



UNIVERSIDAD NACIONAL PEDRO RUIZ GALLO

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
E INDUSTRIAS ALIMENTARIAS**



ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA TESIS

Desarrollo y validación del método de titulación potenciométrico
para la cuantificación del contenido de cobre en muestras de
despacho usando el equipo Omnis Sample Robot.

PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE
INGENIERA QUÍMICA

AUTORA:

Bach.: Sindy Narani Martinez Guillen

ASESOR:

Dr. César Alberto Garcia Espinoza - <https://orcid.org/0000-0003-2883-2127>

LAMBAYEQUE – PERU

2022

UNIVERSIDAD NACIONAL

PEDRO RUIZ GALLO

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS ALIMENTARIAS

ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA

TESIS

Desarrollo y validación del método de titulación potenciométrico para la cuantificación del contenido de cobre en muestras de despacho usando el equipo Omnis Sample Robot.

PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE

INGENIERA QUÍMICA

AUTORA:

Bach.: Sindy Narani Martínez Guillen

APROBADO POR:



Dr. José Luis Venegas Kemper
Presidente



M. Sc. Luis Antonio Pozo Suclupe
Secretario



M. Sc. Manuel Antonio Díaz Paredes
Vocal



Dr. Cesar Alberto García Espinoza
Asesor

LAMBAYEQUE – PERÚ.

2022

AGRADECIMIENTO

En primer lugar, doy gracias a Dios por permitirme finalizar una etapa más de mi vida profesional, cumplir un sueño y ver el fruto de un gran esfuerzo, porque siento que está conmigo en cada paso que doy, quien me llena de fortaleza y fe para alcanzar todo lo que me propongo.

A mi padre Desiderio Martínez que desde el cielo me acompaña siempre de manera espiritual y me llena de fuerza para continuar adelante. A mi madre Narani Guillen por su sacrificio, su confianza y su apoyo incondicional.

Un agradecimiento especial a los ingenieros Saúl Alzamora y Cesar García por su constante apoyo y por guiarme con su experiencia y conocimientos en todo el trayecto de esta investigación, muchas gracias por todo el tiempo brindado.

DEDICATORIA

Quiero dedicar esta tesis a Dios por haberme inspirado y dame la fuerza necesaria para estudiar esta hermosa carrera, por estar conmigo y guiar mis pasos por el mejor camino.

A mis padres por ser el mejor ejemplo a seguir, por el gran amor y los valores que supieron inculcarme, les debo todo lo que ahora soy.

A mis hermanos Gleydi, Carlos y Henry por todo el apoyo incondicional, por no dejarme rendir ante cualquier desafío y sacarme una sonrisa siempre.

A todos mis familiares, amistades y personas que estuvieron acompañándome e impulsándome en todo este tiempo.

RESUMEN

En este presente trabajo de investigación se desarrolla el método de titulación potenciométrica a través del Robot Omnis Sample; este equipo mide la variación del potencial que es proporcional al porcentaje de cobre que está presente en la muestra analizada.

El desarrollo del presente trabajo es realizado en tres partes; en la primera parte se realizan distintas pruebas para definir los parámetros óptimos, donde se evalúa la influencia del área de contacto en la etapa de digestión de la muestra usando tubos de teflón vs. matraces; seguido a ello, se procede con la etapa de acondicionamiento, se evalúan el uso de la urea para la estandarización de la solución de Tiosulfato de Sodio, se determina la cantidad óptima de Ácido Acético para fijar un rango de pH final, evaluar la cantidad de Bifluoruro de Amonio a utilizar y su efecto en el pH; y finalmente en la etapa de valoración se evalúan la cantidad optima de Yoduro de Potasio, también si es necesario utilizar la solución de tiocianato de amonio, la velocidad de dosificación adecuada y la dosificación inicial del Tiosulfato de sodio de 10mL a 15mL y 20mL con la finalidad de optimizar el tiempo que se utiliza en el proceso de titulación de la muestra.

Estas pruebas se realizan con los criterios de aceptación del método volumétrico certificado con la ISO 17025 que posee el laboratorio químico, para su posterior acreditación por INACAL, con el fin de no tener desviaciones altas y así determinar un nuevo procedimiento para el método potenciométrico en muestras de concentrado de cobre (despachos), obteniendo así mejores resultados en un menor tiempo, con errores y sesgos mínimos aceptables.

En la segunda parte, se tiene la validación del método de titulación potenciométrica para lo cual se utilizó materiales de referencia certificados (MRC) e internos (MRI), realizando un análisis estadístico con apoyo del software MINITAB-19 se determina la precisión veracidad y robustez del método.

Y como tercera y última parte una vez obtenidos los parámetros óptimos se continua con la comparación de ambos métodos utilizando para ello 100 muestras de despachos (concentrados de cobre) haciendo un análisis estadístico aplicando la T de dos muestras se determina que no hay diferencias significativas entre ambos métodos.

Finalmente se llega a validar exitosamente la determinación de Cobre con el método potenciométrico, por medio del cálculo de los parámetros de desempeño. Se concluye que puede usarse en la determinación de Cobre para concentrados en presentación tipo pulpa sólida en un rango del 20 a 40% de contenido de Cobre, a su vez demostrando que el método es preciso, veraz y robusto.

Palabras clave: Robot Omnis-Sample, Concentrado de Cobre, Método Potenciométrico, INACAL, MINITAB.

ABSTRACT

On this present research work, the potentiometric titration method is developed through the Omnis Sample Robot; this equipment measures the potential variation that is proportional to the percentage of copper present in the sample to be analyzed.

The development of the present work is carried out in three parts; in the first part, different tests are performed to define the optimal parameters, where the influence of the contact area in the sample digestion stage is evaluated using Teflon vs. flasks tubes; followed by the conditioning stage, evaluating the use of urea for the standardization of the sodium thiosulfate solution, determining the optimal amount of acetic acid to set a final pH range, evaluate the amount of Ammonium Bifluoride to be used and its effect on pH; finally in the titration stage the optimal amount of Potassium Iodide is evaluated, also if it is necessary to use the ammonium thiocyanate solution, the appropriate dosing rate and the initial dosing of Sodium Thiosulfate from 10mL to 15mL and 20mL in order to optimize the time used in the titration process of the sample.

These tests are performed with the acceptance criteria of the volumetric method certified with ISO 17025 that the chemical laboratory has, for its subsequent accreditation by INACAL, in order to avoid high deviations and thus determine a new procedure for the potentiometric method in copper concentrate samples (dispatches), obtaining better results in less time, with minimum errors and acceptable biases.

In the second part, the validation of the potentiometric titration method is carried out using certified reference materials (MRC) and internal (MRI), performing a statistical analysis with the support of MINITAB-19 software to determine the accuracy, veracity and robustness of the method.

And as the third and last part, once the optimum parameters have been obtained, we will continue with the comparison of both methods using 100 samples (copper concentrates) making a statistical analysis applying the 2-sample t-test, it is determined that there are no significant differences between both methods.

Finally, the determination of Copper with the potentiometric method is successfully validated by means of the calculation of the performance parameters. It is concluded that it can be used in the determination of Copper for concentrates in solid pulp type presentation in a range of 20 to 40% of Copper content, demonstrating that the method is accurate, reliable and robust.

Keywords: Omnis-Sample Robot, Copper Concentrate, Potentiometric Method, INACAL, MINITAB.

