UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS

FACULTAD TECNOLÓGICA

CARRERA QUÍMICA INDUSTRIAL

MEMORIA LABORAL

VALIDACIÓN DE LA DETERMINACIÓN DE ÓXIDO BÓRICO EN MINERAL DE ULEXITA POR MÉTODO VOLUMÉTRICO INTERNO SEGÚN LA NORMA NB-ISO/IEC 17025:2005 EN EL LABORATORIO DE CONTROL DE CALIDAD COPLA LTDA.

NIVEL ACADÉMICO LICENCIATURA

POSTULANTE: ROSMERY GABI CHOQUE MAMANI

TUTOR: ING. RENE GABRIEL MEJÍA MARTÍNEZ

LA PAZ – BOLIVIA

2016

INDICE

AREA I 1
1.1 INTRODUCCIÓN 1
1.2 ANTECEDENTES DE LA EMPRESA 1
1.3 CARGOS DESEMPEÑADOS 4
1.4 DESCRIPCIÓN DEL CARGO: 5
ÁREA II 6
DESCRIPCIÓN DE UN CASO DE ESTUDIO REAL 6
2. SECCIÓN DIAGNÓSTICO 6
2.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA 6
2.2 JUSTIFICACIÓN 6
2.3 OBJETIVOS 7
2.3.1 OBJETIVO GENERAL 7
2.3.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS 7
2.4 MARCO TEÓRICO 7
2.4.1 QUÍMICA DE LA ULEXITA Y SUS APLICACIONES 7
2.5 PROCESAMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE LA ULEXITA 9
2.5.1 FLUJOGRAMA DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE LA ULEXITA 9
2.6 ANÁLISIS VOLUMÉTRICO 10
2.6.1 CLASIFICACIÓN DE MÉTODOS VOLUMÉTRICOS 10
2.6.2 PATRÓN PRIMARIO 10
2.6.3 TITULACIÓN (O VALORACIÓN) 11
2.6.4 VALORACIÓN POR RETROCESO (O RETRO-TITULACIÓN) 11
2.6.5 PUNTO EQUIVALENCIA 12
2.6.6 PUNTO FINAL DE TITULACIÓN 12
2.6.7 CURVAS DE VALORACIÓN 12
2.6.8 CURVAS DE VALORACIÓN LINEALES 13
2.6.9 INDICACIÓN DEL PUNTO FINAL 13
2.6.10 INDICADORES QUÍMICOS ÁCIDO-BASE 13
2.7 CLASIFICACIÓN DE LOS INDICADORES 14
2.7.1 INDICADORES QUÍMICOS O VISUALES 14
2.7.2ERROR DE VALORACIÓN 15

2.7.2 CRITERIO DE SELECCIÓN 16
2.7.3 PROPIEDADES IDEALES 16
2.7.4 VARIABLES QUE INFLUYEN EN EL COMPORTAMIENTO 16
2.7.5 CARACTERÍSTICAS DE UN INDICADOR 17
2.7.6 CARACTERÍSTICAS DE SELECCIÓN 17
2.7.7 INTERVALO DE VIRAJE 17
2.7.8 INDICADORES ÁCIDO-BASE COMUNES 18
2.8 ESTANDARIZACIÓN DE SOLUCIONES 18
2.9 DETERMINACIÓN DE ÓXIDO BÓRICO POR VOLUMETRÍA EN ULEXITA 19
2.9.1 PRINCIPIO ANALÍTICO 19
2.10 REQUISITO DE LA NORMA NB ISO/IEC 17025:2005 APLICABLE AL OBJETO DEL TRABAJO 19
2.11 VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS 20
2.12 IMPORTANCIA DE LA VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS 20
2.13 NECESIDAD DE VALIDAR UN MÉTODO ANALÍTICO 20
2.14 CUANDO VALIDAR UN MÉTODO 21
2.15 PARÁMETROS EMPLEADOS EN LA VALIDACIÓN 22
2.15.1 LINEALIDAD 22
2.15.2 INTERVALO DE TRABAJO 22
2.15.3 INTERVALO LINEAL 22
2.15.4 LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN 23
2.15.5 LÍMITE DE DETECCIÓN 23
2.15.6 PRECISIÓN 24
2.15.7 PRECISIÓN INTERMEDIA 25
2.15.8 TRAZABILIDAD 25
2.15.9 EXACTITUD (SESGO) 26
2.15.10 ESPECIFICIDAD (selectividad) 26
2.15.11 ROBUSTEZ 26
AREA III 27
3.1 METODOLOGÍA PARA LA DETERMINACIÓN DE ÓXIDO BÓRICO EN ULEXITA 27
3.1.1 RECEPCIÓN Y PREPARACIÓN DE LA MUESTRA 28
3.1.2 PESAJE DE LA MUESTRA 28

3.1.3 ACIDIFICACIÓN 28
3.1.4 ENFRIAMIENTO 28
3.1.5 FILTRACIÓN 28
3.1.6 NEUTRALIZACIÓN 28
3.1.7 TITULACIÓN 29
3.1.8 CÁLCULO Y PRESENTACIÓN DE RESULTADOS 29
3.2 DETERMINACIÓN DEL INTERVALO LINEAL 29
3.2.1 EVALUACIÓN DE LOS RESULTADOS 29
3.2.2 LA RELACIÓN ENTRE EL VALOR DE REFERENCIA Y LA RESPUESTA OBTENIDA POR EL MÉTODO 31
3.3 DETERMINACIÓN DEL LÍMITE DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN . 33
3.4 DETERMINACIÓN DE LA PRECISIÓN 34
3.4.1 RELACIÓN ENTRE D LA CONCENTRACIÓN DE % B_2O_3 DE LA REPETIBILIDAD Y PRECISIÓN INTERMEDIA 35
3.5 DETERMINACIÓN DE LA EXACTITUD 35
3.5.1 VERIFICACIÓN DE LA EXACTIDUD 36
3.6 DETERMINACIÓN DE LA ESPECIFICIDAD 36
3.7 DETERMINACIÓN DE LA ROBUSTEZ 36
AREA IV 38
4.1 RESULTADOS DE LA VALIDACIÓN 38
4.1.1 VALIDACIÓN DEL PARÁMETRO DE DETERMINACIÓN DE ÓXIDO BÓRICO EN ULEXITA 38
4.1.1.2 EVALUACIÓN DE DATOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA LINEALIDAD 42
4.2 RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE LIMITES DETECCIÓN Y DE CUANTIFICACIÓN 44
4.3 ANÁLISIS DE RESULTADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA EXACTITUD 45
4.4 RESULTADOS DE LA PRUEBA DE PRECISIÓN 45
4.4.1 RESULTADOS DE LA REPETIBILIDAD 46
4.4.2 RESULTADOS DE LA PRECISIÓN INTERMEDIA 49
4.5 RESULTADOS DE LA PRUEBA DE ESPECIFICIDAD 53
4.5.1 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA ESPECIFICIDAD 53

4.6 RESULTADOS DE LA PRUEBA DE ROBUSTEZ 54
4.6.1 ANÁLISIS DE RESULTADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA ROBUSTEZ 55
AREA V 56
5.1 CONCLUSIONES 56
AREA VI 58
REFERENCIA BIBLIOGRAFICA 58
ANEXOS 59

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

NO SE ENCUENTRAN ELEMENTOS DE TABLA DE ILUSTRACIONES.

INDICE DE TABLAS

TABLA 2.1 COMPOSICIÓN DE LA ULEXITA 8
TABLA 2.2 PROPIEDADES FÍSICAS DE LA ULEXITA 8
TABLA 2.3 COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA ULEXITA 8
TABLA 4.1 DATOS PARA REALIZAR LA LINEALIDAD 38
TABLA 4.9 SESGO Y EXACTITUD 45

AREA I

1.1 INTRODUCCIÓN

En los laboratorios de ensayo con el fin de garantizar la calidad de los resultados estos se someten a una acreditación la cual lleva a cumplir ciertos requisitos que exige la norma NB:ISO/IEC 17025:2005.

Con el fin de demostrar objetivamente la calidad el laboratorio de control de calidad copla Ltda., ubicado en la planta de producción en rio grande, realizo su ac0reditación y al mismo tiempo en esta memoria laboral se demostrará el cumplimiento a uno de los requisitos de la norma boliviana NB:ISO/IEC 17025:2005 numeral 5.4.5 Validación de los métodos, realizando la validación de la determinación de óxido bórico en mineral ulexita determinando los parámetros de linealidad, límites de detección, límites de cuantificación determinación de la exactitud encontrando la repetibilidad, precisión intermedia, sesgo, especificidad y robustez, encontrando rangos de lectura en los cuales los valores obtenidos son confiables para la determinación de óxido bórico en mineral ulexita.

1.2 ANTECEDENTES DE LA EMPRESA

COPLA LTDA., es una empresa dedicada al procesamiento de mineral ulexita, inicio sus actividades en el año 1990 en la localidad de Uyuni, desde entonces han pasado 26 años trabajando en pos de operaciones sustentables y eficientes, sobre la base de implementaciones tecnológicas, sin descuidar por supuesto el factor socio-económico.

Esta empresa ha sabido participar activamente dentro del desarrollo industrial de nuestro país, trabajando en la explotación y beneficio de los minerales no metálicos. Durante estos años ha incrementado el crecimiento de su patrimonio reinvirtiendo sus utilidades para el crecimiento empresarial, que es la mejor demostración de continuidad. Así mismo son la empresa nacional líder en la industrialización de minerales no metálicos, generadora de empleos directo e indirectos, otorgando mejores condiciones de vida a los habitantes de la región.

Con el fin de demostrar objetivamente la calidad de su producto la empresa COPLA LTDA., cuenta con un laboratorio de control de calidad, ubicado en las mismas

instalaciones de la planta de producción en rio grande. El control aplicado se lo realiza en todo el proceso de producción, iniciándose en la explotación del yacimiento hasta el control de exportación del producto, constituyéndose un control critico dentro del proceso, puesto que atravez del mismo se autoriza a que el mineral pueda pasar a la siguiente etapa del proceso, así mismo estos resultados son los que nos garantizan la calidad de venta del producto a los clientes.

Con el fin de cumplir el D.S. 28428 de fecha 28 de octubre de 2005, COPLA Ltda., ha decidido acreditar los servicios de ensayo de su laboratorio de control de calidad ante la dirección técnica de la acreditación del instituto boliviano de metrología.

El Laboratorio de Control de Calidad Copla Ltda., presta servicios de primera y segunda parte, por desarrollar actividades de ensayo para el control de calidad de productos minerales que la empresa compra y comercializa. En este sentido los clientes del laboratorio son los proveedores de los minerales y el departamento de comercialización de la empresa, no se descarta la prestación de servicios de ensayo a empresas externas, a solicitud de las mismas, bajo las condiciones que se establezcan en el proceso de contratación.

Las instalaciones en la cuales opera el Laboratorio de Control de Calidad Copla Ltda. Son de tipo permanente, y esta ubicadas en la localidad de rio grande de la provincia sud Lipez del departamento de potosí, las actividades realizadas fuera de las instalaciones no están cubierta por el sistema de gestión del laboratorio.

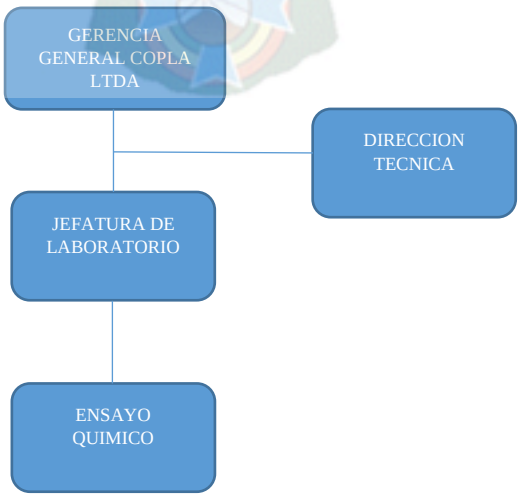
El Laboratorio de Control de Calidad Copla Ltda. Cuenta con los recursos necesarios para el desarrollo de sus actividades incluyendo la implementación del sistema de gestión de la calidad ISO/IEC 17025:2005. Estos recursos son asignados atravez de un presupuesto anual estructurado sobre la base de proyecciones de comercialización y sus correspondientes actividades de control de calidad.

Figura 1.1 Organigrama de la empresa copla Ltda.

