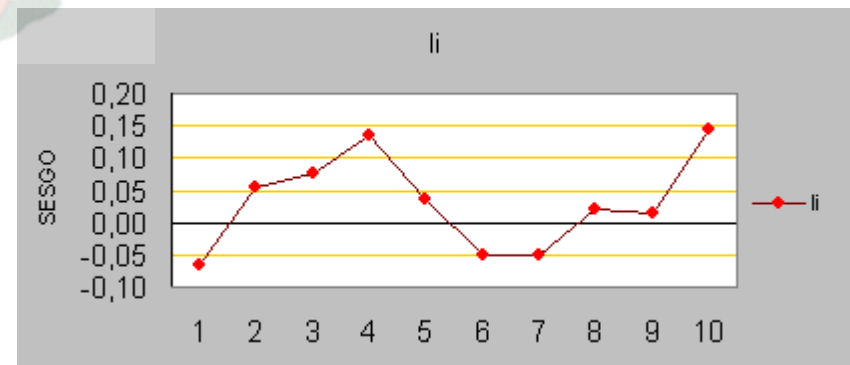
$Z_{0,95\%} =$	2,290
*z	z
2,290	-2,290
2,290	-2,290
2,290	-2,290
2,290	-2,290
2,290	-2,290
2,290	-2,290
2,290	-2,290
2,290	-2,290
2,290	-2,290
2,290	-2,290
2,290	-2,290
2,290	-2,290
2,290	-2,290



Valores anómalos deben ser rechazados

N	SESGO	ERROR %	EXACTITUD %

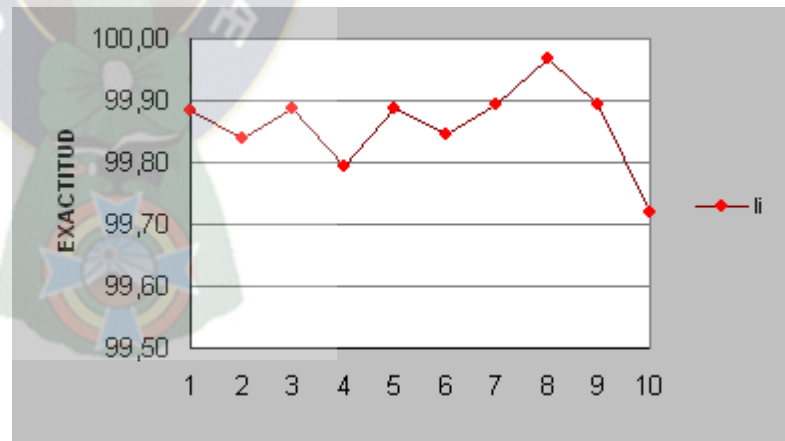
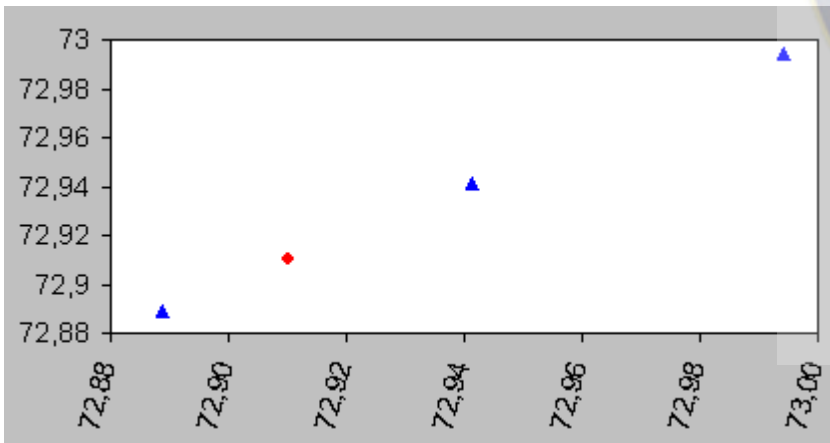
EVALUACIÓN DEL SESGO



1	-0,06	0,12	99,88
2	0,06	0,16	99,84
3	0,08	0,11	99,89
4	0,14	0,21	99,79
5	0,03	0,11	99,89
6	-0,05	0,15	99,85
7	-0,05	0,11	99,89
8	0,02	0,03	99,97
9	0,02	0,10	99,90
10	0,15	0,28	99,72

firma del responsable: _____

EVALUACIÓN DE LA EXACTITUD
D



VERIFICACIÓN DE LA EXACTITUD

N	VALOR DE REFERENCIA	PROMEDIO WOLFRAM (%)	DESVIACIÓN ESTÁNDAR	t experimental	t teórico	limite inferior	limite superior
10	72,91	72,94	0,074	1,349	2,262	72,89	72,99