ÍNDICE

RESUMEN.....	1
ABSTRACT	2
I. INTRODUCCIÓN	6
II. ANTECEDENTES Y BASES TEÓRICAS	8
2.1. ANTECEDENTES	8
2.2. BASES TEÓRICAS	10
2.2.1 VALORACIÓN VOLUMÉTRICA.....	10
2.2.2 VALORACIÓN POTENCIOMÉTRICA	10
2.2.3 DETECCIÓN DEL PUNTO FINAL	11
2.2.4 CONCENTRADO DE COBRE.....	12
2.2.5 MUESTRA DE DESPACHO	12
2.2.6 EQUIPO OMNIS SAMPLE.....	13
2.2.7 VALIDACIÓN DEL MÉTODO	21
2.2.8 TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE DATOS.....	32
III. MÉTODOS Y MATERIALES	39
3.1. DISEÑO DE CONTRASTACIÓN DE HIPÓTESIS	39
3.2. POBLACIÓN Y MUESTRA.....	40
3.2.1. La Población.....	40
3.2.2. La Muestra.....	40
3.3. TÉCNICAS, INSTRUMENTOS, EQUIPOS Y MATERIALES	40
3.3.1. Técnicas	40
3.3.2. Instrumento de recolección de datos	40
3.3.3. Equipos	40
3.3.4. Materiales.....	40
3.3.5. Reactivos.....	41
3.4. VARIABLES	41
3.4.1. Variables Independientes	41
3.4.2. Variables Dependientes.....	42
IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES	42
4.1. DESARROLLO DEL MÉTODO	42
4.1.1. Proceso de Validación del Método	42
4.1.1.1. Preparación de soluciones	42
4.1.1.2. Preparación de muestras	43
4.1.1.3. Digestión de la muestra	44
4.1.1.4. Acondicionamiento de la muestra.....	46
4.1.1.5. Titulación de la muestra.....	46
4.1.2. Evaluación de parámetros del titulador potenciométrico.....	47
4.1.3. Desarrollo de pruebas de Validación.....	48
4.1.3.1. Prueba A.....	48
4.1.3.2. Prueba B.....	51
4.1.3.3. Prueba C.....	53
4.1.3.4. Prueba D	56
4.1.3.5. Prueba E.....	59
4.1.3.6. Prueba F.....	61
4.1.3.7. Prueba G	64
4.1.3.8. Prueba H	66
4.1.3.9. Prueba I.....	68
4.1.4. Validación los resultados obtenidos estadísticamente MINITAB 19.....	75
4.1.4.1. Caracterización de la medición	75

	4
4.1.4.2. Procedimiento de medida	75
4.1.4.3. Plan de implementación	75
4.1.4.4. Resultados.....	77
4.1.4.5. Protocolo de Implementación de Métodos de Ensayo - Precisión	77
4.1.4.5.1. Modelo matemático	77
4.1.4.5.2. Varianza de la precisión intermedia.....	79
4.1.4.5.3. Alcance de la Medición	79
4.1.4.6. Diseño Experimental	79
4.1.4.7. Resultados Experimentales.....	80
4.1.4.8. Tratamiento de Datos	82
4.1.4.9. Protocolo de Implementación de Métodos de Ensayo – Veracidad	89
4.1.4.9.1. Componentes de la Veracidad	89
4.1.4.9.2. Alcance de la Medición	90
4.1.4.10. Diseño Experimental	91
4.1.4.11. Estadísticos Básicos	91
4.1.4.12. Tratamiento de Datos	91
4.1.4.13. Protocolo de Implementación de Métodos de Ensayo – Robustez	98
4.1.4.13.1. Diseño Experimental.....	98
4.1.4.13.2. Resultados Experimentales	98
4.1.4.13.3. Tratamiento de Datos.....	99
V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	101
5.1. CONCLUSIONES	101
5.2. RECOMENDACIONES	102
VI. BIBLIOGRAFÍA	103
ANEXOS.....	104

ÍNDICE FIGURAS

FIGURA 1 DETECCIÓN DEL PUNTO FINAL CON LA PRIMERA Y SEGUNDA DERIVADA.....	12
FIGURA 2 VISIÓN CONJUNTA – ROBOT DE MUESTRAS OMNIS PICK&PLACE S	13
FIGURA 3 INTERRUPTOR DE ENCENDIDO/APAGADO	18
FIGURA 4 CONECTORES DEL MÓDULO PRINCIPAL	18
FIGURA 5 DOSIFICACIÓN DE REACTIVO PARA DET	20
FIGURA 6 DOSIFICACIÓN DE REACTIVO PARA MET	20
FIGURA 7 DOSIFICACIÓN DE REACTIVO PARA SET.....	21
FIGURA 8 OBTENCIÓN DE ÍTEM.....	28
FIGURA 9 DIAGRAMA DE FLUJO PARA EL CONTROL DE PROCESO	39
FIGURA 10 MATERIAL DE REFERENCIA CERTIFICADO DE CONCENTRADO DE COBRE	43
FIGURA 11 COBRE ELECTROLÍTICO	43
FIGURA 12 PESADO DE MUESTRAS.....	44
FIGURA 13 VASOS EN CAMPANA DE EXTRACCIÓN.....	44
FIGURA 14 MUESTRA CON ÁCIDOS	45
FIGURA 15 MUESTRA LIBRE DE HUMOS BLANCOS	45
FIGURA 16 DISEÑO DE CORRIDAS Y REPLICAS	80

ÍNDICE TABLAS

TABLA 1 VERSIONES DEL OMNIS SAMPLE ROBOT	14
TABLA 2 SEÑALES VISUALES	14
TABLA 3 INTERFACES	15
TABLA 4 CONDICIONES AMBIENTALES	19
TABLA 5 EVALUACIÓN ESTADÍSTICA.....	31
TABLA 6 CRITERIOS DE DECISIÓN PARA DETECTAR VALORES ATÍPICOS	33
TABLA 7 CRITERIO DE DECISIÓN PARA LA VERIFICACIÓN DE IGUALDAD DE PRECISIÓN DE RESULTADOS DE LOS ANALISTAS	35
TABLA 8 EXPRESIONES PARA EL CÁLCULO DEL ANOVA DE UN FACTOR.....	36
TABLA 9 TEST DE ROBUSTEZ DE YOUTDEN PARA EL MÉTODO ANALÍTICO	38
TABLA 10 PRUEBA A INFLUENCIA DEL ÁREA DE CONTACTO.....	48
TABLA 11 PRUEBA A INFLUENCIA DEL ÁREA DE CONTACTO - MRI	49
TABLA 12 PRUEBA A INFLUENCIA DEL ÁREA DE CONTACTO - MRC.....	50
TABLA 13 PRUEBA B USO DE LA UREA PARA LA ESTANDARIZACIÓN DEL TIOSULFATO DE SODIO	51
TABLA 14 PRUEBA C CANTIDAD ÓPTIMA DE ÁCIDO ACÉTICO.....	53
TABLA 15 PRUEBA C CANTIDAD ÓPTIMA DE ÁCIDO ACÉTICO - MRI	54
TABLA 16 PRUEBA C CANTIDAD ÓPTIMA DE ÁCIDO ACÉTICO – MRC	55
TABLA 17 PRUEBA D CANTIDAD DE BIFLUORURO DE AMONIO AL 25%	56
TABLA 18 PRUEBA D CANTIDAD DE BIFLUORURO DE AMONIO AL 25% - MRC	57
TABLA 19 PRUEBA E CANTIDAD OPTIMA DE IODURO DE POTASIO.....	59
TABLA 20 PRUEBA E CANTIDAD OPTIMA DE IODURO DE POTASIO - MRC	60
TABLA 21 PRUEBA F USO DE TIOCIANATO DE AMONIO.....	61
TABLA 22 PRUEBA F SIN EL USO DE TIOCIANATO DE AMONIO MRI - MRC.....	62
TABLA 23 PRUEBA F CON EL USO DE TIOCIANATO DE AMONIO MRI - MRC	63
TABLA 24 PRUEBA G DEFINIR VELOCIDAD DE DOSIFICACIÓN DEL TIOSULFATO DE SODIO	64
TABLA 25 PRUEBA G VELOCIDAD DE DOSIFICACIÓN DEL TIOSULFATO DE SODIO	65
TABLA 26 PRUEBA H DOSIFICACIÓN INICIAL DEL TIOSULFATO DE SODIO.....	66
TABLA 27 PRUEBA H DOSIFICACIÓN INICIAL DEL TIOSULFATO DE SODIO - MRI.....	67
TABLA 28 PRUEBA H DOSIFICACIÓN INICIAL DEL TIOSULFATO DE SODIO - MRC	67
TABLA 29 PRUEBA I COMPARACIÓN DE MÉTODOS VOLUMÉTRICO Y POTENCIOMÉTRICO - CALCULO FACTOR	68
TABLA 30 PRUEBA I COMPARACIÓN DE MÉTODOS VOLUMÉTRICO Y POTENCIOMÉTRICO.....	68

I. INTRODUCCIÓN

La titulación volumétrica es una técnica muy utilizada en la industria minera para el análisis cuantitativo de cobre, ha sido desarrollado durante muchos años en el laboratorio de manera convencional y clásica trayendo consigo resultados poco confiables.