Fuente: LCC-COPLA

Estructura orgánica del Laboratorio De Control de Calidad de Copla Ltda. se define de la siguiente manera:

Figura 1.2 Organigrama del laboratorio



Fuente: LCC-COPLA

1.3 CARGOS DESEMPEÑADOS

- TÉCNICO DE CONTROL Y COMERCIO INTERNO en el Servicio Nacional de Registro y Control de la Comercialización de Minerales y Metales "SENARECOM"
- ANALISTA QUIMICO realizando las siguientes actividades
  1. Ejecutar los ensayos acordes a los métodos validados.
  2. Registrar de manera veraz y legible, los datos obtenidos en los trabajos de ensayo.
  3. Supervisar a personal dependiente.
  4. Preparar y controlar las soluciones químicas para los ensayos.
  5. Supervisar y controlar las actividades de control de la calidad es de toma y manipulación de muestras.
  6. Supervisar y controlar las actividades de preparación de las muestras para los ensayos.
  7. Presentar los resultados de ensayo a la jefatura de laboratorio.
  8. Ejecutar los programas de mantenimiento, verificación y calibración de los equipos de laboratorio
  9. Realizar un control y registro del consumo de reactivos e insumos mensualmente.

1.4 DESCRIPCIÓN DEL CARGO:

Figura 1.3 Descripción del cargo

Nombre del cargo:	Químico analista
Relación funcional en el sistema de gestión:	Químico analista
Nivel organizacional:	Operativo
Depende de:	Jefe de Laboratorio
Dependientes:	Auxiliar de Laboratorio
Sustituto:	Jefe de Laboratorio
Sustituye a:	Auxiliar de Laboratorio, Jefe de Laboratorio

Fuente: Elaboración propia

ÁREA II

DESCRIPCIÓN DE UN CASO DE ESTUDIO REAL

VALIDACIÓN DE LA DETERMINACIÓN DE ÓXIDO BÓRICO EN MINERAL DE ULEXITA POR MÉTODO VOLUMÉTRICO INTERNO SEGÚN LA NORMA NB-ISO/IEC 17025:2005 EN EL LABORATORIO DE CONTROL DE CALIDAD COPLA LTDA.

2. SECCIÓN DIAGNÓSTICO

2.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En la actualidad en el Laboratorio de Control de Calidad Copla Ltda. se emplean métodos normalizados y desarrollados por el laboratorio de muestras de ulexita. Uno de los métodos aplicados por el laboratorio es la determinación de óxido bórico en mineral ulexita por volumetría, por la necesidad de garantizar confianza en los resultados, la validación del método de determinación de óxido bórico es necesario para declarar eficiencia en los resultados cumpliendo así uno de los acápites de la Norma Boliviana NB ISO/IEC 17025:2005 con el fin de garantizar que los resultados sean trazables.

2.2 JUSTIFICACIÓN

En el Laboratorio de Control de Calidad Copla Ltda. con el fin de garantizar idoneidad en la aplicación de procedimientos de ensayo**,** dichos procedimientos han sido evaluados en su desempeño a través de un proceso de validación bajo las condiciones de ensayo del laboratorio ubicado en la planta de rio grande cumpliendo así con uno de los acápites de la norma NB-ISO/IEC 17025:2005.

La necesidad de realizar la validación de este método volumétrico de determinación de óxido bórico en ulexita es para asegurar que el análisis realizado tiene una buena confiabilidad de los resultados de ensayo, y así mismo teniendo en cuenta los parámetros estadísticos son los que determinan la calidad que debe poseer una técnica para ser desarrollada con fiabilidad para resolver un problema analítico.

2.3 OBJETIVOS

2.3.1 OBJETIVO GENERAL

- Validar el parámetro de determinación de óxido bórico en ulexita por volumetría siguiendo los lineamientos de la NB-ISO/IEC 17025:2005, mediante el apoyo de normas para la determinación de óxido bórico por volumetría.

2.3.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Validar el método de análisis de óxido bórico por medio de la técnica de volumetría determinando los siguientes parámetros:
  1. Rango lineal
  2. Límite de detección
  3. Límite de cuantificación
  4. Repetibilidad
  5. Reproducibilidad intermedia o precisión intermedia
  6. Sesgo
  7. Especificidad
  8. Robustez
  9. Documentar la validación para dar cumplimiento a los requisitos establecidos por la norma NB-ISO/IEC 17025:2005 en los numerales 5.4.5. y 5.4.6.

2.4 MARCO TEÓRICO

2.4.1 QUÍMICA DE LA ULEXITA Y SUS APLICACIONES

La ulexita es un mineral que se forma en suelos bolivianos y guarda en sus propiedades grandes potencialidades industriales que son explotadas. El sodio, calcio, boro, oxígeno y agua, son elementos que se encuentran en la naturaleza y unidos forman un mineral, la ulexita, que surge naturalmente en los salares de Bolivia y al alcance de la mano del hombre.

En el ramo industrial, los elementos químicos de la ulexita son refinados, logrando extraer: boro, sodio, calcio, potasio, aluminio, litio, magnesio y hierro que combinados entre sí y

con otras sustancias resultan ser valiosos compuestos como el bórax, que tiene una amplia aplicación en la industria.

La ulexita (diborato de calcio y sodio) es la principal forma en que se explota el bórax.

En la primera etapa de separación de los componentes del mineral, se obtiene el bórax refinado (Na2B4O7), con aplicaciones en la agricultura como fertilizante. El bórax deshidratado o fundido es utilizado principalmente en el abrillantado de las cerámicas; el ácido bórico es usado en minería para la separación de minerales y metales, en pigmentos y vidriados, así como en la industria farmacéutica.

Otros compuestos que resultan del refinamiento del mineral son: el anhídrido bórico que se aplica a los cristales y el borato sódico que sirve como insecticida y para la limpieza del metal.

2.4.1.1 Composición de la ulexita

Tabla 2.1 Composición de la ulexita

Fórmula Química	Ulexita Natural	NaCaB5O6(OH)6•5(H2O)

Fuente: Gosun Group International

Propiedades físicas:

Tabla 2.2 Propiedades físicas de la ulexita

Color:	Incoloro o blanco.
Raya:	Blanca.
Brillo:	Sedoso, algo satinado.
Dureza:	2.5.
Densidad:	1.955.
Óptica:	Biáxico positivo.

Fuente: CCBOL Group SRL

Composición química:

Tabla 2.3 Composición química de la ulexita

35.00 % B_2O_3
13.00 % Na_2O
15.00 % CaO

0.045 % SiO_2
10.00% H_2O

Fuente: CCBOL Group SRL

2.5 PROCESAMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE LA ULEXITA

En esta etapa se realiza la explotación a cielo abierto que se desarrollan en la superficie del terreno que para su explotación se la realiza excavando con medios mecánicos los terrenos que recubren la formación geológica que forma el yacimiento.

En la etapa de lavado se utiliza el proceso de precipitación de sales que consiste en piscinas de evaporación solar con el fondo impermeabilizados y estas son llenadas con el material que se ha extraído de la mina y llenadas con agua que se bombea de los pozos para eliminar la sal.

Después de la etapa de lavado se lleva el material a las playas de secado para eliminar el agua del lavado.

En esta etapa se realiza el control de calidad de la ulexita a medida que se efectúa el secado por agente atmosférico (energía solar y eólica, intensa evaporación y sequedad ambiente).

2.5.1 FLUJOGRAMA DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE LA ULEXITA

Figura 2.4 flujograma del proceso de obtención de la ulexita

Fuente: Elaboración propia

2.6 ANÁLISIS VOLUMÉTRICO

El análisis volumétrico es una técnica basada en mediciones de volumen para calcular la cantidad de una sustancia en solución, y consiste en una valoración (titulación), que es el proceso de determinación del volumen necesario de solución (solución patrón) que reacciona con una masa o volumen determinado de una muestra. La adición de solución patrón se continúa hasta alcanzar el punto llamado punto final, momento cuando el número de equivalentes de una sustancia es igual al número equivalentes de la otra.

2.6.1 CLASIFICACIÓN DE MÉTODOS VOLUMÉTRICOS

Los tipos de reacciones en que suelen basarse las volumetrías son:

- ácido-base
- de neutralización
- oxidación-reducción
- precipitación
- complejación

- En las volumetrías ácido-base se valora una disolución de un ácido o una sal de base débil y ácido fuerte, mediante una base (alcalimetría), o bien, una base o una sal de base fuerte y ácido débil, mediante un ácido (acidimetría).
- En las volumetrías de oxidación-reducción o redox, el reactivo valorante (oxidante o reductor) provoca la oxidación o reducción de la sustancia a analizar.
- En las volumetrías de precipitación, el reactivo valorante provoca la precipitación de un compuesto de composición bien definido.
- En las volumetrías de complejación, el reactivo forma un complejo con la sustancia a analizar. Si aquel es una complexona la volumetría se denomina complexometría.

2.6.2 PATRÓN PRIMARIO

Es un compuesto de alta pureza que sirve de referencia en todos los métodos volumétricos. La exactitud de un método depende críticamente de las propiedades de este compuesto.

Es obvio que en los métodos volumétricos de análisis químico cuantitativo, tiene gran importancia el grado de exactitud con que se conocen la concentración de la disolución del

reactivo valorante. Por ello, siempre que sea posible debe emplearse como tal una sustancia:

- Que pueda obtenerse en estado de alto grado de pureza.
- Que las impurezas que le acompañan (en proporción no mayor del 0.02%) sean fácilmente investigables.
- Que tenga una composición definida (a ser posible sin agua de cristalización).
- Que tenga un peso equivalente elevado, para que el error relativo de la pesada sea despreciable.
- Que sea estable en disolución.

A las sustancias que cumplen las condiciones anteriores, se les conoce con el nombre de sustancias de tipo **primario**, y a sus disoluciones, que pueden prepararse con gran exactitud pesando una cantidad dada de compuesto y disolviéndolo en un volumen determinado de disolvente, **disolución patrón**.

Muy pocos reactivos cumplen con todos estos criterios, de ahí que el analista solo tiene acceso a un número limitado de patrones primarios. Por esta razón, a veces es necesario utilizar compuestos menos puros, o patrones secundarios, en lugar de un patrón primario; teniendo que determinar la pureza de ese patrón secundario mediante análisis cuidadosos.

Las sustancias de tipo primario más comúnmente utilizadas en las distintas volumetrías son:

- En las de neutralización: Na_2CO_3, $Na_2B_4O_7$, HgO, $H_2C_2O_4$.
- En las de oxidación-reducción: $Na_2C_2O_4$, $KBrO_3$, KIO_3, I_2, $K_2Cr_2O_7$.
- En las de precipitación: $AgNO_3$ y NaCl.

Cuando el reactivo adecuado o disponible no es puro, ni reúne las demás características de un patrón primario, la concentración de su disolución se determina, no por pesada directa del soluto simplemente, sino por valoración con una disolución patrón.

2.6.3 TITULACIÓN (O VALORACIÓN)

Es un procedimiento en el que se añade un patrón a la solución de un analito hasta que se considere completa la reacción entre el analito y el reactivo.

2.6.4 VALORACIÓN POR RETROCESO (O RETRO-TITULACIÓN)

Es un procedimiento donde el exceso de solución patrón utilizada para consumir un analito se determina mediante titulación con una segunda solución patrón. Este método suele

emplearse cuando la velocidad de reacción entre el analito y el reactivo es lenta o cuando la solución patrón es inestable.

2.6.5 PUNTO EQUIVALENCIA

Es el punto en una titulación en el que la cantidad de titulación patrón añadido equivale a la del analito. También se puede decir que es un valor teórico que no se puede determinar experimentalmente. Solo se puede estimar su posición observando algún cambio físico asociado a la condición de equivalencia. Este cambio se llama punto final de la titulación.

2.6.6 PUNTO FINAL DE TITULACIÓN

Es el cambio físico observado que se asocia con una condición de equivalencia química. En los métodos volumétricos, el error de titulación

$$Et = Vpf - Vpe$$

Donde, Vpe es el volumen teórico de reactivo necesario para alcanzar el punto de equivalencia y Vpf es el volumen real gastado para alcanzar el punto final.

2.6.7 CURVAS DE VALORACIÓN

Las curvas de valoración son la representación gráfica de la variación de una propiedad (pH, potencial, conductividad...) a lo largo de la valoración, ya sea en función del volumen añadido, del porcentaje de muestra valorada, etc. Además, las curvas de valoración suministran información valiosa acerca de la precisión con la que se puede localizar el punto de equivalencia y procuran información para seleccionar el método más adecuado de determinación del punto final. La información derivada de la curva de valoración será útil para:

- Conocer la concentración del valorante o valorado en el punto de equivalencia.
- Determinar la velocidad de cambio de esa concentración cerca del punto de equivalencia, y por ende la precisión con que se puede localizar dicho punto.
- Decidir el intervalo de concentraciones en que será factible la valoración.

La comprensión de las curvas de valoración supone un profundo conocimiento de los equilibrios que gobiernan el comportamiento de un sistema químico.

Una curva de valoración puede presentar tramos rectos (curva de valoración lineal) o bien presentar un aspecto sigmoideo (curvas logarítmicas).

2.6.8 CURVAS DE VALORACIÓN LINEALES

En las curvas lineales existe una proporcionalidad directa entre la propiedad que se mide y la variable independiente. Su representación suele consistir en dos rectas que se cortan en forma de V, de L, etc., según la cual sea la especie causante de la variación de la propiedad física (sustancia a valorar, reactivo, producto da la reacción); para su trazado bastan tres o cuatro puntos antes y después del punto de equivalencia, algo alejados de él, y de cuya intersección se obtiene la posición del punto final. A veces resulta una porción curva en las inmediaciones del punto de equivalencia que refleja la amplitud de la reversibilidad de la reacción volumétrica, por lo que las lecturas efectuadas en las proximidades de dicho punto carecen de significación.