$t_{exp} < t_{teórico}$

CONCLUSIÓN

Sesgo =		0,03	%
Error =		0,26	%
Exactitud =>		99,74	%

1	99,74	100
2	99,74	100
3	99,74	100
4	99,74	100
5	99,74	100
6	99,74	100
7	99,74	100
8	99,74	100
9	99,74	100
10	99,74	100
11	99,74	100





2.4.3.4 SELECTIVIDAD - ESPECIFICIDAD

- Se comparan los resultados de las muestras que contenían posibles interferencias con muestras sin interferencias para el ensayo.
- Primero se identificaron todas las interferencias para el analito, y se seleccionaron las interferencias que fueron separadas por el método en validación
- Una vez seleccionadas las interferencias que influyen en el ensayo, se variaron su concentración de la interferencia.
- Se realizó 3 ensayos por duplicado en los cuales se varió la concentración del interferente del Patrón Interno.

- Obtenido los datos se realizó la evaluación de la selectividad – especificidad, como se describió en el punto 2.3.4.5, dicha evaluación se muestra a continuación.

Este proceso toma en cuenta todas las interferencias que influyen en el resultado del wolfram.

Todos estos análisis son realizados en el mismo laboratorio, por el mismo analista y con el mismo método en validado.

EVALUACIÓN DE LA SELECTIVIDAD

Parametro:	WO3
Método de ensayo:	PA W G002
Responsable:	Sandra Arroyo

En el espacio amarillo incluir datos PATRONES SECUNDARIOS KW TRAZABLES A PRIMARIOS SRM - 277

**PATRON
SECUNDARIO DE
WOLFRAM KW - 1
= 72,91 % WO₃
(Valor de
referencia)**

Nº	ADICIONES	Valor de Referencia	LECTURA 1 Medición 1	LECTURA 2 Medición 2	PROMEDIO	DESVIACIÓN ESTANDAR	C.V.	EXACTITUD % E
1	SiO ₂ 5 %	72,91	73,38	73,07	73,23	0,155	0,212	99,52
2	SiO ₂ 5 %	72,91	73,32	73,22	73,27	0,050	0,068	99,50

3	SiO ₂ 60 %	72,91	73,12	73,20	73,16	0,040	0,055	99,65
4	Mn 1 %	72,91	73,28	73,18	73,23	0,050	0,068	99,56
5	Mn 3 %	72,91	72,96	73,04	73,00	0,040	0,055	99,86
6	Mn 5 %	72,91	73,07	72,78	72,93	0,145	0,199	99,80
7	Sn 2 %	72,91	72,78	72,94	72,86	0,080	0,110	99,87
8	Sn 5 %	72,91	73,00	72,75	72,88	0,125	0,172	99,82
9	Sn 10 %	72,91	72,14	72,56	72,35	0,210	0,290	99,18

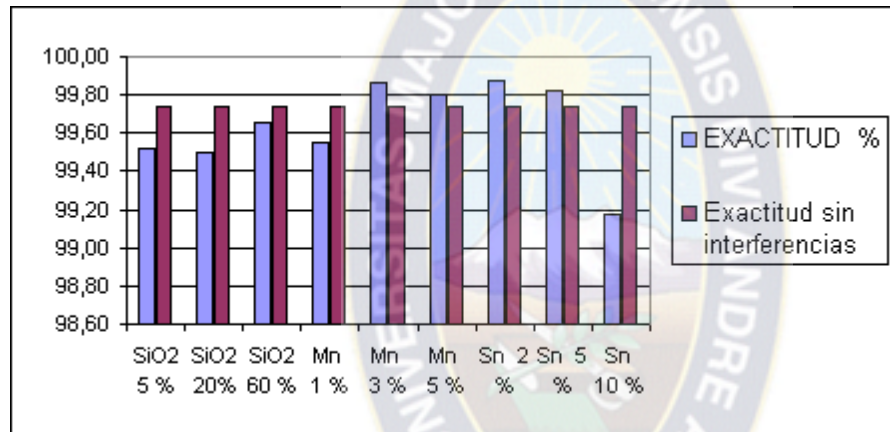
Sin Interferencias

Exactitud	99,74	%
Error	0,26	%
Sesgo	0,03	%

N	SESGO	ERROR %	EXACTITUD %	Exactitud sin interferencias
SiO ₂ 5 %	0,31	0,48	99,52	99,74
SiO ₂ 20%	0,36	0,50	99,50	99,74
SiO ₂ 60 %	0,25	0,35	99,65	99,74
Mn 1 %	0,32	0,44	99,56	99,74
Mn 3 %	0,09	0,14	99,86	99,74
Mn 5 %	0,02	0,20	99,80	99,74

Sn 2 %	-0,05	0,13	99,87	99,74
Sn 5 %	-0,03	0,18	99,82	99,74
Sn 10 %	-0,56	0,82	99,18	99,74