El método de análisis de cobre por volumetría es una técnica de valoración, donde se tiene que agregar un indicador a la solución del analito para luego producir un cambio de coloración conocido como punto final; esto conlleva a errores en los análisis originando resultados inexactos. El desarrollo de este proceso involucra bastante tiempo, razón por la cual se plantea una nueva propuesta que busca automatizar el proceso de titulación de la muestra.

Los análisis instrumentales utilizados en la actualidad con el uso de nuevas herramientas tecnológicas y de vanguardia han demostrado ser efectivos, al dar resultados confiables, optimizando tiempos, reduciendo los costos de análisis y eliminando sesgos generados por error humano.

En el presente trabajo de investigación se busca dar a conocer, mejorar y mecanizar el proceso de titulación a través del método electro-analítico que mide el potencial eléctrico en milivoltios que contiene el analito. Se desarrollará un método para cuantificar el contenido Cu mediante la titulación potenciométrica con el equipo Omnis Sample Robot, que mide la variación del potencial de un electrodo en función del volumen valorante.

Con la ayuda del software Minitab 19 se validará estadísticamente todas las pruebas realizadas para demostrar que se obtendrán resultados veraces y confiables y así poner en marcha el nuevo método de titulación con el equipo en mención.

En la actualidad la automatización industrial se ha convertido en un gran soporte en las distintas tareas que el ser humano desarrolla en el sector minero metalúrgico desplazando a las técnicas y métodos clásicos, siendo los análisis instrumentales más confiables precisos y exactos incluso evitando la interacción del trabajador con peligros químicos, mecánicos, ergonómicos etc.

El laboratorio Químico de la compañía Minera Antapaccay realiza determinación de cobre en muestras de concentrado de cobre mediante el método iodométrico, según el procedimiento actualmente establecido. El desarrollo de este proceso involucra bastante tiempo, razón por la cual se plantea una nueva propuesta que busca automatizar el proceso de titulación de la muestra. Actualmente el proceso de titulación de las muestras de despachos se realiza en un tiempo aproximado de 9hr para analizar 100 determinaciones por día.

El propósito del presente trabajo de investigación es buscar mecanizar el proceso de titulación a través del equipo Omnis Sample Robot a fin de mejorar el tiempo de respuesta al cliente, reducir los costos fijos unitarios de análisis y eliminar los sesgos generados por error del humano. Con este fin se desarrolla un método que inicia con el pesado de la muestra para luego disgregarla acondicionarla y cuantificar el %Cu mediante la titulación potenciométrica, realizado por un robot que mide el potencial de un electrodo en función del volumen valorante.

¿Una cuantificación potenciométrica realizada por Omnis Sample Robot que mide el potencial de un electrodo en función del volumen valorante obtendrá resultados en menor tiempo, con errores y sesgos mínimos aceptables, al desarrollar el método y definir los parámetros óptimos de acuerdo a los estándares del laboratorio?

El objetivo general del presente trabajo es desarrollar y validar el método para la cuantificación de cobre en muestras de despacho mediante titulación potenciométrica con equipo OMNIS SAMPLE ROBOT METROHN en el Laboratorio Químico Antapaccay. Como objetivos específicos tenemos:

- Definir los parámetros óptimos en el desarrollo del método para las etapas de digestión y acondicionamiento que no genere interferentes al momento de la titulación.
- Programar el OMNIS SAMPLE ROBOT- METROHN para la determinación de Cu.
- Evaluar y validar los resultados obtenidos estadísticamente usando el software MINITAB 19.
- Aplicar el método en el laboratorio químico Antapaccay a muestras de despacho.

II. ANTECEDENTES Y BASES TEÓRICAS

2.1. ANTECEDENTES

A NIVEL INTERNACIONAL

Goncalves et al. (2011) Afirman que “se deben adquirir medidas digitales y buretas digitales con el fin de realizar experimentos de titulación o de equilibrios químicos por medios potenciométricos, de tal manera que se registran su dinámica de principio a fin, para un posterior análisis. Es por tal que la intervención humana del experimentador se ha reducido, dejando sólo que éste participe en la preparación de los reactivos o disoluciones, en la calibración de los equipos”.

Mejia et al. (2011) Describen que “las titulaciones potenciométricas son mucho más fiables que las valoraciones en donde se usan indicadores químicos, además de ser aplicadas en disoluciones muy coloreadas o turbias y para detectar la presencia de especies no conocidas en una solución”.

Determina que la importancia del método es la obtención rápida y sencilla del punto final exacto de las titulaciones, a partir de la aplicación de fórmulas introducidas en la hoja de cálculo Excel, en donde se obtienen los valores de la Primera y Segunda derivada, con los cuales se determina exactamente el punto final de la titulación.

Mencionan también “Gestionar la implementación de métodos y equipos modernos de análisis en las temáticas impartidas a los estudiantes de la Facultad de Química y Farmacia, así como el desarrollado en este trabajo, por la exactitud, precisión y rapidez con la que se reportan los resultados de los análisis” (p.199).

Muñoz (2015) Describe a través de un ejemplo práctico cómo se determina el volumen del punto final en una valoración potenciométrica mediante el método de la primera derivada, poniendo como ejemplo práctico el caso de la valoración potenciométrica de precipitación de los cloruros presentes en una muestra de suero fisiológico utilizando AgNO_3 como valorante.

A NIVEL NACIONAL

Ruiz (2014) Afirmó que “al utilizar técnicas de validación de acuerdo a la norma NTP-ISO 5725-2 “Exactitud (veracidad y precisión) de los métodos y resultados de medición”, se obtuvieron resultados favorables los cuales permitieron con un nivel del 95% de confianza utilizar el método potenciométrico en la titulación de Cu para rangos entre 15-40%”.

También demuestra en base a los resultados que el método es veraz debido a que es trazable con respecto a una muestra de referencia certificada, si comparamos los resultados de exactitud obtenidos mediante el diseño experimental expresados en porcentaje de recuperación en base a valores conocidos, para el método tradicional que se encuentra entre 99.5% y 99.8% versus el método de titulación potenciométrica entre 99.7% y 99.96% todo ello en conjunto ayuda a determinar que el método no presenta mayores diferencias frente al método tradicional.

A la vez afirma que la utilización del método consigue ahorrar tiempo del analista y disminuir los costos por insumos.

Ruiz (2019) Describe la puesta en marcha el equipo de titulación automático OMNIS Metrohm 2017 y la programación de los métodos de alcalinidad, acidez y pH para temas medioambientales.

Afirma que “se quintuplicó el número de muestras analizadas al emplear el titulador automático comparado con un análisis convencional y recomienda la implementación de métodos automatizados con la finalidad de sustituir los métodos clásicos para un menor impacto ambiental”.