Estas curvas se obtienen siempre con indicadores físicos. Ejemplos de valoraciones que dan curvas lineales son las anemométricas, fotométricas, conductimétricas.

2.6.9 INDICACIÓN DEL PUNTO FINAL

Como se ha indicado, en las proximidades del punto de equivalencia se produce el cambio brusco de alguna propiedad de la disolución, cambio que esta relacionado con la aparición del primer exceso de valorante. Para su selección correcta es preciso conocer el funcionamiento de los equilibrios iónicos en la disolución donde tiene lugar la valoración y el fundamento físico-químico del sistema indicador.

Si se dispone de indicadores visuales no es necesaria la obtención de la curva de valoración. El indicador deberá elegirse para que varíe de color coincidiendo con el cambio brusco de la propiedad en la zona del punto de equivalencia. Solo cuando se utilizan indicadores físicos (electrodo de vidrio, electrodos selectivos de iones) será necesaria la representación gráfica de la curva de valoración.

2.6.10 INDICADORES QUÍMICOS ÁCIDO-BASE

Un indicador químico es un ácido o base débil cuya forma disociada tiene diferente color que la forma sin disociar[1]ello es debido a que están formados por sistemas resonantes aromáticos, que pueden modificar la distribución de carga según la forma que adopten. Esta alteración por el desplazamiento hacia una forma más o menos disociada, hace que la absorción energética del sistema se modifique y con ello el color. Por ejemplo, el siguiente equilibrio describe el comportamiento de un indicador de tipo acido, HIn.

$$HIn + H_2O \leftrightarrow In^- + H_3O^+$$
Color ácido Color básico

En este caso, la disociación se ve acompañada por cambios en la estructura interna del indicador y ocasiona un cambio de color. El equilibrio para un indicador de tipo básico In, es:

$$In + H_2O \leftrightarrow InH^+ + OH^-$$
Color básico Color acido

2.7 CLASIFICACIÓN DE LOS INDICADORES

2.7.1 INDICADORES QUÍMICOS O VISUALES

En el caso de los indicadores químicos la propiedad que normalmente experimenta un cambio es la coloración, detectándose el punto final por el cambio de color de la disolución que se produce cuando varía el pH, potencial, se subdividen en:

- **AUTO-INDICADORES**

Cuando el propio valorante o el analito actúan de indicador. El ejemplo más típico es el del permanganato.

- **INDICADORES COLOREADOS**

Son los más utilizados; suelen incorporarse al sistema a valorar, introduciéndolos directamente en la disolución del analito, pero otras veces actúan externamente desde fuera de la disolución, extrayéndose entonces pequeñas fracciones de esta y ensayando frente al sistema indicador. Sus coloraciones deben ser intensas para percibir claramente el cambio aun cuando se añadan en muy pequeña proporción con objeto de que se consuman cantidades insignificantes de disolución valorada. Algunas veces una misma sustancia puede actuar de indicador en diversos tipos de reacciones.

- **INDICADORES FLUORESCENTES**

Su funcionamiento es parecido al de los indicadores coloreados, aunque son menos numerosos. El final de la valoración se pone de manifiesto por la aparición, desaparición o cambio de la fluorescencia de la disolución problema sometido a la luz ultravioleta.

- **INDICADORES DE ADSORCIÓN**

Son sustancias que cambian de color al ser adsorbidas o desorbidas por los sistemas coloidales que se forman en el seno de la disolución problema como resultado de la reacción entre el analito y el valorante.

- **INDICADORES FISICOQUÍMICOS**

Con frecuencia se utilizan diversos instrumentos para seguir la variación de la propiedad física a lo largo de la valoración. El método de valoración suele recibir el nombre del sistema instrumental utilizado para detectar el punto final; valoraciones potenciométricas, conductimetrías, amperometrías, espectrofotométricas, termométricas, siendo los métodos electroquímicos los más utilizados. Sin embargo, los métodos físico-químicos de indicación de punto final retardan la volumetría al requerir el trazado de las curvas de valoración, con lo que suele disminuir la frecuencia de los análisis.

Frente a los indicadores químicos, los métodos instrumentales alcanzan una mayor sensibilidad, precisión, resolución y no interferencia de partículas en suspensión o de especies coloreadas. Además, se prestan a una automatización más sencilla ya que den directamente una señal fácil de manipular electrónicamente y capaz de ser digitalizada para analizarla con un ordenador.

El método de detección utilizado para cada caso particular depende de la reacción que tenga lugar y de la posible presencia de interferencias. Así para la valoración de un ácido fuerte con una base fuerte basta la fenolftaleína, pero si la disolución es coloreada puede ser preferible recurrir a la conductimetría.

2.7.2ERROR DE VALORACIÓN

La diferencia existente ente la concentración real del analito en la disolución y la hallada experimentalmente constituye el error de valoración. Este error se puede descomponer en:

- **Error químico:** debido a la diferencia entre el punto final y de equivalencia.
- **Error visual:** debido a la limitada capacidad ocular para comparar colores.
- **Error de indicador:** debido al consuma de solución valorante por el propio indicador para que se transforme y de lugar al cambio observable.

Mientras que el error químico podrá ser por defecto o por exceso según que el indicador vire antes o después del punto de equivalencia, el error de indicador será siempre por exceso en las volumetrías directas y por defecto en las de retroceso.

Usualmente los dos últimos errores son pequeños comparados con el primero que es el que realmente prevalece. El error químico nace de la diferencia existente entre el punto de equivalencia y el punto final, divergencia que dependerá del sistema indicador utilizado y es inherente al método.

El error de valoración se puede calcular teóricamente y siempre es posible determinarlo experimentalmente. Generalmente es aditivo, es decir se suma al volumen teórico de disolución consumido en la valoración, independiente de que la cantidad de sustancia a valorar sea grande o pequeña. Por ello la mejor forma de evaluarlo es titular dos o más disoluciones de concentraciones conocidas y muy diferentes entre sí.

Con frecuencia se suele compensar el error de valoración realizando una determinación en blanco, es decir con todos los componentes menos el analito y restar el volumen consumido al obtenido en la determinación volumétrica del analito.

Para los indicadores físico-químicos no tienen sentido los errores anteriores por lo que son más exactos, pero están también sujetos a la posible respuesta defectuosa del instrumento de medida y un trazado gráfico incorrecto al detectar el punto final de la curva de valoración registrada.

2.7.2 CRITERIO DE SELECCIÓN

El pH requerido para la conversión de color aproximada exige una proporción: 1/10 entre las concentraciones de las formas conjugadas del indicador en equilibrio. Partiendo de la forma ácida del indicador, Partiendo de la forma básica del indicador.

2.7.3 PROPIEDADES IDEALES

- Posee carácter (ácido/base) más débil que el analito
- Presente en concentraciones muy bajas que no interfieren con la curva de valoración

Produce cambios perceptibles y nítidos de color en el P.E.

2.7.4 VARIABLES QUE INFLUYEN EN EL COMPORTAMIENTO

El intervalo de pH en el que el indicador exhibe un cambio de color depende de la temperatura, de la fuerza iónica del medio y de la presencia de disolventes orgánicos, y de partículas coloidales. Algunos de estos efectos, en particular los dos últimos, pueden ocasionar que el intervalo de viraje se desplace una o dos unidades de pH.

2.7.5 CARACTERÍSTICAS DE UN INDICADOR

Figura 2.5 Características de un indicador

Titulación	Característica del indicador
Ácido-base	Es un ácido o base débil que presenta diferente color en la forma protonada y disociada
Complejométrica	Se acompleja con el ion que se está analizando y presenta un color característico diferente a cuando el complejo se disocia
Precipitación	Forma precipitados coloreados con el primer exceso de titulante.
Oxidación – reducción	Ante el primer exceso de titulante se oxida, o reduce según el caso, y presenta distinta coloración en ambos.

Fuente: Wikipedia

2.7.6 CARACTERÍSTICAS DE SELECCIÓN

- Se debe de usar la cantidad mínima de indicador necesaria

Para producir el cambio perceptible de coloración en el P.E.

- El indicador no altera su color significativamente hasta que

Se sobrepase el P.E.

- Esto último suele requerir la conversión 1/10 entre las formas

conjugadas del indicador.

2.7.7 INTERVALO DE VIRAJE

Expresión que permite seleccionar el indicador de viraje en zona ácida o básica de acuerdo con su pKa Suelen ser ácidos o bases orgánicas débiles y la zona de viraje de cada indicador se sitúa aproximadamente entre una unidad de pH por debajo y una unidad por encima del valor de su pKa.

Zona de viraje= (pKa-1, pKa+1)

2.7.8 INDICADORES ÁCIDO-BASE COMUNES

La lista de indicadores ácido-base es grande y comprende numerosos compuestos orgánicos. Se pueden conseguir indicadores casi para cualquier intervalo de pH que se desee. En la siguiente tabla se presenta una lista de los más comunes y de sus propiedades. Obsérvese que los intervalos de viraje varían de 1.1 a 2.2 con un promedio cercano a 1.6 unidades.

Figura 2.6 Algunos indicadores acido-base importantes

Algunos Indicadores ácido-base importantes				
Nombre común	Intervalo pH	pK_a'	Cambio de color **	Tipo de indicador ***
Azul de timol	1.2 – 2.8 8.0 – 9.6	1.65§ 8.96§	R – Am Am – A	1
Amarillo de metilo	2.9 – 4.0		R – Am	2
Anaranjado de metilo	3.1 – 4.4	3.46§	R – N	2
Verde de bromocresol	3.8 – 5.4	4.66§	Am – A	1
Rojo de metilo	4.2 – 6.3	5.00§	R – Am	2
Purpura de bromocresol	5.2 – 6.8	6.12§	Am – P	1
Azul de bromotimol	6.2 – 7.6	7.10§	Am – A	1
Rojo fenol	6.8 – 8.4	7.81§	Am – R	1
Purpura de cresol	7.6 – 9.2		Am – P	1
Fenolftaleína	8.3 – 10.0		I – R	1
Timolftaleína	9.3 – 10.5		I – A	1
Amarillo de alizarina GG	10 – 12		I – Am	2

Fuente: Wikipedia

2.8 ESTANDARIZACIÓN DE SOLUCIONES

En química analítica, una solución estándar o disolución estándar es una disolución que contiene una concentración conocida de un elemento o sustancia específica, llamada patrón primario que, por su especial estabilidad, se emplea para valorar la concentración de otras soluciones, como las disoluciones valorantes. Un "estándar simple" se obtiene por dilución de un único elemento o sustancia en un disolvente en el cual es soluble y con el que no

reacciona. Como la mayoría de las muestras reales, contienen un variado rango de distintas sustancias, y si se mide la concentración de un elemento o sustancia en concreto, la muestra puede tener una composición diferente de la que se utilice como estándar. De hecho, se suele usar por comodidad con fines comparativos los "estándares simples": disoluciones estándares del elemento o sustancia pura en el disolvente. Esto puede ocasionar inexactitudes, por eso algunas "muestras estándares" son diseñadas específicamente para que sean lo más parecidas posibles en su composición a las "muestras reales" que pretendemos determinar.

2.9 DETERMINACIÓN DE ÓXIDO BÓRICO POR VOLUMETRÍA EN ULEXITA

2.9.1 PRINCIPIO ANALÍTICO

La determinación del óxido bórico en ulexita por volumetría se basa en la titulación de una porción disuelta con una de una disolución cuya concentración se conoce (reactivo valorante) patrón de hidróxido de sodio en presencia de glicerina, utilizando como indicador fenolftaleína, de modo que se produzca una reacción cuantitativa con el analito que se ajuste exactamente a una ecuación definida.

El ácido bórico a formar con ciertos alcoholes polihidroxilados como la glicerina, ácidos complejos mucho más fuertes que el propio ácido bórico, y que pueden por esto valorarse con sosa. Es fácil comprender que hay que regular muy bien el pH.

La reacción que tiene lugar es la siguiente:

ACIDO	Pka
Ácido bórico	9.236
Acido boro glicérico	4.875

2.10 REQUISITO DE LA NORMA NB ISO/IEC 17025:2005 APLICABLE AL OBJETO DEL TRABAJO

Para cumplir el objetivo del trabajo se ha basado en la NB ISO/IEC 17025:2005 del numeral 5.4.5. *validación de los métodos* (ANEXO), que dice: El laboratorio debe validar los métodos no normalizados, los métodos que diseña o desarrolla, los métodos normalizados empleados fuera del alcance previsto, así como las ampliaciones o modificaciones de los métodos normalizados, para confirmar que los métodos son aptos para el fin previsto. La validación debe ser tan amplia como sea necesario para satisfacer las necesidades del tipo de aplicación o del campo de aplicación dados. El laboratorio debe registrar los resultados obtenidos, el procedimiento utilizado para la validación y una declaración sobre la aptitud del método para el uso previsto.