EVALUACIÓN DE LA EXACTITUD



CONCLUSIÓN

	Interferencia	Promedio	S	CV (%)	b	Exactitud	Alcance
Sin interferencias		72,94	0,074	0,101	0,03	99,74	Establecido
Con interferencia	SiO2 5 %	73,23	0,155	0,212	0,31	99,48	Selectivo
	SiO2 20%	73,27	0,050	0,068	0,36	99,50	Selectivo
	SiO2 60 %	73,16	0,040	0,055	0,25	99,65	Selectivo
	Mn 1 %	73,23	0,050	0,068	0,32	99,55	Selectivo
	Mn 3 %	73,00	0,040	0,055	0,09	99,86	Específico

Mn 5 %	72,93	0,145	0,199	0,02	99,73	Selectivo
Sn 2 %	72,86	0,080	0,110	-0,05	99,83	Específico
Sn 5 %	72,88	0,125	0,172	-0,03	99,76	Específico
Sn 10 %	72,35	0,210	0,290	-0,56	99,13	Selectivo



2.4.3.5 ROBUSTEZ

- Se realizaron ensayos por duplicado del patrón KW – 1 con diferentes cambios, para cada ensayo en particular y con base en estas pruebas se determina la exactitud, la precisión como la covarianza (CV) de las mediciones.
- Se realizó un análisis de las exactitudes obtenidas para cada caso y se estableció si estas se encuentran dentro de los rangos establecidos por el laboratorio.

- Obtenidos los datos se realizó la evaluación de la robustez, como se describió en el punto 2.3.4.6, dicha evaluación se muestra a continuación.

EVALUACIÓN DE LA ROBUSTEZ

Parametro:	WO3
Método de ensayo:	PA W G002
Responsable:	Sandra Arroyo

En el espacio amarillo incluir datos

PATRONES SECUNDARIOS KW TRAZABLES A PRIMARIOS SRM - 277

-
PATRON SECUNDARIO DE WOLFRAM
KW - 1 = 72,91

% WO ₃ (Valor de referencia)									
N°	CAMBIOS	Valor de Referencia	LECTURA 1 Medición 1	LECTURA 2 Medición 2	PROMEDIO	DESVIACIÓN ESTANDAR	C.V.	EXACTITUD % E	LIMITE DE TRABAJO %E
1	1° Filt. Calien.	72,91	72,66	72,58	72,62	0,040	0,055	99,60	fuera
2	2° Filt. Calien.	72,91	73,12	72,95	73,04	0,085	0,116	99,79	dentro
3	1° Filt. 24 hrs.	72,91	73,08	72,90	72,99	0,090	0,123	99,83	dentro
4	Cal > 800°	72,91	72,54	72,57	72,56	0,015	0,021	99,51	fuera
5	2° Filt. 24 hrs.	72,91	73,33	73,07	73,20	0,130	0,178	99,56	fuera

Valores fuera
influyen los cambios

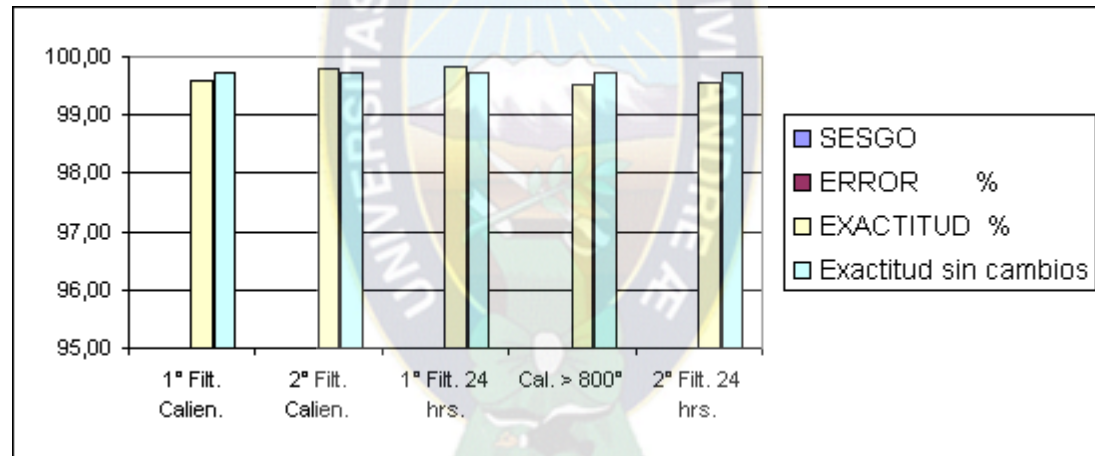
Sin Cambios

Exactitud	99,74	%
Error	0,26	%
Sesgo	0,03	%

CAMBIOS	SESGO	ERROR %	EXACTITUD %	Exactitud sin cambios
1° Filt. Calien.	-0,29	0,40	99,60	99,74
2° Filt. Calien.	0,13	0,21	99,79	99,74
1° Filt. 24 hrs.	0,08	0,17	99,83	99,74
Cal. > 800°	-0,35	0,49	99,51	99,74