A NIVEL LOCAL

No se han encontrado antecedentes locales, debido que en nuestra localidad no tenemos laboratorios mineros, no se tiene estudio alguno sobre el uso del titulador potenciométrico.

2.2. BASES TEÓRICAS

2.2.1 VALORACIÓN VOLUMÉTRICA

La titulación o valoración es un método de análisis químico cuantitativo en el laboratorio que se utiliza para determinar la concentración desconocida de un reactivo a partir de un reactivo con concentración conocida. Debido a que las medidas de volumen desempeñan un papel fundamental en las titulaciones, se le conoce también como análisis volumétrico. Un reactivo llamado “valorante” o “titulador”, de volumen y concentración conocida (una solución estándar o solución patrón) se utiliza para que reaccione con una solución del analito, de concentración desconocida. Utilizando una bureta calibrada para añadir el valorante es posible determinar la cantidad exacta que se ha consumido cuando se alcanza el punto final. El punto final es el punto en el que finaliza la valoración, y se determina mediante el uso de un indicador. Idealmente es el mismo volumen que en el punto de equivalencia el número de equivalentes de valorante añadido es igual al número de equivalentes de analito. (Ruiz Guerrero, 2019, pág. 13)

2.2.2 VALORACIÓN POTENCIOMÉTRICA

El potencial de un electrodo indicador adecuado puede utilizarse en forma muy conveniente para establecer el punto de equivalencia de una titulación, lo que se denomina Titulación Potenciométrica.

Son valoraciones que consisten en medir el potencial de un electrodo indicador apropiado en función del volumen del valorante.

Son mucho más fiables que las valoraciones en donde se usan indicadores químicos, además de ser aplicadas en disoluciones muy coloreadas o turbias y para detectar la presencia de especies no conocidas en una solución.

Las medidas basadas en el volumen de valorante producen un cambio rápido del potencial cerca del punto de equivalencia. La valoración depende mucho de la disponibilidad de un valorante de concentración conocida exacta.

Su uso implica medir y registrar el potencial de celda en milivoltios o unidades de pH después de cada adición del reactivo. El valorante se agrega en grandes incrementos durante la fase inicial de la valoración que son cada vez menores conforme se acerca al punto final.

Debe concederse suficiente tiempo para la obtención del equilibrio después de cada adición de reactivo. La buena y constante agitación es eficaz para acelerar el logro del equilibrio.

Existen diferentes tipos de Valoraciones Potenciométricas:

- Valoraciones de neutralización (ácido-base).
- Valoraciones oxido-reducción.
- Valoraciones de precipitación.
- Valoraciones de formación de complejos. (Mejia Contreras & Vasquez Gonzales, 2011, pág. 84).

2.2.3 DETECCIÓN DEL PUNTO FINAL

Se pueden emplear varios métodos para determinar el punto final de una valoración potenciométrica. En el método más directo, se grafica directamente el potencial de la celda como función del volumen de reactivo.

En la figura a. se estima visualmente el punto de inflexión en la porción más inclinada de la curva y se toma este punto como el punto final de la variación.

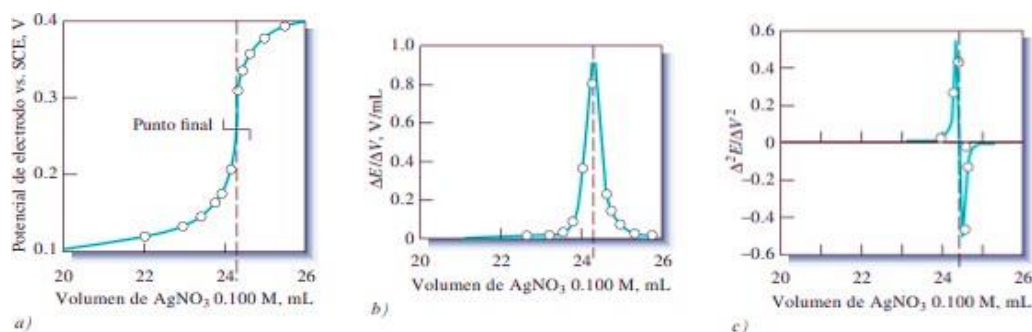
Un segundo enfoque para la detección del punto final es el cálculo del cambio en el potencial por unidad de volumen de titulante ($\Delta E/\Delta V$); en otras palabras, se estima la primera derivada numérica de la curva de valoración se obtiene una curva con un máximo que corresponde al punto de inflexión, tal como se muestra en la figura b. Si la curva de valoración es simétrica, el punto de pendiente máxima coincide con el punto de equivalencia. Para las curvas de valoración asimétricas que se observan cuando las semirreacciones entre el titulante y el analito involucran diferente número

de electrones, se produce un pequeño error de valoración si se utiliza el punto de pendiente máxima.

La figura c muestra que la segunda derivada para los datos cambia el signo del punto de inflexión. Este cambio es utilizado como señal analítica por algunos titulantes automáticos. El punto en el que la segunda derivada cruza el cero es el punto de inflexión, el cual se toma como el punto final de la valoración y se puede localizar con bastante precisión.

Figura 1

Detección del punto final con la primera y segunda derivada



Nota: Tomado de (Skoog, West, Holler, & Crouch, 2015). Fundamentos de Química Analítica (Novena edición ed.). (A. Vega Orozco, Ed.) Santa Fe, México: Cengage Learning Editores, S.A. Recuperado el 29 de agosto de 2020. p. 571.

Todos los métodos para detectar el punto final descritos en los párrafos anteriores se basan en la suposición de que la curva de valoración es simétrica en torno al punto de equivalencia y que la inflexión en la curva corresponde a este punto. Esta suposición es válida si el titulante y el analito reaccionan en proporción 1:1 y la reacción del electrodo es reversible. (Skoog, West, Holler, & Crouch, 2015, pág. 571).

2.2.4 CONCENTRADO DE COBRE

Representa al producto final de la Planta Concentradora luego del proceso de flotación.

2.2.5 MUESTRA DE DESPACHO

Concentrado de cobre en el rango de 20 a 40% que representa al concentrado neto cargado en un camión el cual será transportado a puerto para su almacenamiento y posterior

comercialización. La cantidad aproximada de concentrado cargada en un camión es de 30TM.

2.2.6 EQUIPO OMNIS SAMPLE

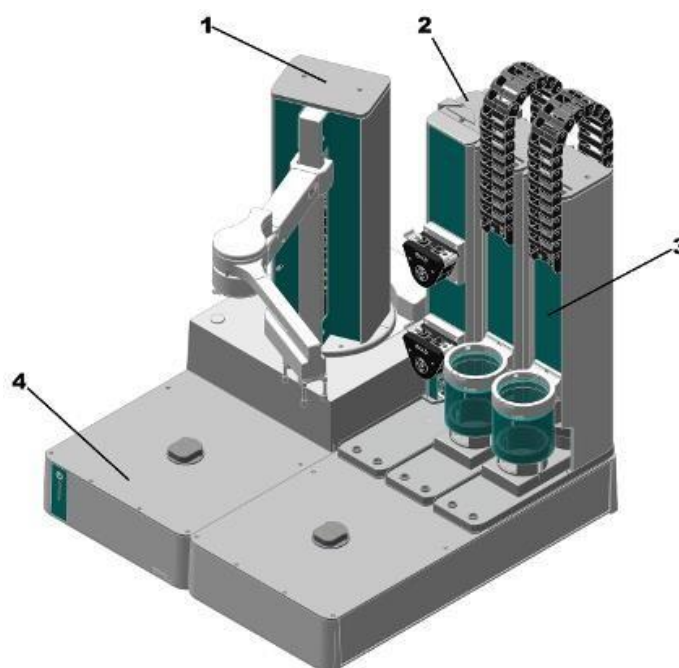
El sistema OMNIS Sample Robot es adecuado para el uso de titulación con cambio de muestra automático. Gracias a la construcción modular, el sistema puede configurarse según el campo de aplicación.