2.11 VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS

La validación de un método analítico es el proceso por el cual se establece, mediante estudios de laboratorio, que las características de desempeño del método cumplen con los requisitos para las aplicaciones analíticas previstas.

La validación de métodos, es el proceso por el cual se demuestra que los procedimientos analíticos son aptos para el uso indicado.

Los métodos utilizados en un laboratorio de análisis químicos han de ser evaluados y sometidos a prueba para asegurarse de que producen unos resultados válidos y coherentes con el objetivo previsto, es decir, han de ser validados.

2.12 IMPORTANCIA DE LA VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS

El objetivo de la validación de un procedimiento analítico es demostrar que es apto para el propósito indicado por medio de tratamientos estadísticos y evaluaciones cualitativas por parte del laboratorio en general. De ahí reside la importancia de una adecuada validación ya que establece bajo qué circunstancias debe realizarse un ensayo para así asegurar los datos obtenidos puedan cumplir en su totalidad la calidad deseada brindando seguridad y respaldo.

También proporciona datos para tomar decisiones de rechazo o re análisis de lecturas o datos anómalos.

2.13 NECESIDAD DE VALIDAR UN MÉTODO ANALÍTICO

Una de las herramientas con las que se cuenta para asegurar la calidad de los productos y procedimientos es la validación de los mismos. Por este motivo es necesario el uso de la estadística, puesto que la necesidad de soportar el proceso de validación exige el tratamiento estadístico para el manejo y análisis de los datos permitiendo juicios con criterios que llevan a una correcta evaluación. La validación de las metodologías analíticas, junto con otras actividades englobadas en la gran área del aseguramiento de la calidad, otorgando la confianza necesaria, a la vez que conceden un grado elevado de comparabilidad entre los resultados de los análisis químicos.

El laboratorio deberá validar:

- Métodos estandarizados
- Métodos diseñados o desarrollados internamente.
- Métodos estandarizados usados
- Aplicaciones o modificaciones de métodos estandarizados

La técnica para determinar el funcionamiento d un método puede ser una de las siguientes o su combinación:

- Calibración con el uso de normas o materiales de referencia.
- Comparación de resultados obtenidos.
- Comparación entre laboratorios.
- Evaluación de la incertidumbre de los resultados basados en el conocimiento científico de los principios teóricos del método y la experiencia práctica.

2.14 CUANDO VALIDAR UN MÉTODO

Un método debe validarse cuando:

- Sea necesario verificar que los parámetros de rendimiento son adecuados para usarlos en un problema analítico especifico.
- Se incorporen mejoras en el método.
- Se amplié el alcance del método para nuevas matrices.
- El control de calidad indica que un método ya establecido está cambiando con el tiempo.
- Un método ya establecido sea utilizado con diferentes analistas o con diferentes equipos.

2.15 PARÁMETROS EMPLEADOS EN LA VALIDACIÓN

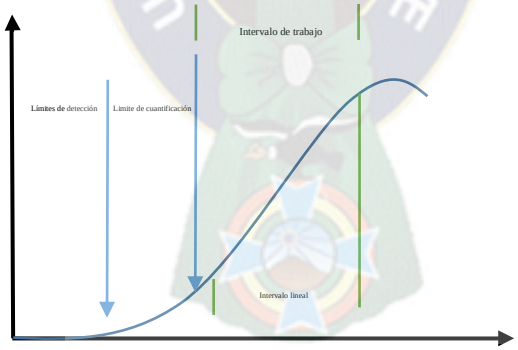
2.15.1 LINEALIDAD

Tradicionalmente se considera que un método es lineal cuando existe una relación directamente proporcional entre la respuesta obtenida cuando se aplica el método y la concentración del analito en la matriz dentro del rango de concentraciones del analito buscado (rango de trabajo).

2.15.2 INTERVALO DE TRABAJO

El intervalo de trabajo viene definido por la finalidad del método y puede representar sólo una parte de la totalidad de la línea recta. Esto se refiere al intervalo de concentraciones, de las disoluciones medidas más que las muestras originales. En el extremo inferior del intervalo de concentración, los factores limitantes son los valores de límite de detección y/o cuantificación. En el extremo superior del intervalo de concentración, las limitaciones serán impuestas por varios efectos que dependen del sistema de respuesta del instrumento.

Figura 2.7 Intervalo de trabajo

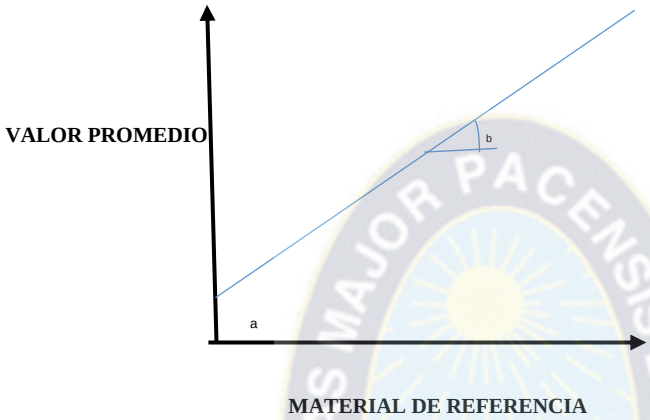


Fuente: Guía de validación

2.15.3 INTERVALO LINEAL

Dentro del intervalo de trabajo puede existir un intervalo de trabajo de respuesta lineal. Dentro del intervalo lineal la senal de respuesta tendra una relacion lineal con la concentracion del analito o del valor de la propiedad relacionada, la extencion de este intervalo puede establecerse durante la evaluacion del intervalo de trabajo.

Figura 2.8 Intervalo lineal



Fuente: Guía de validación

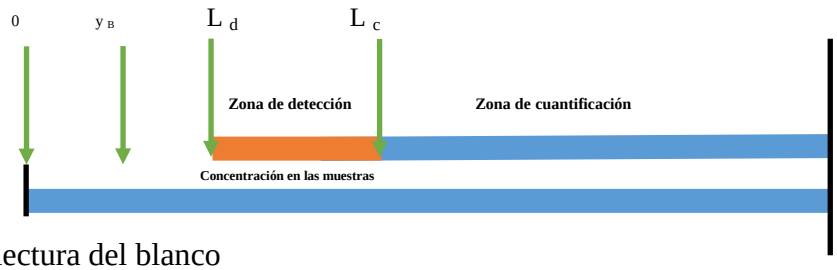
2.15.4 LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN

Cantidad más pequeña del analito en una muestra que puede ser cuantitativamente determinada con exactitud aceptable. Es un parámetro del análisis cuantitativo para niveles bajos de compuestos en matrices de muestra y se usa particularmente para impurezas y productos de degradación. Se expresa como concentración del analito.

2.15.5 LÍMITE DE DETECCIÓN

Cantidad más pequeña de analito en una muestra que puede ser detectada por una única medición, con un nivel de confianza determinado, pero no necesariamente cuantificada con un valor exacto. Es comúnmente expresado como concentración del analito.

Figura 2.9 Limite de detección y cuantificación



Y_B = lectura del blanco

L_d = límite de detección

L_C = límite de cuantificación

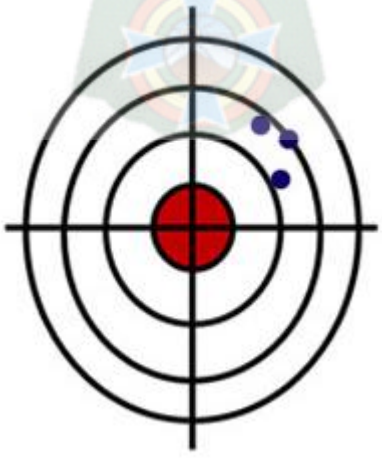
Fuente: Guía de validación

2.15.6 PRECISIÓN

La precisión mide el grado de acuerdo entre los resultados analíticos obtenidos de una serie de mediciones repetidas del mismo analito realizadas en las condiciones previstas en el método. La precisión refleja los errores aleatorios que se producen cuando se utiliza un método. Las condiciones en que se mide la precisión se dividen, según opinión general, en condiciones repetibles y condiciones reproducibles.

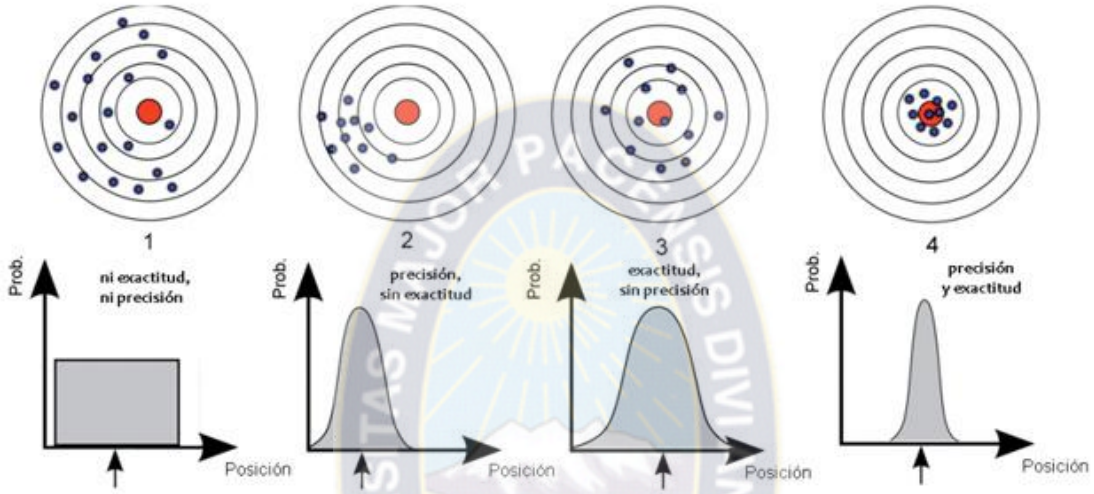
La **repetibilidad** de las condiciones existe cuando el mismo analista analiza muestras el mismo día y con el mismo instrumento o los mismos materiales y en el mismo laboratorio. Cualquier cambio de estas condiciones implica que las condiciones sólo serán **reproducibles**. La precisión normalmente se mide en términos de coeficiente de variación o desviación típica relativa de los resultados analíticos obtenidos con patrones de control preparados independientemente. La precisión depende de la concentración y debe medirse con concentraciones diferentes dentro del rango aceptado, normalmente en la parte baja, media y alta de éste. Una precisión aceptable en el nivel inferior de concentración es del 20%. Con concentraciones más altas la precisión debe ser mayor.

Figura 2.10 Precisión



Fuente: Guía de validación

Figura 2.11Comparacion entre la precisión y la exactitud



Fuente: Guía de validación

2.15.7 PRECISIÓN INTERMEDIA

Precisión obtenida dentro del laboratorio por diferentes analistas, diferentes equipos, días distintos con la misma muestra homogénea. Para determinar la precisión de un método las muestras utilizadas son las siguientes:

MR, material de referencia o sustancia en la cual uno o más valores de sus propiedades son suficiente homogéneas y bien definidas, para ser utilizadas para la calibración de un método de medición o para asignar valores a los materiales.

MRC, material de referencia certificado, acompañado de un certificado en el cual una o más propiedades están certificadas por un procedimiento que establece trazabilidad a una realización exacta de la unidad en la cual se expresa los valores de la propiedad en el que cada valor certificado se acompaña una incertidumbre con un nivel declarado de confianza.

2.15.8 TRAZABILIDAD

Propiedad del resultado de una medición o del valor de un patrón, tal que esta pueda ser relacionada con referencias determinadas, generalmente patrones nacionales o

internacionales, por medio de una cadena interrumpida de comparaciones teniendo todas las incertidumbres determinadas.

2.15.9 EXACTITUD (SESGO)

Medición de la diferencia entre los resultados previstos del análisis y el valor de referencia aceptado, debido a un error sistemático del método y del laboratorio. La exactitud y la precisión determinan el error total del análisis. La exactitud se determina teóricamente utilizando material de referencia certificado (MRC) si es posible, métodos de referencia, estudios en colaboración o mediante comparación con otros métodos.

2.15.10 ESPECIFICIDAD (selectividad)

Este parámetro se relaciona con el grado en que otras sustancias interfieren en la identificación y si procede en la cuantificación de los analitos de que se trate.

Mide la capacidad del método para identificar/cuantificar los analitos en presencia de otras sustancias, en una muestra de la matriz en las condiciones exigidas por el método.

La especificidad se determina añadiendo materiales que podrán encontrarse en la muestra.

La especificidad depende de la concentración y debe determinarse el margen de error de calibración en su nivel más bajo. La validación debe garantizar el buen funcionamiento del método, y que este distingue los efectos de las impurezas, las sustancias que reaccionan entre sí, que podrían estar presentes en la matriz.