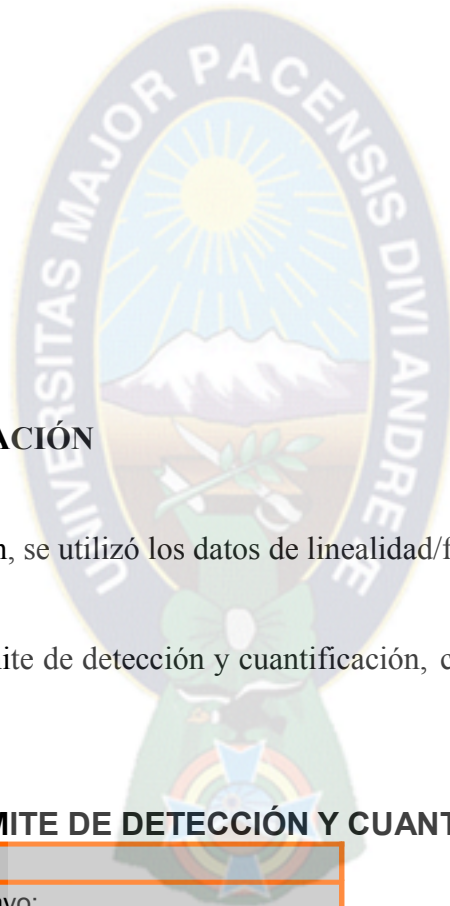
2° Filt. 24 hrs.	0,29	0,44	99,56	99,74
------------------	------	------	-------	-------

EVALUACIÓN DE LA ROBUSTEZ



CONCLUSIÓN

		Interferencia	Promedio	S	CV (%)	b	Exactitud	Alcance
Sin Cambios		7 2 , 9 4		0,074	0,101	0,03	99,74	Establecido
	Con Cambios	1° Filt. Calien.	7 2 , 6 2	0,040	0,055	-0,29	99,60	Selectivo
2° Filt. Calien.		7 3 , 0 4	0,085	0,116	0,13	99,77	Selectivo	
1° Filt. 24 hrs.		7 2 , 9 9	0,090	0,123	0,08	99,80	Selectivo	
Cal > 800°		7 2 , 5 6	0,015	0,021	-0,35	99,51	Selectivo	
2° Filt. 24 hrs.		7 3 , 2 0	0,130	0,178	0,29	99,53	Especifico	



2.4.3.6 LÍMITE DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN

- Para establecer el límite de detección y cuantificación, se utilizó los datos de linealidad/función respuesta.
- Obtenidos los datos se realiza la evaluación del límite de detección y cuantificación, como se describió en el punto 2.3.4.4, dicha evaluación se muestra a continuación.

EVALUACIÓN DEL LÍMITE DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN

Parametro:	
Método de ensayo:	
Responsable:	

En el espacio
amarillo incluir
datos

PATRONES SECUNDARIOS KW TRAZABLES A PRIMARIOS SRM - 277

Datos
experimental
es

PATRON SECUNDARIO DE WOLFRAM KW - 1 = 72091 % WO₃ Y KW = 57,14 % WO₃ (Valor de Referencia)

PATRONES WOLFRAM (%)	LECTURA 1 WOLFRAM (%)	LECTURA 2 WOLFRAM (%)	LECTURA 3 WOLFRAM (%)	LECTURA 4 WOLFRAM (%)	LECTURA 5 WOLFRAM (%)	PROMEDIO WOLFRAM (%)	LECTURAS CORREGIDAS
57,14	57,20	57,56				57,38	57,37
60,29	60,16	60,59				60,38	60,48
63,44	63,66	63,60				63,63	63,59
66,61	67,01	66,79				66,90	66,72
69,76	70,00	69,52				69,76	69,83
72,91	72,94	72,84				72,89	72,94

Y=A+BX

A = 0,9871

B = 0,9868

Desviación
estándar
residual

$$s_{y/x} = \left\{ \frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

$s_{y/x} =$ **0,202107** WOLFRAM (%)

Límite de
detección

Para k=3	$y_B =$	0,98710
	$s_B =$	0,20211
	Y	1,59343
	X	0,61441
LD =	WOLFRAM 1,1264 (%)	