El control del sistema se realiza mediante el OMNIS Software. Para ello, el sistema se conecta a la red Ethernet.

OMNIS Sample Robot con un módulo de bombeo "peristáltico" y un módulo Pick&Place, además de accesorios variados para un acceso directo a la titulación totalmente automatizada. El sistema ofrece gradillas para vasos de 120 mL. Este sistema modular se suministra totalmente montado y puede ser puesto en funcionamiento en poco tiempo.

Figura 2

Visión conjunta – Robot de muestras OMNIS Pick&Place S



Nota: Adaptado de Metrohm (omnis.metrohm.com)

1 Módulo principal
3 Módulo Pick&Place

2 Módulo de bombeo
4 Base de gradilla

El OMNIS Sample Robot puede configurarse individualmente. Como marco para la configuración, el OMNIS Sample Robot está disponible en las siguientes versiones:

Tabla 1

Versiones del OMNIS Sample Robot

N.º art.	Designación	Característica de la versión
2.1010.1010	OMNIS Sample Robot S Pick&Place	Versión S
2.1011.1010	OMNIS Sample Robot M Pick&Place	Versión M
2.1012.1010	OMNIS Sample Robot L Pick&Place	Versión L







2.2.6.1. Descripción de funciones

a. Señales visuales

Los productos y componentes del sistema que contienen elementos de indicación de estado multicolor muestran sus respectivos estados con colores y muestras de destellos. El significado de los colores y de la muestra de destellos puede consultarse en la siguiente tabla.

Tabla 2






Señales visuales

Señal		Significado
	El LED se enciende en amarillo	Inicio del sistema o inicialización
	El LED parpadea en amarillo (con lentitud)	Listo para el establecimiento de la conexión o el acoplamiento
	El LED parpadea en amarillo (con rapidez)	Establecimiento de la conexión iniciado o acoplamiento en curso
	El LED se enciende en verde	Listo para el servicio
	El LED parpadea en verde (con lentitud)	En servicio
	El LED parpadea en rojo (con rapidez)	Avería o fallo

b. Interfaces

El sistema pone a disposición las siguientes interfaces:

Tabla 3
Interfaces

Designación	Abreviatura	Símbolo	Uso
Metrohm Device Link	MDL		Para conectar otros módulos o productos a un producto básico.
Human Interactive Device	HID		Para conectar un producto de mando externo.
Metrohm Solution Identification	MSI		Para conectar el OMNIS Liquid Adapter.
Local Area Network	LAN		Para conectar el producto a una red local.
Conector USB	USB		Para conectar aparatos USB.

c. componentes

El robot de muestras Pick&Place está formado por los siguientes componentes:

- Módulo principal Pick&Place
- Módulo Pick&Place
- Módulo de bombeo peristáltico
- Base de gradilla
- Base de módulo

El robot de muestras OMNIS sirve para la medición automática de distintas muestras orgánicas e inorgánicas.

Mediante los distintos componentes montados en el sistema se alojan, transportan y procesan las muestras.

d. Fuente de alimentación y módulo principal Pick&Place.

Mediante el módulo principal Pick&Place se alimentan con corriente todos los módulos conectados al sistema de robot de muestras OMNIS.

En el módulo principal Pick&Place, el elevador principal está fijado con una pinza y un brazo de agarre. Utilizando la pinza se transportan los vasos de muestra desde las gradillas de muestras a los puestos de trabajo previstos para ello. Una vez ha finalizado el procesamiento de las muestras, la pinza vuelve a extraer los vasos de muestra de los puestos de trabajo y los transporta de nuevo a la gradilla de muestras extraída previamente. En el interior del módulo principal Pick&Place está montado el hardware del control.

En el módulo Pick&Place se analizan las muestras en el sistema de robot de muestras OMNIS. Los vasos de muestra se transportan mediante el robot de muestras a la posición de muestra delantera del módulo Pick&Place. Una vez se ha colocado el vaso de muestra, el patín se desplaza con el vaso de muestra debajo del cabezal de titulación y el elevador desciende. Los sensores colocados en el cabezal de titulación analizan la muestra.

Una vez finalizada la medición, los sensores se limpian mediante una de las bombas montada en el módulo de bombeo. La solución que se crea en este caso se aspira mediante otra bomba del módulo de bombeo y el elevador con los sensores se eleva. A continuación, el patín vuelve a salir y el vaso de muestra es extraído por el robot de muestras.

e. Bomba peristáltica

En el módulo de bombas peristálticas se han montado 2 o 4 bombas peristálticas. A cada puesto de trabajo del sistema de robot de muestras OMNIS se le han asignado 2 bombas peristálticas.

La bomba peristáltica superior (numerada con 1 o 3) lava con disolvente los sensores en los módulos Pick&Place tras analizar una muestra. Para ello, el disolvente se aspira del depósito de lavado mediante la bomba peristáltica. Si lo desea, estas bombas también pueden utilizarse para diluir una muestra con disolvente antes del análisis y/o colocarla en una solución.

La bomba peristáltica inferior (numerada con 2 o 4) aspira durante y después del proceso de lavado la solución restante del vaso de muestra y la conduce al depósito de residuos.

Opcionalmente, en el módulo de bombeo pueden montarse adicionalmente hasta 2 soportes para tapas. En el soporte para tapas se deposita la tapa Dis-Cover extraída hasta que vuelve a necesitarse para el cierre del vaso de muestra. Si se producen averías en la bomba peristáltica, se representará mediante el LED en la bomba peristáltica.

La bomba peristáltica funciona según el principio de desplazamiento del volumen. La entrada y la salida de la bomba peristáltica une el tubo de bomba en el interior.

Este tubo de bomba se fija mediante 4 rodillos internos. Mediante esta compresión del tubo de bomba y del desplazamiento del volumen que resulta de ello se aspiran y succionan medios.

f. Base de gradilla

La base de gradilla constituye el bastidor básico del robot de muestras. Las gradillas de muestras, en las que se hallan los vasos de muestra, se alojan en el soporte para gradillas de la base de gradilla. En los soportes para gradillas hay sensores que detectan automáticamente qué tipo de gradilla de muestras se halla actualmente en las distintas bases de gradilla.

Mediante el tipo de gradilla de muestras, el sistema de robot de muestras OMNIS detecta qué tipo de vaso de muestra se halla en la gradilla de muestras. Esta información se transfiere al control, que ajusta la pinza al tamaño correspondiente de los vasos de muestra. En caso de que una gradilla de muestras, que todavía debe iniciarse desde el robot de muestras, se extraiga, esto se detecta mediante los soportes para gradillas y se transfiere al sistema de robot de muestras OMNIS. Esta gradilla de muestras ya no vuelve a ser iniciada por el robot de muestras y en el control se muestra la falta de la gradilla de muestras.