2.15.11 ROBUSTEZ

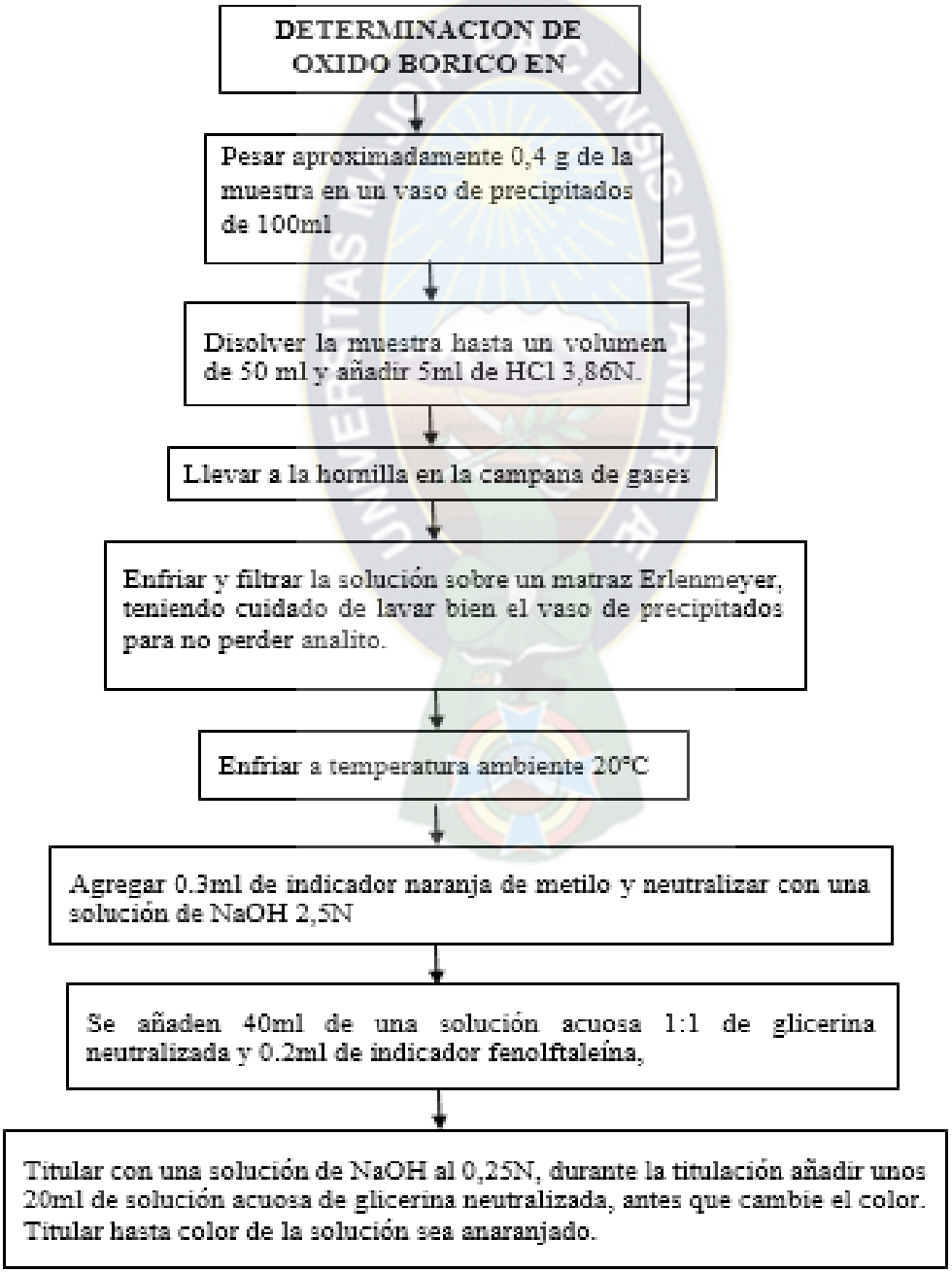
Medida de la capacidad de un procedimiento analítico de permanecer inalterado por pequeñas pero deliberadas variaciones en los parámetros, proporcionando fiabilidad en condiciones de uso normales.

La robustez es una medida de la efectividad del método analítico es qué tan buen desempeño se mantiene aún sin una implementación perfecta.

AREA III

3.1 METODOLOGÍA PARA LA DETERMINACIÓN DE ÓXIDO BÓRICO EN ULEXITA. -La metodología experimental optimizada empleada para la ejecución de la memoria laboral ha consistido en el siguiente procedimiento:

***Fig*ura 3.1 Etapas de proceso de la determinación de óxido bórico**



Fuente: elaboración propia

3.1.1 RECEPCIÓN Y PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

De la muestra preparada, se recibe en sala de balanza, una vez aprobada, se registra el numero correlativo al número de análisis y el código.

3.1.2 PESAJE DE LA MUESTRA

Se toma un vaso de precipitados de 100ml se tara en la balanza y se pesa aproximadamente 0,4 g de la muestra con una precisión de 0,0001g y registrada el dato, esta pesada debe ser rápida de manera que se minimice la evaporación al ambiente, el vaso de precipitación de 100ml (cuidando de identificar apropiadamente).

3.1.3 ACIDIFICACIÓN

La muestra se disuelve en unos 40ml de agua destilada se añaden 5ml de HCl 3,86N un volumen aproximado de 50 ml llevar a la hornilla en la campana de gases aplicar medidas de seguridad. Como el uso de guardapolvo y de parras y guantes desechables.

Se calienta la solución en una hornilla evitando la ebullición para su manejo de los vasos de 100ml utiliza la pinza, hasta que se disuelva la muestra y sea transparente la solución.

3.1.4 ENFRIAMIENTO

Se enfría la solución en el mesón de filtración y trasvaso; donde se preparan los embudos para el trasvaso a los matraces Erlenmeyer.

3.1.5 FILTRACIÓN

Preparar los embudos y los filtros, paralelamente colocara a calentar 500ml de agua destilada en la hornilla en un vaso de precipitados de 600ml para el lavado en la filtración.

Filtrar la solución (con papel filtro) sobre un matraz Erlenmeyer, teniendo cuidado de lavar bien el vaso de precipitados para no perder analito. Se lava el papel filtro unas tres veces con agua destilada tibia.

3.1.6 NEUTRALIZACIÓN

Se agregan 0.3ml de indicador naranja de metilo a la solución filtrada y neutralizar con una solución de NaOH 2,5N en la bureta de 100ml de un color rojo hasta color de la solución

anaranjada. Se añaden 40ml de una solución acuosa 1:1 de glicerina neutralizada y 0.2ml de indicador fenolftaleína, homogenizar la solución.

3.1.7 TITULACIÓN

Se titulan con una solución de NaOH al 0,25N, durante la titulación añadir unos 20ml de solución acuosa de glicerina neutralizada, antes que cambie el color. Titular hasta color de la solución sea anaranjado.

3.1.8 CÁLCULO Y PRESENTACIÓN DE RESULTADOS

La concentración de Oxido bórico en la ulexita se puede expresar como % en B_2O_3, siendo la siguiente la fórmula del cálculo:

$$\%B_2O_3 = 0.87 \times \frac{V}{m} \times f$$

Donde:

V = volumen en mililitros de solución de NaOH usados en la titulación

m = masa en gramos, de la porción de ensayo

f = Factor de corrección en la estandarización de la solución

3.2 DETERMINACIÓN DEL INTERVALO LINEAL

Para determinar el intervalo lineal del método se realizan los siguientes pasos:

3.2.1 EVALUACIÓN DE LOS RESULTADOS

Para la evaluación de resultados verificar si pertenece a la misma población estadística.

1. Calcular el promedio:

$$\bar{y}_{ij} = \frac{1}{n_{ij}} \sum_{k=1}^{n_{ij}} y_{ij} \qquad \textit{Ecuacion 3.1}$$

2. Calcular la desviación estándar:

$$s_{ij} = \sqrt{\frac{1}{n_{ij}-1}} \sum_{k=1}^{n_{ij}} \left(y_{ij} - \bar{y}_{ij}\right)^2 \qquad \textit{Ecuación 3.2}$$

Evaluar los resultados y eliminar los valores anómalos

Test de Grubbs (evalúa la precisión de los valores)

3. Calcular el estadístico G_{ij}:

$$G_{ij} = \frac{\bar{y}_{ij} - \bar{\bar{y}}_j}{\sqrt{\frac{1}{p_{ij}-1}} \sum_{i=1}^{p_{ij}} \left(\bar{y}_{ij} - \bar{\bar{y}}_i\right)^2} \qquad \textit{Ecuación 3.3}$$

4. Comparar con el valor tabulado (ANEXO) para 95% de confianza:

$$G_{calculado} < G_{tabulado}$$

En caso de que no cumpla se asume la anulación de los datos anómalos

Test de Cochran's (detecta los errores aleatorios es decir el sesgo de los valores)

1. Calcular el estadístico C:

$$C = \frac{s_{ij}^2\, max}{\sum_{i=1}^{p} s_{ij}^2} \qquad \textit{Ecuación 3.4}$$

2. Comparar con el valor tabulado (ANEXO):

$$C_{calculado} < C_{tabulado}$$

En caso de incumplimiento se puede asumir la eliminación de los datos anómalos.

3.2.2 LA RELACIÓN ENTRE EL VALOR DE REFERENCIA Y LA RESPUESTA OBTENIDA POR EL MÉTODO

Con los datos ya evaluados se debe realizar una correlación lineal entre el valor medido con los valores de referencia

Tabla 3. Valores para correlación.

Ensayo	**Abscisa $\bar{\bar{y}}$**	**Ordenada $\hat{y}$**
1		
..		
..		
..		
q		

1. Establecer un modelo lineal

$$\bar{\bar{y}}_j = a + b\hat{y}_j \qquad \textit{Ecuación 3.5}$$

2. Calcular la pendiente y el intercepto

$$b = \frac{\sum_{j=1}^{q} \hat{y}_j \bar{\bar{y}}_j - \frac{\sum_{j=1}^{q} \hat{y}_j \sum_{j=1}^{q} \bar{\bar{y}}_j}{q}}{\sum_{j=1}^{q} \hat{y}_j^2 \frac{\left(\sum_{j=1}^{q} \hat{y}_j\right)^2}{q}} \qquad \textit{Ecuación 3.6}$$

$$a = \frac{\sum_{j=1}^{q} \bar{\bar{y}}_j - b \sum_{j=1}^{q} \hat{y}_j}{q} \qquad \textit{Ecuación 3.7}$$

3. Calcular el coeficiente de correlación:

$$r = \frac{\sum_{j=1}^{q} \hat{y}_j \bar{\bar{y}}_j - \frac{\sum_{j=1}^{q} \hat{y}_j \sum_{j=1}^{q} \bar{\bar{y}}_j}{q}}{\sqrt{\left(\sum_{j=1}^{q} \hat{y}_j^2 - \frac{\left(\sum_{j=1}^{q} \hat{y}_j\right)^2}{q}\right) - \left(\sum_{j=1}^{q} \bar{\bar{y}}_j^2 \frac{\left(\sum_{j=1}^{q} \bar{\bar{y}}_j\right)^2}{q}\right)}} \qquad \textit{Ecuación 3.8}$$

4. Calcular la covarianza:

$$COV\left(\hat{y}_J, \bar{\bar{y}}_j\right) = \frac{1}{q} \sum_{j=1}^{q} \left(\hat{y}_j - \bar{\hat{y}}\right)\left(\bar{\bar{y}}_j - \bar{\bar{\bar{y}}}\right) \qquad \textit{Ecuación 3.9}$$

5. Calcular la varianza residual

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{q} \left(\bar{\bar{y}}_j - (a + b\hat{y}_j)\right)^2}{q-2}} \qquad \textit{Ecuación 3.10}$$

Comprobar la linealidad

Una de las mejores formas de evaluar la linealidad del método en estudio, es mediante una prueba estadística de t(t student):

1. Calcular la correlación lineal significativa (t_r):

$$t_r = \frac{r\sqrt{q-2}}{\sqrt{1-r^2}} \qquad \textit{Ecuación 3.11}$$

2. Comparar t_r con el valor tabulado t_{tab} con un grado de significación del 95% y (n-2) grados de libertad (ANEXO).

- Si $t_r \geq t_{tab}$ existe correlación entre los valores de referencia y la respuesta del método, y el intervalo estudiado es lineal.
- Si $t_r < t_{tab}$ no existe correlación entre los valores de referencia y la respuesta del método, y el intervalo estudiado no es lineal.

Otro método de verificación es mediante la covarianza.

- COV = 0, el sistema no está correlacionado
- COV < 0, el sistema tiene una proporcionalidad indirecta
- COV > 0, el sistema tiene una proporcionalidad directa

3.3 DETERMINACIÓN DEL LÍMITE DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN

Para determinar los límites de detección y cuantificación se pueden establecer mediante:

- Mediciones en blancos realizar 10 mediciones por duplicación.
- Tomar los datos del estudio del intervalo.
- Mediante pruebas de baja concentración de % de óxido bórico.