Límite de
Detección

Para k=5.5	$y_B =$	0,98710
	$s_B =$	0,20211
	Y	2,09869
	X	1,12642

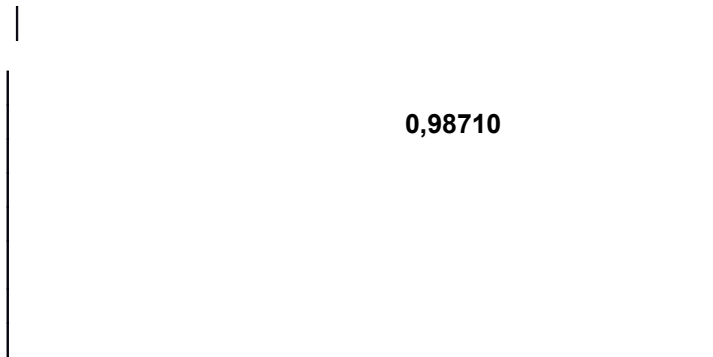
Límite de
cuantificación

Para k=10	$y_B =$	0,98710
-----------	---------	---------

	$s_B =$	0,20211
	Y	3,00818
	X	2,04804

LC =	WOLFRAM	Limite de Cuantificación
	2,0480 (%)	

--	--



2,04804

2.4.3.7 INCERTIDUMBRE

Con los datos obtenidos de la validación se realizó los cálculos necesarios para obtener la incertidumbre del método, como se describió en el punto 2.3.4.7, dicha evaluación se muestra a continuación.

ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE

Parametro:	WO3	
Método de ensayo:	PA W G002	
Responsable:	Sandra Arroyo	

DATOS DE VALIDACIÓN		
SR	0,294	%
X	73,14	%
u	0,294	
uc	0,2147	%
U	0,4293	
UR	0,5870	%

Incertidumbre Combinada Relativa
Incertidumbre Combinada
Incertidumbre Expandida
Incertidumbre Combinada Relativa

3. SECCIÓN CONCLUSIVA

3.1 CONCLUSIONES

Con los datos obtenidos en el trabajo realizado, llegamos a las siguientes conclusiones:

- Se ha realizado la validación del método de ensayo para la determinación de wolfram, obteniéndose la provisión de evidencias objetivas de los requisitos particulares (el rango de reproducibilidad, reproducibilidad interna, exactitud, robustez, selectividad, los rangos de trabajo, el límite de cuantificación y detección del método, la incertidumbre) siendo dichos requisitos pertinentes a las necesidades de nuestros clientes, es decir los datos de validación ayudan a asegurar el resultado de ensayo que el nuestro cliente necesita para fines suyos.
- Una vez culminado el proceso de validación el laboratorio utiliza los datos obtenidos para realizar un monitoreo periódico al método. Normalmente se debe establecer parámetros para su control, en este caso los parámetros utilizados son: precisión, exactitud e incertidumbre.
- El Sistema de Gestión de Calidad con la validación fue totalmente documentado e implementado en el laboratorio. Las mejoras son perceptibles ya que se cuenta con parámetros que nos permiten controlar los resultados que son emitidos por el laboratorio y lo más importante trabajar en constante mejora continua para demostrar la competencia del laboratorio.
- A continuación se presenta un cuadro resumen de los datos obtenidos después de la validación, el cual muestra bajo que rangos el laboratorio trabajará. Podemos ver que las mejores condiciones en que el método puede reproducir buenos resultados de WO_3 esta entre 57 % y 73 %. El método de ensayo puede empezar a cuantificar el WO_3 en minerales de wolfram desde 2,048 %. El valor de la reproducibilidad encontrada nos indica bajo que precisión debemos trabajar, es decir, cual debe ser el rango de varianza entre duplicados. La exactitud encontrada es de 99,74 %, este

parámetro nos ayuda a determinar el sesgo que debe haber entre una medida de una muestra cualquier y el valor verdadero de dicha muestra. Finalmente, podemos evidenciar que la incertidumbre del laboratorio es de 0,587 %, esto quiere decir que el laboratorio en los certificados de ensayo emitidos debe reportar este valor.

CUADRO 3

CUADRO RESUMEN

Parametro:	WO3
Método de ensayo:	PA W G002
Responsable:	Sandra Arroyo

CUADRO RESUMEN DE LOS DATOS DE VALIDACIÓN

N°	PARÁMETRO	VALOR	UNIDADES
1	LINEALIDAD	57,26 - 72,91	%
2	LÍMITE DE DETECCIÓN	1,1264	%
3	LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN	2,0480	%
4	REPETIBILIDAD	0,257	%
5	REPRODUCIBILIDAD	0,294	%
6	EXACTITUD	99,74	%
7	INCERTIDUMBRE EXPANDIDA	0,4293	%
7	INCERTIDUMBRE RELATIVA	0,5870	%
8	RANGO DE TRABAJO	LC=2,048 - LS=76,56	%

LS=72,91+(5%72,91)	76,556 Límite Superior
--------------------	---------------------------

3.2 RECOMENDACIONES

Con el trabajo desarrollado en el laboratorio se recomienda que todos debemos tomar en cuenta la importancia de la cultura de la calidad, para ir mejorando cada día en el desempeño de nuestras vidas.