2.2.6.2. Elementos de visualización y manejo

Figura 3

Interruptor de encendido/apagado

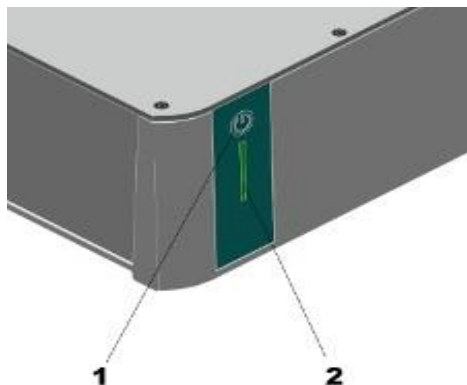
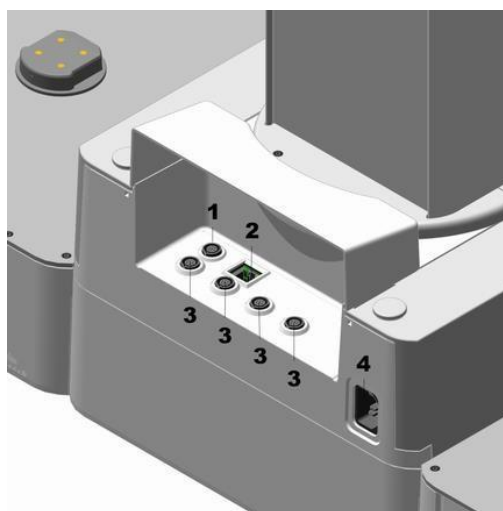



Figura 4

Conectores del módulo principal



Nota: Al conectar los aparatos, preste atención a los símbolos de los conectores

1 Human Interactive Device (HID) 

3 Metrohm Device Link (MDL) 

2 Local Area Network (LAN) 

4 Toma de conexión a la red

2.2.6.3. Instalación

El producto ha sido desarrollado para el uso en espacios interiores y no se debe utilizar en entornos potencialmente explosivos.

Ubique el producto en un lugar del laboratorio favorable para el manejo, protegido de atmósferas corrosivas y de la contaminación por productos químicos.

El robot de muestras necesita para un funcionamiento preciso una mesa libre de vibraciones y estable que sea horizontal y plana. La superficie de colocación no debería combarse bajo una carga de 60 kg.

Tenga en cuenta las masas y los pesos de los distintos productos y módulos que pertenecen al sistema completo. Proteja el producto frente a cambios excesivos de temperatura e irradiación solar directa. Durante el servicio el cable de alimentación debe ser accesible y no debe sustituirse por un cable no admisible.

2.2.6.4. Características técnicas

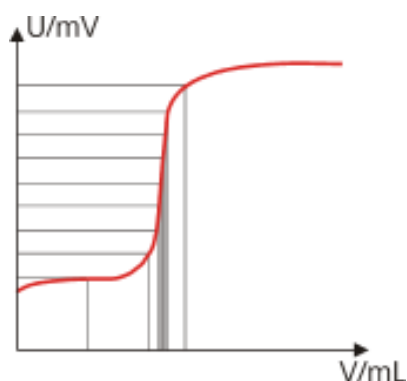
Tabla 4
Condiciones ambientales

Gama de funcionamiento nominal	+5 °C ... +45 °C	con humedad del aire máx. del 85%
Almacenamiento y transporte	−20 °C ... +70 °C	

2.2.6.5. Titulación dinámica a punto de equivalencia (DET)

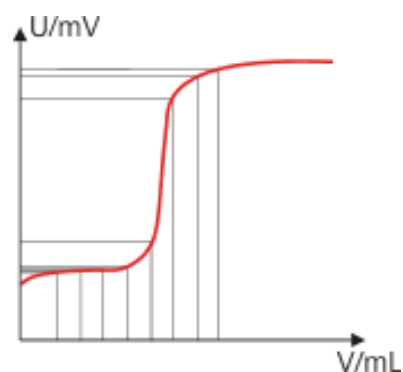
La titulación dinámica a punto de equivalencia es el modo de titulación para todas las titulaciones estándar. La adición de reactivo se realiza en etapas de volumen variables. Estas etapas de volumen varían en función de la pendiente de la curva. Para ello, en cada dosificación se intenta conseguir variaciones del valor medido constantes.

El volumen óptimo de la dosificación se determina a partir de las variaciones del valor medido de las dosificaciones anteriores. El valor medido se acepta por control de la deriva (titulación de equilibrio) o tras un tiempo de espera. Los puntos de equivalencia se evalúan automáticamente.

Figura 5*Dosificación de reactivo para DET***2.2.6.6. Titulación monótona a punto de equivalencia (MET)**

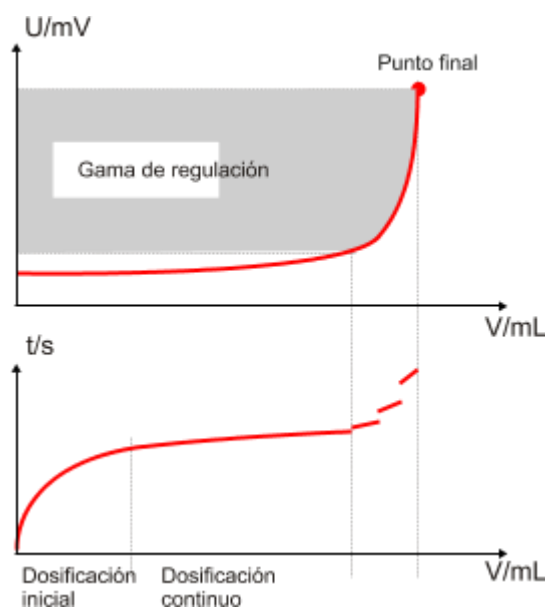
La titulación monótona a punto de equivalencia es el modo de titulación para titulaciones con variaciones de señal relativamente elevadas o un salto de potencial repentino y para titulaciones lentas o electrodos de respuesta lenta. La adición de reactivo se realiza en etapas de volumen constantes.

El valor medido se acepta por control de la deriva (titulación de equilibrio) o tras un tiempo de espera. Los puntos de equivalencia se evalúan automáticamente.

Figura 6*Dosificación de reactivo para MET***2.2.6.7. Titulación a punto final (SET)**

La titulación a punto final es el modo de titulación para determinaciones rutinarias rápidas mediante titulación a un punto final predefinido (p. ej., titulaciones según normas oficiales) y titulaciones en las que se debe evitar un exceso de reactivo. La titulación finaliza al alcanzarse el punto final mediante control de la deriva o tras un tiempo de espera. El volumen dosificado hasta el punto final se utiliza para calcular el contenido de la muestra.

Figura 7
Dosificación de reactivo para SET



2.2.7 VALIDACIÓN DEL MÉTODO

2.2.7.1. Definición de Validación

Confirmación, a través de la aportación de evidencia objetiva, de que se han cumplido los requisitos para un uso o aplicación específico previsto. (Organización Internacional de Normalización, 2015)

Confirmación, mediante el examen y el aporte de evidencias objetivas, de que se cumplen los requisitos particulares para un uso específico previsto. (Organización Internacional de Normalización, 2017)

Es un proceso mediante el cual se define requisitos analíticos, que aseguran que el método de ensayo bajo ciertas consideraciones ha desarrollado capacidades consistentes con la aplicación requerida (Eurolab España, Morillas, & et al., 2016)

La validación de un método de ensayo establece, mediante estudios sistemáticos de laboratorio, que las características técnicas de dicho método cumplen las especificaciones relativas al uso previsto de los resultados analíticos.

2.2.7.2. Importancia y objetivo de validar un método

La validación de un método de ensayo es un requisito primordial cuando deseamos obtener resultados técnicamente válidos, exactos y confiables.

Emitir un resultado que esté fuera del parámetro de aceptación, puede traer consigo el rechazo total de lotes enteros de producción, pérdidas significativas no sólo de costos sino también del tiempo empleado en la producción, así como también pago de indemnizaciones por reclamo.

La validación de un método garantiza la confiabilidad de un resultado de análisis, demostrando que un método es el adecuado para el fin que fue creado.