Los resultados se evalúan de la siguiente manera:

Medición en muestras de baja concentración realizar el análisis de datos para el descarte de datos anómalos.

$$y_d = y_B + 3 * S_B \qquad \textit{Ecuación 3.12}$$

$$y_c = y_B + 10 * S_B \qquad \textit{Ecuación 3.13}$$

Datos de intervalo lineal con la varianza residual y el intercepto se podrá aplicar las siguientes formulas.

$$y_d = a + 3S_{y/x} \qquad \textit{Ecuación 3.14}$$

$$y_c = a + 10S_{y/x} \qquad \textit{Ecuación 3.15}$$

Donde:

y_d = límite de detección

y_c = límite de cuantificación

a = el termino independiente de la recta de regresión

$S_{y/x}$ = Varianza residual

3.4 DETERMINACIÓN DE LA PRECISIÓN

Para la determinación de la repetibilidad y precisión intermedia se realizará lo siguiente:

- Tomar datos de las mediciones de la linealidad que estén dentro del intervalo lineal en distintas concentraciones que cumplan con las condiciones de repetibilidad y precisión intermedia.

Evaluación de los resultados: Verificar que los resultados pertenecen a la misma población estadística con la evaluación de los test.

Calculo de la repetibilidad y precisión intermedia

1. Calcular los promedios de cada nivel:

$$\hat{m}_j = \bar{\bar{y}}_j = \frac{\sum_{i=1}^{p} n_{ij}\bar{y}_{ij}}{\sum_{i=1}^{p} n_{ij}} \qquad \textit{Ecuación 3.16}$$

2. Calcular la repetibilidad y precisión intermedia

$$S_{rj}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{p}(n_{ij}-1)s_{ij}^2}{\sum_{i=1}^{p}(n_{ij}-1)} \qquad \textit{Ecuación 3.17}$$

$$S_{wj}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{p}(n_{ij}-1)s_{ij}^2}{\sum_{i=1}^{p}(n_{ij}-1)}$$ *Ecuación 3.18*

3.4.1 RELACIÓN ENTRE D LA CONCENTRACIÓN DE % B_2O_3 DE LA REPETIBILIDAD Y PRECISIÓN INTERMEDIA

Se debe realizar una gráfica de la repetibilidad y la precisión intermedia con la concentración del analito para analizar su comportamiento.

Nivel	$\bar{\bar{y}}_j$	S_w	S_R
I			
..			
J			
..			
P			

3.5 DETERMINACIÓN DE LA EXACTITUD

Para la determinación de la exactitud se recomienda lo siguiente:

- Tomar datos del intervalo lineal
- Realizar ensayos en material d referencia certificado.
- Realizar al menos 5 mediciones por duplicado.

1. Calcular el promedio de cada nivel

$$\hat{m}_j = \bar{\bar{y}}_j = \frac{\sum_{i=1}^{p} n_{ij}\bar{y}_{ij}}{\sum_{i=1}^{p} n_{ij}}$$ *Ecuación 3.19*

2. Calcular el sesgo ŷ

$$\delta_j = \bar{\bar{y}}_j - \hat{y}_j$$ *Ecuación 3.20*

3. Calcular la dispersión d los resultados:

$$S_j = \sqrt{\frac{1}{p_j - 1}} \sum_{i=1}^{p} \left(\bar{y}_{ij} - \bar{\bar{y}}_j\right)^2 \qquad \textit{Ecuación 3.21}$$

4. Calcular el error cuadrático medio relativo

$$ECMR = \frac{\sqrt{\delta_j^2 + s_j^2}}{\hat{y}} * 100 \qquad \textit{Ecuación 3.22}$$

3.5.1 VERIFICACIÓN DE LA EXACTIDUD

Para realizar la verificación de la exactitud se aplica la siguiente sistemática:

1. Calcular la t experimental:

$$t_{exp} = \frac{\delta_j \sqrt{p_j}}{s_j^2} \qquad \textit{Ecuación 3.23}$$

2. Contrastar con el t tabulado si:

- Si $t_{exp} \leq t_{tab}$ se puede afirmar que ambos valores no difieren significativamente para el nivel de confianza seleccionado y por lo tanto concluimos que el método satisface la condición de exactitud de exactitud.
- Si $t_{exp} > t_{tab}$ se puede afirmar que ambos valores difieren significativamente par el nivel de confianza seleccionado y por lo tanto concluimos que el método no satisface la condición de exactitud.

3.6 DETERMINACIÓN DE LA ESPECIFICIDAD

La prueba utilizada es la siguiente:

1. Trabajar con los datos del proceso de verificación de rango lineal, en este caso si el modelo es lineal la pendiente debe ser constante en todo el rango de trabajo, esto demuestra que el método es selectivo/especifico en dicho rango.

3.7 DETERMINACIÓN DE LA ROBUSTEZ

La sistemática para la evaluación de la robustez del método de ensayo es el siguiente:

1. Conocer las condiciones de la medición
2. Seleccionar la muestra o el material al ser utilizado.
3. Definir las condiciones que afectan al método de ensayo.

4. Realizar mediciones balo las condiciones modificadas.
5. Evaluar los datos con la G de Grubbs y la C de Cochran's para el descarte de datos anómalos.
6. Calcular la exactitud de los valores (ecuación 22).
7. Evaluar los efectos con el test de t

$$t_{m-1} = \frac{efecto(A)}{\frac{2*s}{\sqrt{2*N}}} \qquad \textit{Ecuación 3.24}$$

Donde:

Efecto (A) = promedio del efecto

S = desviación estándar del efecto

N = número de pruebas realizadas

Evaluación:

$t_{exp} > t_{tab}$ la variable índice en el método

AREA IV

4.1 RESULTADOS DE LA VALIDACIÓN

4.1.1 VALIDACIÓN DEL PARÁMETRO DE DETERMINACIÓN DE ÓXIDO BÓRICO EN ULEXITA

En la tabla 4 se presentan los resultados de las pruebas experimentales para la determinación de linealidad en la determinación del óxido bórico en ulexita en los niveles 10%, 30%, 35.81%, 47.57%, 50% de óxido bórico realizando una réplica por cada nivel.

Tabla 4.1 Datos para realizar la linealidad

Ensayista	Nivel 1		Nivel 2		Nivel 3		Nivel 4		Nivel 5	
	VR=	10%	VR=	30%	VR=	35,81%	VR=	47,57%	VR=	50%
	1		2		3		4		5	
N	9,98	10,01	29,99	30,01	35,80	35,83	47,58	47,55	50,02	50,00
VH	10,01	9,97	30,01	29,98	35,78	35,82	47,57	47,55	49,98	50,01
C	10,00	9,97	30,00	29,98	35,82	35,79	47,59	47,57	49,99	50,01
R	10,04	9,98	30,00	30,01	35,82	35,81	47,59	47,57	49,97	50,01

Fuente: Elaboración propia

4.1.1.1 RESULTADOS EXPERIMENTALES PARA LA DETERMINACIÓN DE LA LINEALIDAD Y RESULTADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA EXACTITUD DE CADA NIVEL

NIVEL 1

Tabla 4.2 Cálculos y resultados de la determinación de linealidad y exactitud nivel 1

Ensayista	Nivel 1							
	VR=	10	Promedio	Desviación	Desv cuadr		Sesgo	Sesgo cuadr
	1		$\bar{y}$ij	Sij	S^2 ij	Grubb	δıj	δij^2
N	9,98	10,01	9,995	0,021	0,000	0,000	-0,005	0,000
VH	10,01	9,97	9,990	0,028	0,001	0,463	-0,010	0,000
C	10,00	9,97	9,985	0,021	0,000	0,926	-0,015	0,000
R	10,04	9,98	10,010	0,042	0,002	1,389	0,010	0,000
		y=j	9,995		0,003			0,000
		Sj	0,01	S2ij máx.	0,002		DESRd	0,011
				Cochran exp	0,514		δj	-0,005
				cochran tab	0,906		EMCR	0,119
							100-EMCR	99,881
				Grubb tab	1,481			
							texp	-0,926
							ttab	2,461

Fuente: Elaboración propia

NIVEL 2

Tabla 4.3 Cálculos y resultados de la determinación de linealidad y exactitud nivel 2

Ensayista	Nivel 2		Promedio	Desviación	Desv cuadr		Sesgo	Sesgo cuadr
	VR=	30						
	2		y-ij	Sij	S2 ij	Grubb	δıj	δıj2
N	29,99	30,01	30,000	0,014	0,000	0,387	0,000	0,000
VH	30,01	29,98	29,995	0,021	0,000	0,387	-0,005	0,000
C	30,00	29,98	29,990	0,014	0,000	1,162	-0,010	0,000
R	30,00	30,01	30,005	0,007	0,000	1,162	0,005	0,000
		y=j	29,998		0,001			0,000
		Sj	0,01	S2ij max	0,000		DESRd	0,006
				Cochran exp	0,500		δj	-0,002
				cochran tab	0,906		EMCR	0,023
							100-EMCR	99,977
				Grubb tab	1,481			
							texp	-0,775

Fuente: Elaboración propia

NIVEL 3

Tabla 4.4 Cálculos y resultados de la determinación de linealidad y exactitud nivel 3

Ensayista	Nivel 3		Promedio	Desviación	Desv cuadr		Sesgo	Sesgo cuadr
	VR=	35,81						
	3		y-ij	Sij	S2 ij	Grubb	δıj	δıj2
N	35,80	35,83	35,815	0,021	0,000	0,833	0,005	0,000
VH	35,78	35,82	35,800	0,028	0,001	1,167	-0,010	0,000
C	35,82	35,79	35,805	0,021	0,000	0,500	-0,005	0,000
R	35,82	35,81	35,815	0,007	0,000	0,833	0,005	0,000
		y=j	35,809		0,002			0,000
		Sj	0,01	S2ij max	0,001		DESRd	0,007
				Cochran exp	0,457		δj	-0,001
				cochran tab	0,906		EMCR	0,021
							100-EMCR	99,979
				Grubb tab	1,481			
							texp	-0,333
							ttab	2,461

Fuente: Elaboración propia

NIVEL 4

Tabla 4.5 Cálculos y resultados de la determinación de linealidad y exactitud nivel 4

Ensayista	Nivel 4		Promedio	Desviación	Desv cuadr		Sesgo	Sesgo cuadr
	VR=	47,57						
	4		$\bar{y}$ij	Sij	S^2 ij	Grubb	δıj	δıj2
N	47,58	47,55	47,565	0,021	0,000	0,606	-0,005	0,000
VH	47,57	47,55	47,560	0,014	0,000	1,091	-0,010	0,000
C	47,59	47,57	47,580	0,014	0,000	0,849	0,010	0,000
R	47,59	47,57	47,580	0,014	0,000	0,849	0,010	0,000
		y=j	47,571		0,001			0,000
		Sj	0,01	S2ij max	0,000		DESRd	0,009
				Cochran exp	0,429		δj	0,001
				cochran tab	0,906		EMCR	0,022
							100-EMCR	99,978
				Grubb tab	1,481			
							texp	0,243

Fuente: Elaboración propia

NIVEL 5

Tabla 4.6 Cálculos y resultados de la determinación de linealidad y exactitud nivel 5

Ensayista	Nivel 5		Promedio	Desviación	Desv cuadr		Sesgo	Sesgo cuadr
	VR=	50						
	5		y-ij	Sij	S2 ij	Grubb	δıj	δıj2
N	50,02	50,00	50,010	0,014	0,000	1,317	0,010	0,000
VH	49,98	50,01	49,995	0,021	0,000	0,439	-0,005	0,000
C	49,99	50,01	50,000	0,014	0,000	0,146	0,000	0,000
R	49,97	50,01	49,990	0,028	0,001	1,025	-0,010	0,000
		y=j	49,999		0,002			0,000
		Sj	0,01	S2ij max	0,001		DESRd	0,008
				Cochran exp	0,485		δj	-0,001
				cochran tab	0,906		EMCR	0,017
							100-EMCR	99,983
				Grubb tab	1,481			
							texp	-0,293
							ttab	2,461

Fuente: Elaboración propia

4.1.1.2 EVALUACIÓN DE DATOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA LINEALIDAD

Para la determinación de la linealidad los datos experimentales se evaluaron en base a la covarianza y la t de student.

Los datos evaluados se presentan en la tabla 4.7 en la cual se muestra los valores de muestra de referencia y los promedios de los niveles experimentales.

Tabla 4.7 Resultados experimentales y valores de referencia

NIVELES	MUESTRA DE REFERENCIA $\%B_2O_3$	DATOS EXPERIMENTALES $\%B_2O_3$
1	10.00	9.995
2	30.00	29.998
3	35.81	35.809
4	47.57	47.571
5	50.00	49.999

Fuente: Elaboración propia

Con los valores de la tabla 4.7 se realizó un análisis estadístico estableciendo un modelo lineal para realizar el cálculo de la covarianza y la varianza residual.