Al realizar la validación de un método podemos demostrar la confiabilidad de los resultados emitidos y la competencia técnica, pero esto no solo se logra con la validación de los métodos, si es una parte muy importante pero el Sistema de Gestión de

Calidad hace que seamos más concientes de las actividades desarrolladas y como se dijo anteriormente demostrar nuestra competencia y seguir con la mejora continua.

Se recomienda que con todos los datos obtenidos en la validación, de debería desarrollar un programa de Control de Calidad, esto nos ayudaría a controlar constantemente los resultados emitidos por el laboratorio, tanto en la parte de precisión como exactitud.

4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- NB – ISO – IEC 17025:2005
- “DIRECTRICES PARA LA AUDITORIA DE LOS SISTEMAS DE GESTIÓN DE CALIDAD Y/O AMBIENTAL” ISO 19011
- “ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE” DTA – CRI – 011
- “POLÍTICA SOBRE TRAZABILIDAD DE LOS RESULTADOS DE MEDIÓN” DTA – CRI – 12
- “CALIBRACIÓN , TRAZABILIDAD Y CALIFICACION DE EQUIPOS UTILIZADOS EN MEDICIONES QUÍMICAS” DTA – CRI – 014
- “QUÍMICA ANALÍTICA CUANTITATIVA” ARTHUR I VOGEL
- “QUÍMICA ANALÍTICA CUALITATIVA” ARTHUR I VOGEL
- “MEDIDAS Y ERRORES” ALFREDO ALVAREZ - EDUARDO HUAYTA
- “THE EXPRESION OF UNCERTAINTY IN QUANTITATIVE TESTING” EUROPEAN COOPERATIOS FOR ACCREDITATION OF LABORATORIES

5. ANEXOS

ANEXO 1

ANÁLISIS DE LA ACTIVIDAD LABORAL

a) **Análisis de las exigencias laborales**

En nuestro país son muy pocos los laboratorios que pueden y quieren implementar un Sistema de Gestión de Calidad ya que esto implica gastos económicos muy altos en cuanto a equipos, patrones internacionales certificados, capacitación constante del personal, calibración de equipos, etc. Laboratorio EMURA SRL cuenta con el total apoyo de nuestro Gerente General, el cual nos brinda los recursos necesarios para salir adelante con la acreditación.

En el proceso que se siguió se pudo adquirir una serie de conocimientos y ver desde otro punto de vista las actividades de un laboratorio, lo que nos permitió tomar mayor conciencia respecto a los resultados de ensayo y en especial la satisfacción del cliente.

En mi opinión uno aprende a autoevaluarse y reconocer los errores cometidos tomando en cuenta que se puede estar en constante mejora continua para la superación personal.

b) **Análisis de la actividad en relación a la formación recibida en la Facultad Técnica de la Universidad Mayor de San Andrés**

Para desarrollar el presente proyecto se tuvo muchas exigencias en conocimientos como Sistemas de Gestión de Calidad, estadística. Los cuales en algunos casos no son profundizados y en otros ni son incluidos.

En la parte de análisis químicos inorgánicos, los conocimientos adquiridos en la carrera tienen muy buena, ya que es fácil desenvolverse en esta área más aun si el estudiante sabe aprovechar la etapa de formación profesional.

El plan de estudios de la carrera de Química Industrial debe incluir la profundización en la parte de estadística, por las tendencias actuales de la calidad se debe incluir los Sistemas de Calidad y el manejo de normas tanto internacionales como nacionales, con una constante actualización

Algo muy importante que también debe ser considerado es la exigencia hacia el estudiante en la interpretación de resultados.

De esta forma el estudiante al egresar tenga los conocimientos necesarios y actualizados para desempeñar un buen papel en el área laboral.



DETERMINACION DE WOLFRAM POR GRAVIMETRÍA

(Procedimiento Validado)

1. OBJETIVO.

El presente procedimiento describe la forma en la cual se lleva a cabo el ensayo del wolfram para determinar cuantitativamente su valor porcentual en un mineral o concentrado, mediante la digestión ácida y gravimétrica.

Este Procedimiento es desarrollado por Laboratorios EMURA S.R.L. (Procedimiento Validado) basado en los criterios de la **DTA – CRI – 011** (punto 7 Directrices Adoptadas para la Evaluación de laboratorios de Ensayo) aplicable a **G2. Categoría IV**.