El objetivo de la validación de un procedimiento analítico es demostrar que es apto para el propósito indicado. (Eurolab España, Morillas, & et al., 2016)

2.2.7.3. Herramientas de calidad para la Validación

Blancos

El uso de diversos tipos de blancos permite evaluar contaminación en las muestras, existen varios tipos de blanco que están disponibles para el analista:

- Blancos de ensayo: Los reactivos utilizados durante el proceso analítico (incluyendo disolventes utilizados para extracción o disolución) se analizan para verificar la calidad del agua de proceso, posible contaminación de la muestra ocurrida por posible contaminación de la muestra por contaminación de los reactivos o por mal lavado del material de trabajo.
- Blancos de muestra: Se trata de Muestras matriz sin presencia de analito. Los blancos de muestra pueden ser difíciles de obtener, pero son necesarios para tener una estimación más real de las interferencias que pueden aparecer en un análisis de muestras de rutina.

Muestras de rutina

Las muestras de rutina son útiles ya que proporcionan información sobre precisión, interferencias, etc., que pueden aparecer durante el trabajo diario. Si se conoce adecuadamente el analito contenido en el material a ensayo, se puede realizar una evaluación del sesgo de medida. El uso de un método de referencia puede proporcionar una

estimación precisa sobre el contenido del analito, aunque estos métodos no siempre están disponibles.

Soluciones/material fortificado

Son materiales o soluciones en los que el analito(s) ha sido adicionado a valores conocidos.

Debe ponerse atención en los valores de concentración de modo que la adición no supere el intervalo de trabajo del método. La fortificación con una cantidad conocida de analito permite incrementar la respuesta del analito medido, calculando los valores en términos de cantidad añadida, aun cuando el valor absoluto del analito presente no se conozca ni antes ni después de la adición.

Hay que tener en cuenta que la adición de analito puede no tener el mismo comportamiento sobre la matriz en comparación con el analito presente naturalmente. Por tanto, la estimación del sesgo por esta vía puede resultar demasiado optimista. La adición no tiene que limitarse al analito de interés. Se pueden adicionar otros componentes para medir el efecto de la adición. Así, se puede fortificar la muestra con cantidades de variables de un interferente particular para evaluar la concentración del interferente a la cual la determinación del analito se ve afectada negativamente.

Patrones de medida

En inglés, el término standard también hace referencia a las 'normas' o documentos escritos, como por ejemplo las normas ISO. Al referirse a sustancias empleadas con fines de identificación o calibración es preferible hablar de patrones de medida o calibrantes. Tradicionalmente se identifican con soluciones de sustancias individuales, pero en la práctica puede ser todo aquello en lo cual ha sido caracterizado un parámetro o propiedad particular y que puede emplearse como referencia metrológica. (Eurolab España, Morillas, & et al., 2016)

Estadística

La estadística es la herramienta que permite evaluar cada parámetro necesario en la validación de un método para determinar que se encuentre dentro de los criterios de aceptación. (Eurolab España, Morillas, & et al., 2016)

Las técnicas estadísticas son esenciales para agrupar los datos obtenidos y realizar un análisis objetivo de las diferencias entre conjuntos de datos (pruebas de significación).

2.2.7.4. Parámetros de Validación

Son indicadores de calidad que permiten evaluar, comparar y validar diversas facetas de la química analítica de forma fundamental y eficaz. (Valcarcel & Ríos , 1992)

Los parámetros analíticos considerados en la validación son los siguientes:

2.2.7.4.1. Selectividad

La selectividad analítica se relaciona con el grado en el que un método puede ser utilizado para determinar analitos particulares en mezclas o matrices sin interferencias de otros componentes de comportamiento similar (Eurolab España, Morillas, & et al., 2016)

Según la (IUPAC, 2019) es la Capacidad de un método para cuantificar exactamente un analito en presencia de interferencias.

Grado en el que otras sustancias interfieren con la determinación de una sustancia de acuerdo con un procedimiento determinado.

¿Qué es una interferencia?

Una interferencia es aquella especie química que causa un error sistemático en la determinación de un analito. Se pueden dar dos casos:

- La presencia de interferencias que puedan dar una respuesta analítica que no se diferencie de la respuesta del analito.
- La presencia de interferencias que afecten la señal del analito ("efecto matriz").

(Eurolab España, Morillas, & et al., 2016)

2.2.7.4.2. Límite de detección(LoD) y límite de cuantificación(LoQ):

Límite de detección

El límite de detección, expresado como concentración o la cantidad, se deriva de la medida más pequeña, XL, que puede detectarse con una certeza razonable para un procedimiento analítico determinado. El valor de XL viene dado por la ecuación

$$XL = \overline{X}_{bi} + k s_{bi}$$

dónde \overline{X}_{bi} es la media de las medidas en blanco, s_{bi} es la Desviación Estándar de las medidas en blanco, y k es un factor numérico elegido de acuerdo con el nivel de confianza deseado. (IUPAC, 2019)

Límite de cuantificación

Es la concentración mínima que puede determinarse con un nivel aceptable de exactitud y precisión. Se establece examinando una muestra o material de referencia apropiado.

El contenido igual o mayor que el punto de más bajo concentración en la curva de calibración.

La concentración más baja de un analito que se puede determinar con aceptable precisión (repetibilidad) y exactitud bajo condiciones indicadas de la prueba.

Los límites de la cuantificación son las características de funcionamiento que definen la capacidad de un proceso de medición química para “cuantificar” adecuadamente un analito.

Menor concentración de analito en una muestra que puede ser determinada con un aceptable nivel de incertidumbre. (Eurolab España, Morillas, & et al., 2016)

2.2.7.4.3. Linealidad

Es la relación entre la concentración de analito y la respuesta del método. Esta relación denomina comúnmente curva patrón o curva de calibración, no tiene por qué ser lineal para que el método sea eficaz.

Cuando no sea posible la linealidad para un método, se deberá encontrar un algoritmo adecuado.

Define la capacidad del método para obtener los resultados de la prueba proporcionales a la concentración del analito. (IUPAC, 2019)

2.2.7.4.4. Exactitud

El grado de concordancia entre el resultado de un ensayo y el valor de referencia.

Notas: El término “exactitud”, aplicado a un conjunto de resultados de un ensayo, supone una combinación de componentes aleatorios y un componente común de error sistemático o sesgo.

Cuando se aplica a un método de ensayo, el término “exactitud” se refiere a una combinación de veracidad y precisión. (Norma ISO 3534-2)

2.2.7.4.5. Precisión

El grado de concordancia entre los resultados independientes de ensayos o mediciones independientes obtenidos en condiciones establecidas.

Notas: La precisión depende sólo de la distribución de los errores aleatorios y no guarda relación con el valor verdadero ni con el valor especificado. El grado de precisión se expresa habitualmente en términos de imprecisión y se computa como desviación estándar de los resultados del ensayo. Una desviación estándar mayor indica menos precisión. Las medidas cuantitativas de precisión dependen de forma decisiva de las condiciones estipuladas.

Las condiciones de repetibilidad y reproducibilidad son conjuntos de condiciones extremas particulares. Condiciones intermedias entre estas dos condiciones extremas se pueden también concebir, cuando uno o más factores dentro un laboratorio (intra-laboratorio, por ejemplo, el operador, el material utilizado, la calibración del material utilizado, el ambiente, la serie de reactivos y el tiempo entre las mediciones) pueden ser variables y son útiles in circunstancias especificadas.