Resultados: $y = 1.0001x - 0.0061$

donde: y = valores experimentales

x = muestra de referencia

Tabla 4.8 Datos para realizar el modelo lineal

b = pendiente	1.000126426
a = intercepto	-0.006133939
r = coeficiente de correlación	0.999999998
COV = covarianza	206.653347000
$S_{x/y}$ = varianza residual	0.001170741

Fuente: Elaboración propia

Evaluación de la linealidad:

Si COV=0 el sistema este incorrelacionado

Si COV<0 el sistema tiene proporcionalidad indirecta

Si COV>0 el sistema tiene proporcionalidad directa

Ya que la covarianza da como resultado 206.653347000 y es mayor a 0, se dice que el sistema es directo.

También se realizó la avaluación con la t d student para una mejor toma de decisiones.

Se compara la t de tablas con la t calculada, para un nivel de confianza del 95.46 % y (n-2) grados de libertad.

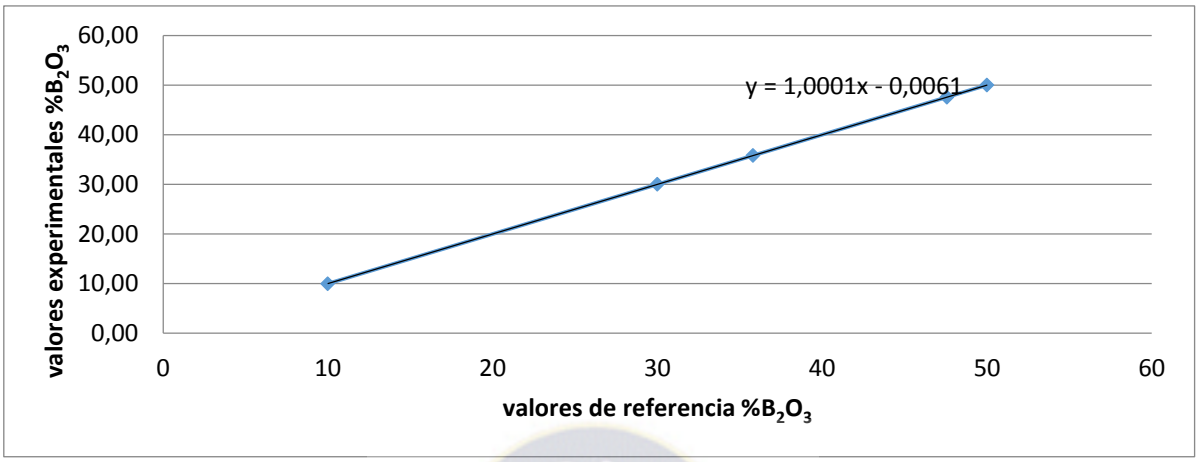
- Si $t_{cal} \geq t_{tab}$ existe correlación entre los valores de referencia y la respuesta del método, y el intervalo estudiado es lineal.
- Si $t_{cal} < t_{tab}$ no existe correlación entre los valores de referencia y la respuesta del método, y el intervalo estudiado no es lineal.

$t_{calculado}$27458.25545> t_{tablas} 2.461

Ya que el t calculado es mayor al t tablas, existe correlación entre las muestras de referencia y lecturas experimentales por lo tanto el estudio es de intervalo lineal.

En la siguiente grafica se representan los valores referenciado Vs valores experimentales:

Grafica 4.1 Valores de referencia vs valores experimentales



Fuente: Elaboración propia

Análisis realizado:

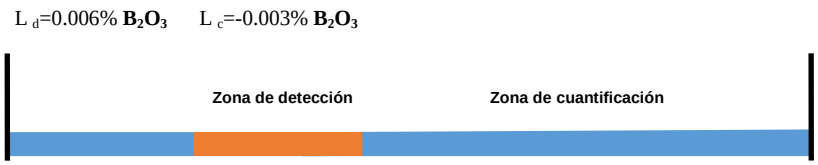
1. Se evaluó la covarianza y llego a determinar que el sistema demuestra proporcionalidad.
2. En la evaluación del t de student se determinó que existe correlación entre las muestras de referencia y lecturas experimentales.
3. El rango de trabajo aplicable 10% a 50% de óxido bórico en ulexita.

4.2 RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE LIMITES DETECCIÓN Y DE CUANTIFICACIÓN

A continuación, se presentan los resultados de las pruebas experimentales para la determinación de óxido bórico en ulexita.

Se realiza un análisis de resultados para la determinación de los límites de detección y cuantificación en base a los datos de la linealidad.

a = intercepto	-0.006133939
$S_{x/y}$ = varianza residual	0,001170741
LC = límite de cuantificación	-0,003 % B_2O_3
LD = límite de detección	0,006 % B_2O_3



4.3 ANÁLISIS DE RESULTADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA EXACTITUD

En la tabla 12 se demuestra que el sesgo es de -0.005% a 0.001 % pero que idealmente tendría que ser 0 siendo aceptable y el nivel de exactitud es mayor al 99 %.

Tabla 4.95 Sesgo y exactitud

NIVEL	Sesgo δ	Exactitud
1	-0,005	99,881
2	-0,002	99,977
3	-0,001	99,979
4	0,001	99,978
5	-0,001	99,983
	-0,005	

Fuente: Elaboración propia

4.4 RESULTADOS DE LA PRUEBA DE PRECISIÓN

Condiciones de los estudios de precisión:

Tabla 4.10 Condiciones para la prueba de precisión

VARIABLES	REPETIBILIDAD	PRECISION INTERMEDIA
Muestra	Mismo	Mismo

Método	Mismo	Mismo
Equipos	Mismo	Diferente
Reactivos	Mismo	Diferente
Msc	Mismo	Diferente
Instalaciones	Mismo	Mismo
Condiciones ambientales	Mismo	Diferente
Tiempo	Mismo	Diferente
personal	Mismo	Diferente

Fuente: Elaboración propia

4.4.1 RESULTADOS DE LA REPETIBILIDAD

Se tomaron datos de la linealidad ya que los valores cumplen con las especificaciones de la tabla 13 ya que también los datos fueron evaluados por el test de G de Grubbs y la C de Cochran's aceptando todos los datos.

Tabla 4.11 Datos para calcular la repetibilidad

Ensayista	Nivel 1		Nivel 2		Nivel 3		Nivel 4		Nivel 5	
	1		2		3		4		5	
R	10,07	10,04	30,06	30,08	35,79	35,78	47,47	47,51	49,79	49,80
	10,03	9,99	29,99	30,01	35,84	35,87	47,52	47,49	49,77	49,82
	10,04	10,09	30,10	29,99	35,80	35,86	47,50	47,55	49,82	49,79

Fuente: Elaboración propia

Se determinó la repetibilidad para cada nivel:

NIVEL 1

Tabla 4.12 Cálculos y resultados de la repetibilidad nivel 1

Ensayista	Nivel 1		Promedio	Desviación	Desv cuadr	Niv		
	1		$\bar{y}$ij	Sij	S^2 ij	nij	nij-1	(nij-1)*S^2ij
R	10,07	10,04	10,06	0,0212680	0,0004523	2	1	0,0004523

	10,03	9,99	10,01	0,0263546	0,0006946	2	1	0,0006946
	10,04	10,09	10,06	0,0408351	0,0016675	2	1	0,0016675
		y=j	10,04				3	0,0028144

S^2rj	0,0009381
Srj	0,0306289

Fuente: Elaboración propia

NIVEL 2

Tabla 4.13 Cálculos y resultados de la repetibilidad nivel 2

Ensayista	Nivel 2		Promedio	Desviación	Desv cuadr	Niv		
	2		$\bar{y}ij$	Sij	S^2 ij	nij	nij-1	(nij-1)*S^2ij
R	30,06	30,08	30,07	0,0106124	0,0001126	2	1	0,0001126
	29,99	30,01	30,00	0,0114803	0,0001318	2	1	0,0001318
	30,10	29,99	30,05	0,0741759	0,0055021	2	1	0,0055021
		y=j	30,04				3	0,0057465

S^2rj	0,0019155
Srj	0,0437664

Fuente: Elaboración propia

NIVEL 3

Tabla 4.14 Cálculos y resultados de la repetibilidad nivel 3

Ensayista	Nivel 3		Promedio	Desviación	Desv cuadr	Niv		
	3		$\bar{y}ij$	Sij	S^2 ij	nij	nij-1	(nij-1)*S^2ij
R	35,79	35,78	35,79	0,0062814	0,0000395	2	1	0,0000395

	35,84	35,87	35,86	0,0208552	0,0004349	2	1	0,0004349
	35,80	35,86	35,83	0,0458366	0,0021010	2	1	0,0021010
		y=j	35,82				3	0,0025754

S^2rj	0,0008585
Srj	0,0292995

Fuente: Elaboración propia

NIVEL 4

Tabla 4.15 Cálculos y resultados de la repetibilidad nivel 4

Ensayista	Nivel 4		Promedio	Desviación	Desv cuadr	Niv		
	4		$\bar{y}$ij	Sij	S^2 ij	nij	nij-1	(nij-1)*S^2ij
R	47,47	47,51	47,49	0,0300585	0,0009035	2	1	0,0009035
	47,52	47,49	47,51	0,0216686	0,0004695	2	1	0,0004695
	47,50	47,55	47,52	0,0370657	0,0013739	2	1	0,0013739
		y=j	47,51				3	0,0027469

S^2rj	0,0009156
Srj	**0,0302595**

Fuente: Elaboración propia

NIVEL 5

Tabla 4.16 Cálculos y resultados de la repetibilidad nivel 5

Ensayista	Nivel 5		Promedio	Desviación	Desv cuadr	Niv		
	5		$\bar{y}$ij	Sij	S^2 ij	nij	nij-1	(nij-1)*S^2ij
C	49,79	49,80	49,79	0,0038101	0,0000145	2	1	0,0000145

	49,77	49,82	49,79	0,0321814	0,0010356	2	1	0,0010356
	49,82	49,79	49,80	0,0180393	0,0003254	2	1	0,0003254
		y=j	49,80				3	0,0013756

S^2rj	0,0004585
Srj	0,0214132

Fuente: Elaboración propia

4.4.1.1 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE LA REPETIBILIDAD

Tabla 4.17 Resultados de le repetibilidad

	NIVEL 1	NIVEL 2	NIVEL 3	NIVEL 4	NIVEL 5
% B_2O_3	10.00	30.00	35.81	47.57	50.00
S_r	0,03	0,04	0,03	0,03	0,02

Fuente: Elaboración propia

Esto significa que la dispersión máxima en condiciones de repetibilidad entre los valores es de 0.04 % de óxido bórico.

4.4.2 RESULTADOS DE LA PRECISIÓN INTERMEDIA

Resultados obtenidos según condiciones requeridas de la tabla 4.18 para la determinación de la precisión intermedia.

Tabla 4.18 Datos para calcular la precisión intermedia

Ensayista	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4	Nivel 5
	1	2	3	4	5

N	10,17	10,06	31,04	31,06	32,17	32,29	40,26	40,14	49,73	49,75
VH	10,07	10,15	31,79	31,92	33,08	33,04	42,05	41,97	49,61	49,69
C	26,73	26,77	31,32	31,50	34,00	34,14	43,49	43,39	49,68	49,73
R	28,45	28,35	31,74	31,60	34,29	34,31	43,10	43,08	49,64	49,74

Fuente: Elaboración propia

Se realizó la determinación de la precisión intermedia para cada nivel:

NIVEL 1

Tabla 4.19 Cálculos y resultados precisión intermedia nivel 1

Ensayista	Nivel 1		Promedio	Desviación	Desv cuadr	Niv	T1	T2	T3	T4	T5
	1		$\bar{y}ij$	Sij	S^2 ij	nij	nij*$\bar{y}ij$	nij*$\bar{y}ij^2$	nij	nij^2	(nij-1)*S^2 ij
N	10,17	10,06	10,12	0,0785	0,0062	2	20,2379	204,7854	2	4	0,0062
VH	10,07	10,15	10,11	0,0535	0,0029	2	20,2226	204,4767	2	4	0,0029
C	26,73	26,77	26,75	0,0283	0,0008	2	53,5000	1431,1250	2	4	0,0008
R	28,45	28,35	28,40	0,0707	0,0050	2	56,8000	1613,1200	2	4	0,0050
							150,7604	3453,5070	8	16	0,0148

S^2w	0,0037	S^2L	306,2071
Sw	0,0609		

Fuente: Elaboración propia

NIVEL 2

Tabla 4.20 Cálculos y resultados precisión intermedia nivel 2

Ensayista	Nivel 2	Promedio	Desviación	Desv cuadr	Niv	T1	T2	T3	T4	T5

	2		$\bar{y}$ij	Sij	S^2 ij	nij	nij*$\bar{y}$ij	nij*$\bar{y}$ij^2	nij	nij^2	(nij-1)*S^2 ij
N	31,04	31,06	31,05	0,0141	0,0002	2	62,1000	1928,2050	2	4	0,0002
VH	31,79	31,92	31,86	0,0919	0,0085	2	63,7100	2029,4821	2	4	0,0085
C	31,32	31,50	31,41	0,1273	0,0162	2	62,8200	1973,1762	2	4	0,0162
R	31,74	31,60	31,67	0,0990	0,0098	2	63,3400	2005,9778	2	4	0,0098
							251,9700	7936,8411	8	16	0,0346