2. APLICACIÓN.

- El elemento a determinar es el wolfram de límites que se detallan a continuación. Cualquier variación dentro de estos límites inhabilita la aplicación del procedimiento.
- El Procedimiento se aplica a muestras de Minerales y Concentrados de wolfram al estado de wolframita, scheelita y complejo.
- Los rangos en que se enmarca el método es dado por el rango de trabajo.
- Al estado natural el wolfram se presenta como un sólido de número atómico 74, Peso atómico 184, Densidad 19,3 g/ml, Punto de fusión 3410 °C y punto de ebullición de 5930 °C.
- El Procedimiento se puede usar en presencia de:
 - Sílice (Si) = 4,0 +/- 0.01 %.
 - Manganeseo = 4,0 +/- 0.01 %
 - Estaño (Sn) = 5,0 +/- 0.01 %
 - Plomo (Pb) = 5,0 +/- 0.01 %
 - Azufre (S) = 5,0 +/- 0.01 %
 - Hierro (Fe) = 5,0 +/- 0.01 %
 - Calcio (Ca) = 30,0 +/- 0.01 %
 - Cobre (Cu) = 4,0 +/- 0.01 %
 - Zinc (Zn) = 5,0 +/- 0,01 %

PRECAUCIONES DE SEGURIDAD PARA LAS OPERACIONES.

Estos puntos se detallan en el **PD 24 – 03** Procedimientos Documentados de Seguridad Industrial del laboratorio.

INTERFERENCIAS.

- Las interferencias y rangos más conocidos son:
 - El estaño de 0 a 5,0 % (esta impureza se lo separa en la 1° filtración).
 - La sílice de 0 a 4,0 % (esta impureza se lo separa en la 1° filtración).
 - El hierro de 0 a 5 % (esta impureza se lo separa en la 1° filtración).
 - Manganeseo de 0 a 4,0 % (sí se presenta en una cantidad mayor al 4,0 % se lo separa acomplejando con cloruro de Amonio).

REACTIVOS / INSTRUMENTOS.

5.1 REACTIVOS.

Denominación	Calidad de Compra	Preparación
Acido Nítrico q.p.	Pureza 65 % (con un rango de pureza comprendido en el 60% al 65%) Impurezas: Calcio = 0.100 ppm. Hierro = 0.100 ppm. Manganeso = 0.010 ppm. Vanadio = 0.010 ppm.	No aplica
Acido Clorhídrico q.p.	Pureza 36% (con un rango de pureza comprendido en el 30% al 36%) Impurezas: Hierro = 0.002% Wólfram = 0.0001% Estaño = 0.0001%	No aplica
Clorato de Potasio p.a.	Pureza 99.9% (con un rango de pureza comprendido entre 99% al 99.9%). Impurezas: Wolfram < 0.0001%	No se aplica
Cinconina al 10 % p.a.	Pureza 99.9 % (con un rango de pureza de 99% al 99.9%) Impurezas: Wolfram < 0.0001 %	Disolver 100 g de cinconina con solución ácida del 10 % en ácido clorhídrico y diluir a 1000 ml.
Hidróxido de Amonio q.p.	Pureza 25% (con un rango de pureza de 24 % al 31 %). Impurezas: wolfram < 0.0001%	No aplica
Agua Deshionizada	Exenta de Wolfram	No aplica
Papel filtro cuantitativo	Filtración lenta	No aplica

Nota.- p.a. reactivo para análisis.
q.p. reactivo químicamente puro

5.2. INSTRUMENTOS.

Instrumento	Org. De Calibración	Verificación y Mantenimiento	Precisión
Balanza Analítica Mettler AE 200	IBMETRO	Técnicos de laboratorio	0.0001
Mufla de calcinación	IBMETRO	Técnicos de laboratorio	No aplica
Planchas de Calentamiento	No aplica	Técnicos de mantenimiento	No aplica

Los instrumentos de precisión obedecen al plan de calibración del diseñado para cada año por laboratorio (plan de calibración, verificación y mantenimiento).

5.3. MATERIALES DE LABORATORIO.

Material	Org. De Calibración	Mantenimiento	Precisión
Vaso de precipitado	No aplica	Técnicos laboratorio	No aplica

de 400 ml, y 600 ml			
Embudos p/ filtración	No aplica	Técnicos laboratorio	No aplica
Varillas de vidrio	No aplica	Técnicos laboratorio	No aplica
Crisoles de Porcelana	No aplica	Técnicos laboratorio	No aplica
Vidrios de reloj	No aplica	Técnicos laboratorio	No aplica

CALIBRACION DEL METODO

La calibración de los instrumentos y equipos utilizados, se realiza por los organismos indicados en los puntos 5.2 y 5.3 del presente procedimiento y según el plan de calibración anual del laboratorio (los certificados de calibración y verificación se encuentran en la carpeta "Historial de Equipos").

MUESTREO Y PRESERVACION

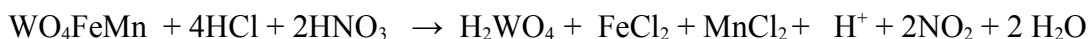
La preservación de muestra se realiza según el procedimiento. Preparación de muestras y la preservación de los reactivos se realiza según el Procedimiento Documentado "Compra de Servicios y Suministros" PD. 04 – 03

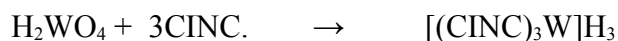
ANALISIS DE LA MUESTRA.

- Pesar 0.5000 g +/- 0.0005 de muestra seco molido hasta malla 200 (preparado según el procedimiento documentado de preparación de muestras) y trasladar a un vaso de precipitados de 400 o 600 ml, la muestra.
- Agregar 100 ml +/- 0.5 ml de HCl y se lo tapa con vidrio de reloj, para no volatilizar el ácido, y se lo lleva a plancha moderadamente caliente para que su digestión sea lenta. Verificar que toda la muestra se haya disuelto, de lo contrario se agrega 20 ml más de HCl.
- Se agrega de 5 a 10 ml de ácido nítrico y llevar a la plancha hasta eliminar los nitrosos,
- Se retoma con 20 ml de ácido clorhídrico y se hierve un poco para eliminar los nitrosos restantes, luego agregamos 10 ml de solución de cinconina al 10 %, para terminar la precipitación del wolfram, lavamos las paredes y hacer hervir un poco, y luego enfriar.
- Una vez fría la solución, filtrar en papel filtro cuantitativo de filtración lenta y lavamos con agua acidulada al 5 % hasta 100 ml aproximadamente y luego con agua fría y lavar bien hasta un volumen final de 300 ml aproximadamente (con el fin de separar el hierro e interferentes solubles)
- El filtrado desechar y el precipitado se disuelve con hidróxido de Amonio, agregando unos 30 ml. Lavamos con agua caliente hasta un volumen de 300 ml
- La solución obtenida, reducir hasta un volumen de 100 ml aproximadamente, colocando un pedazo de papel filtro con una varilla para evitar que salte.
- Llevar a plancha hasta ebullición y reducir el volumen hasta 100 ml
- Una vez frío, filtrar en papel cuantitativo filtración lenta y lavar con agua fría varias veces.
- Trasladar a un crisol de porcelana tarado agregando unas gotas de HNO₃ y calcinar a 750 °C por el espacio de una hora, enfriar y luego pesar.

REACCIONES QUÍMICAS

- Disgregación del mineral por digestión ácida:

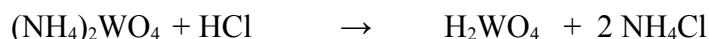




- Disolución del precipitado de



- Precipitación del ácido volfrámico



ANÁLISIS DE LOS DATOS.

9.1. CÁLCULOS PARA EL RESULTADO.

$$\% \text{WO}_3 = \frac{(\text{Peso crisol} + \text{muestra calcinada}) - \text{peso crisol vacío}}{\text{Peso de la muestra}} \times 100$$

REPORTE DE RESULTADOS

El reporte de resultados está limitado por la aplicación del presente procedimiento y además para la expresión de los mismos se aplica 4 cifras significativas.

DATOS DE VALIDACION E INCERTIDUMBRE

La Validación del procedimiento se detalla en el PD. 11 – 03 “Validación de métodos”

La incertidumbre del procedimiento se detalla en el PD. 12 – 03 “Estimación de la Incertidumbre”.

RESUMEN DE LOS DATOS DE VALIDACION

Nº	PARAMETRO	VALOR	UNIDADES
1	Linealidad	57,14 - 72,91	%
2	Límite de Detección	1,1263	%
3	Límite de Cuantificación	2,0480	%
4	Repetibilidad	0,257	%
5	Reproducibilidad	0,294	%
6	Exactitud	99,74	%
7	Incertidumbre Expandida	0,4293	
8	Incertidumbre Relativa	0,5870	%
9	Rango de Trabajo	LC = 2,048 - LS = 76,56	%

CONTROL DE CALIDAD.

El control de calidad se realiza según lo indicado en el PD. 19 – 03 “Control de Calidad”. Sin embargo la generación de registro es propia de cada procedimiento.

TRAZABILIDAD

La trazabilidad lo representamos mediante un gráfico de forma piramidal.

SRM
277

K W - 1

M°

SRM – 277 = Material de Referencia Certificada (Patrón Primario)
K W – 1 = Material de Referencia Interno (Patrón Secundario)
M° = Muestra de Ensayo

REFERENCIA BIBLIOGRAFICA.

- Vogel A.I. (1953) “**Química Analítica Cuantitativa y Cualitativa**” 5ta Edición editado en Buenos Aires por la editorial KAPELUSZ
- Criterios DTA – IBMETRO “**Fundamentos de la Norma NB – ISO – IEC 17025:2005**” Instructores Nicolás Molina y Hugo Guerrero.