S^2w	0,0087	S^2L	0,3611
Sw	0,0931		

Fuente: Elaboración propia

NIVEL 3

Tabla 4.21 Cálculos y resultados precisión intermedia nivel 3

Ensayista	Nivel 3		Promedio	Desviación	Desv cuadr	Niv	T1	T2	T3	T4	T5
	3		$\bar{y}$ij	Sij	S^2 ij	nij	nij*$\bar{y}$ij	nij*$\bar{y}$ij^2	nij	nij^2	(nij-1)*S^2 ij
N	32,17	32,29	32,23	0,0849	0,0072	2	64,4600	2077,5458	2	4	0,0072
VH	33,08	33,04	33,06	0,0283	0,0008	2	66,1200	2185,9272	2	4	0,0008
C	34,00	34,14	34,07	0,0990	0,0098	2	68,1400	2321,5298	2	4	0,0098
R	34,29	34,31	34,30	0,0141	0,0002	2	68,6000	2352,9800	2	4	0,0002
							267,3200	8937,9828	8	16	0,0180

S^2w	0,0045	S^2L	2,7402
Sw	0,0671		

Fuente: Elaboración propia

NIVEL 4

Tabla 4.22 Cálculos y resultados precisión intermedia nivel 4

Ensayista	Nivel 4	Promedio	Desviación	Desv cuadr	Niv	T1	T2	T3	T4	T5
	4	$\bar{y}$ij	Sij	S^2 ij	nij	nij*$\bar{y}$ij	nij*$\bar{y}$ij^2	nij	nij^2	(nij-1)*S^2 ij

N	40,26	40,14	40,20	0,0849	0,0072	2	80,4000	3232,0800	2	4	0,0072
VH	42,05	41,97	42,01	0,0566	0,0032	2	84,0200	3529,6802	2	4	0,0032
C	43,49	43,39	43,44	0,0707	0,0050	2	86,8800	3774,0672	2	4	0,0050
R	43,10	43,08	43,09	0,0141	0,0002	2	86,1800	3713,4962	2	4	0,0002
							337,4800	14249,3236	8	16	0,0156

S^2w	0,0039	S^2L	6,3629
Sw	0,0624		

Fuente: Elaboración propia

NIVEL 5

Tabla 4.23 Cálculos y resultados precisión intermedia nivel 5

Ensayista	Nivel 5		Promedio	Desviación	Desv cuadr	Niv	T1	T2	T3	T4	T5
	5		$\bar{y}ij$	Sij	S^2 ij	nij	nij*$\bar{y}ij$	nij*$\bar{y}ij^2$	nij	nij^2	(nij-1)*S^2 ij
N	49,73	49,75	49,74	0,0141	0,0002	2	99,4800	4948,1352	2	4	0,0002
VH	49,61	49,69	49,65	0,0566	0,0032	2	99,3000	4930,2450	2	4	0,0032
C	49,68	49,73	49,71	0,0354	0,0012	2	99,4100	4941,1741	2	4	0,0012
R	49,64	49,74	49,69	0,0707	0,0050	2	99,3800	4938,1922	2	4	0,0050
							397,5700	19757,7465	8	16	0,0096

S^2w	0,0024	S^2L	0,0030
Sw	0,0491		

Fuente: Elaboración propia

4.4.2.1 ANALISIS DE LOS RESULTADOS DE LA PRECISION INTERMEDIA

Tabla 4.24 Análisis de resultados de la precisión intermedia

	NIVEL 1	NIVEL 2	NIVEL 3	NIVEL 4	NIVEL 5
% B_2O_3	10.00	30.00	35.81	47.57	50.00
S_w	0,06	0,09	0,07	0,06	0,05

Fuente: Elaboración propia

Esto significa que la dispersión máxima en condiciones de precisión intermedia entre los valores es de 0.09 % de óxido bórico.

4.5 RESULTADOS DE LA PRUEBA DE ESPECIFICIDAD

En la siguiente tabla la se muestran los datos obtenidos de la linealidad para evaluar la especificidad.

Tabla 4.25 Resultados de le especificidad

NIVELES	MUESTRA DE REFERENCIA %B_2O_3	DATOS EXPERIMENTALES %B_2O_3
1	10.00	9,995
2	30.00	29,998
3	35.81	35,809
4	47.57	47,571
5	50.00	49,999

Fuente: Elaboración propia

4.5.1 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA ESPECIFICIDAD

Con los valores de la linealidad se realizó la evaluación para la determinación de la especificidad.

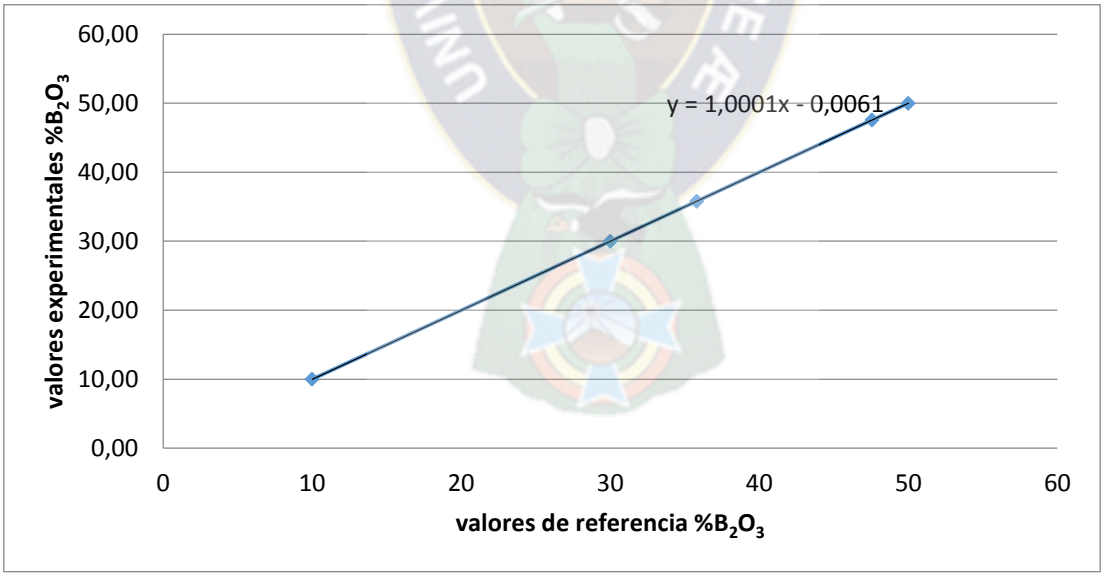
Tabla 4.26 Cálculos y resultados de la especificad

NIVEL	Abscisa Y^	Orden Y=	b1	1,00014006
	X	Y	b2	1,00021331
1	10	9,995	b3	1,0000675
2	30	29,998	b	1,00014029
3	35,81	35,809	Sb	0,0000729
4	47,57	47,571	t_{exp}	0,32934085
5	50	49,999	t_{tab}	3,088

Fuente: Elaboración propia

Se evaluaron los datos para determinar la especificidad hallando las pendientes de los tres primeros niveles cuyas pendientes son casi similares al mismo tiempo se evaluó los datos con la t de student con grados de libertad de (n-1) y con una confianza del 95.46% cumpliendo con la condición $t_{exp} \leq t_{tab}$ aceptando los valores estudiados y por tanto el método entre los limites estudiados es especifico.

Grafica 4.2 Para demostrar la especificidad evaluada por las pendientes



Fuente: Elaboración propia

4.6 RESULTADOS DE LA PRUEBA DE ROBUSTEZ

Tabla 4.27 Cálculos y resultados de la prueba de robustez

Ensayista	35,91	
R	35,93	
R	35,96	
R	35,99	
R	35,87	
R	35,93	
R	35,89	
Promedio	$\bar{y}$j	35,93
Desviación	S	0,043
Sesgo	δ	0,017
ECMR	0,13	
100-ECMR	99,87	

Fuente: Elaboración propia

4.6.1 ANÁLISIS DE RESULTADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA ROBUSTEZ

Para la determinación de la robustez se realizó una prueba de exactitud para determinar si existe una influencia en los resultados en la modificación del método. Se observa que el nivel de exactitud es a mayor al 99% y por lo tanto se puede decir el método es robusto.

AREA V

5.1 CONCLUSIONES

1. Se determinó el ***rango lineal*** de la determinación de óxido bórico en mineral ulexita.

Rango lineal de óxido bórico ***9.995% B_2O_3 a 49.999% B_2O_3***

Por lo tanto, se demostró que el método es directamente proporcional.

2. Se encontró los valores de los ***límites de detección y cuantificación*** de la determinación de óxido bórico en mineral ulexita que son los siguientes:

LC = límite de cuantificación ***-0,003 % B_2O_3***

LD = límite de detección ***0,006 % B_2O_3***

Los valores que se obtuvieron de los limites no son aplicables ya que el rango estudiado es de 10% B_2O_3 pero por razones de análisis se determinó estos parámetros.

3. Se determinó la ***precisión*** encontrando la ***repetibilidad*** y ***la precisión intermedia*** de la determinación de óxido bórico en mineral ulexita que son los siguientes:

Repetibilidad 0.043% B_2O_3 - Precisión intermedia S_w 0.093% B_2O_3

En los resultados que se obtuvo se observa un comportamiento normal ya que la precisión intermedia es mayor que la repetibilidad debido a que en la precisión intermedia se realiza

variación de equipo, reactivo y operador encontrando los valores máximos en condiciones de repetibilidad y precisión intermedia.

4. Se determinó la ***exactitud***, en la tabla 4.9 se demuestra que el sesgo es de -0.005% a 0.001 % pero que idealmente tendría que ser 0 siendo aceptable y el nivel de exactitud es mayor al 99 %.

5. Se determinó la ***especificidad*** evaluando los pendientes de tres primeros niveles cuyas pendientes son casi similares al mismo tiempo se evaluó los datos con la t de student con grados de libertad de (n-1) y con una confianza del 95.46% cumpliendo con la condición $t_{exp} \leq t_{tab}$ aceptando los valores estudiados y por tanto el método entre los limites estudiados es especifico.

b1	1,00014006
b2	1,00021331
b3	1,0000675

Los resultados obtenidos demuestran que los rangos estudiados son específicos en la determinación de óxido bórico en mineral ulexita.

6. Se determinó la ***robustez*** realizando una prueba de exactitud, se observó que la modificación del método no influye en los resultados ya que el nivel de exactitud es mayor al 99% y por lo tanto el método es **robusto**.

7. Cuadro resumen de los datos de validación.

N °	PARAMETRO A DETERMINAR	RESULTADOS DE LA VALIDACION	OBSERVACIONES
1	Linealidad (rango lineal)	oxido bórico 9.995% a 49.999% B2O3	Método lineal
2	Límite de detección	LD -0,003	Ninguna
3	Límite de cuantificación	LC 0,006	Ninguna
4	Repetibilidad	Sr 0,04	Repetibilidad máxima de los niveles estudiados

5	Precisión intermedia	Sw 0,09	Precisión intermedia máxima de los niveles estudiados
6	Sesgo	Sesgo -0,005 Nivel de exactitud mayor al 99 %	Sesgo máximo de los niveles estudiados
7	Especificidad	b1 1,00014006 b2 1,00021331 b3 1,00021331	Los valores de las pendientes tienden a ser similares por lo que el método de óxido bórico es especifico.
8	Robustez	Nivel de exactitud mayor al 99 %	El método es ROBUSTO

AREA VI

REFERENCIA BIBLIOGRAFICA

1. https://www.quimine t.com/articulos/que-es-la-ulexita-41263.htm
2. https://es.wikipedia.org/wiki/Ulexita.
3. https://es.scribd.com/document/68508631/caracterizacion-ulexita.
4. https://www.ministeriodesalud.go.cr/index.php/biblioteca-de-archivos/tramites/registro-de-productos-de-interes-sanitario/medicamentos-1/documentos-de-interes-3/guias-de-registro-medicamentos/2472-guia-de-validacion-de-metodos-analiticos/file.
5. Guía Técnica 1 validación de Métodos y determinación de la incertidumbre de la medición.pdf.
6. Norma boliviana NB-ISO/IEC 17025:2005 Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración.
7. Criterio DTA-DRI-016 Verificación y validación de métodos

ANEXOS

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDRE Æ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDRE Æ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDRE Æ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDRE Æ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDRE Æ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDRE Æ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDRE Æ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDRE Æ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDRE Æ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDRE Æ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDRE Æ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDRE Æ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDRE Æ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDRE Æ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDRE Æ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDRE Æ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDRE Æ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ

UNIVERSITAS MAJOR PACENSIS DIVI ANDREÆ