La precisión se exprime normalmente en términos de desviación estándar. (Organización Internacional de Normalización, 2006)

2.2.7.4.6. Robustez

Es la medida de la resistencia de un método al cambio de respuesta cuando se introducen pequeñas variaciones en el procedimiento. La robustez de un procedimiento analítico es una medida de su capacidad de no ser afectado por pequeñas, pero deliberadas variaciones en parámetros del método, y proporciona una indicación de su confiabilidad durante su normal uso. (Eurolab España, Morillas, & et al., 2016)

La robustez es una medida de la capacidad de un procedimiento analítico de no ser afectado por variaciones pequeñas pero deliberadas de los parámetros del método; proporciona una indicación de la fiabilidad del procedimiento en un uso normal. En este sentido el objetivo de la prueba de robustez es optimizar el método analítico desarrollado o implementado por el laboratorio, y describir bajo qué condiciones analíticas (incluidas sus tolerancias), se pueden obtener a través de estos resultados confiables. Un método de ensayo es más robusto entre menos se vean afectados sus resultados frente a una modificación de las condiciones analíticas. Entre las condiciones analíticas que podrían afectar a un método se encuentran: Analistas, Equipos, Reactivos, pH, Temperatura, Tiempo de reacción, Estabilidad de la muestra. Para proceder a realizar el estudio de robustez se deben identificar aquellos factores del método que posiblemente afectarían los resultados finales obtenidos a través de este. Estos factores están presentes habitualmente en el método (ejemplo: temperatura, composición de fase móvil o soluciones reactivas, pH de solución, tamaño de celda espectrofotométrica, flujo gas etc.). (Calderón Davirán & Aponte Huamán, 2014)

2.2.7.5. Métodos Estadísticos

Para asegurar los resultados analíticos y brindar confiabilidad, es necesario emplear diversas herramientas, entre las cuales, las herramientas estadísticas que cumplen un papel importante mediante las cuales se obtienen una mejor y más rigurosa información de los resultados.

2.2.7.6. Muestra estadística:

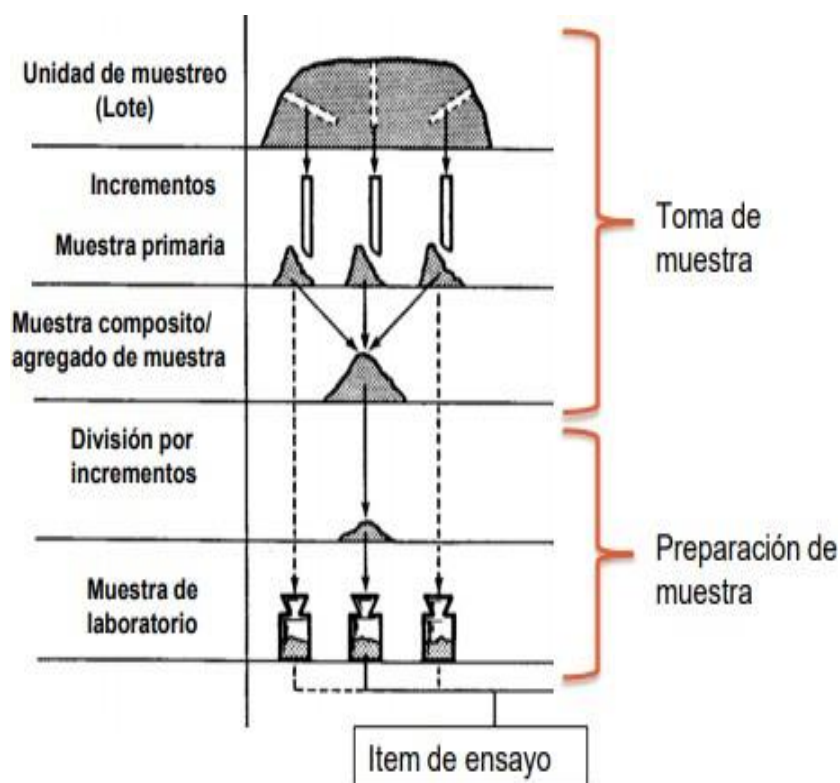
- a) Dato. - cada resultado de un análisis o calibración.
- b) Muestra estadística. - conjunto de datos de mediciones repetidas.

2.2.7.7. Muestreo:

Toma de muestra: Es la operación de extraer una muestra estadística representativa de la población y según la norma NTP-ISO/IEC 17025:2017 ítem 7.3.1 siempre que sea razonable debe basarse en métodos estadístico apropiados.

Preparación de muestra: la IUPAC recomienda que el término “muestra”, debe aplicarse exclusivamente para designar a la parte del material seleccionado que representa un cuerpo de material más grande.

Figura 8
Obtención de ítem



2.2.7.8. Gráficas de distribución de datos

Existen varios tipos de gráficas para representar la distribución de los datos, entre los principales se hallan:

- *Grafica de puntos*

Se agrupan los datos en pequeños intervalos de la recta numérica y cada resultado se señala mediante un punto. Son más útiles cuando el tamaño de la muestra estadística es menor a 50 aproximadamente.

Aplicable a métodos de ensayos/calibración discretos (producen los resultados de uno en uno), por ejemplo: Métodos manuales: Se requiere un analista para llevar a cabo el análisis de la muestra, Analizadores discretos: Instrumentos que automatizan el análisis.

La grafica de puntos nos permite visualizar el patrón general de la distribución de los datos de la muestra estadística.

- 1) **Forma de la distribución** Ponemos de relieve las simetrías y asimetrías de la distribución de datos de la muestra estadística.
- 2) **Estadísticos de tendencia central** No existe un solo valor central, sino 3 y son llamados Medidas de tendencia central e indican los valores con respecto a los que los datos parecen agruparse. Promedio muestral \bar{x} es el valor resultante de una operación matemática, es el centro de gravedad de la distribución. Mediana muestral \tilde{x} es el valor que divide en dos partes iguales la distribución de resultados. Moda muestral \hat{x} es el valor que aparece con más frecuencia.

La mediana y el promedio no siempre coinciden, esto debido a la presencia de valores extremos que afecta de forma significativa al promedio.

- 3) **Estadísticos de dispersión de los datos** El grado de dispersión se mide por lo menos de 4 formas distintas agrupados bajo el termino Estadísticos de dispersión, Desviación Estándar (S), Varianza (S^2), Coeficiente de Variación, Rango.

Dividimos la sumatoria entre el número de datos menos uno y a la cantidad obtenida la llamamos Varianza muestral:

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}$$

Ya que la Varianza muestral tiene la unidad de medida al cuadrado, para poder interpretar el valor de dispersión obtenido, se toma la raíz cuadrada de la Varianza muestral y a la cantidad obtenida se le llama Desviación estándar muestral.

$$\text{Desviación estándar} = \sqrt{\text{Varianza}} \quad S = \sqrt{S^2}$$

La desviación estándar y la varianza indican qué tan dispersos están los datos con respecto a la media. Mientras mayor sea la desviación estándar o la varianza, mayor será la dispersión de los datos.

¿Cómo comparo la dispersión entre dos muestras estadísticas?

2.2.7.9. Coeficiente de variación muestral

Es la razón entre la desviación estándar y la media.

$$CV = 100 \frac{S}{\bar{x}}$$

Llamada también Desviación estándar relativa (RSD x sus siglas en inglés). Sirve para poder comparar resultados. Es una medida de dispersión relativa, es decir, no tiene unidades. A mayor CV mayor dispersión.

Si el $CV \leq 5\%$ --- > datos muy homogéneos. La desviación de los datos con relación a la media es pequeña, por ello la media es muy representativa.

Si el $5\% \leq CV < 20\%$ ----> datos con homogeneidad aceptable. La media es representativa.

Si el $CV \geq 20\%$ ----> datos heterogéneos. La desviación de los datos con relación a la media es grande, por ello la media es poco representativa o no tiene mérito.

- *Histogramas*

Se agrupan los resultados en intervalos de la recta numérica y el conjunto de los resultados que caen dentro se representan por una barra de altura proporcional a la cantidad de datos del intervalo (frecuencia de ocurrencia).

Son más útiles cuando el tamaño de la muestra es mayor a 50. Aplicable a métodos de ensayos/calibración continuos (producen resultados de forma continua en el tiempo), por ejemplo: Analizadores continuos, p. ej. Analizador de SO₂ de la atmosfera. Sensores, p. ej. Sensores de temperatura de la atmosfera, Sensor de turbidez en aguas.

- *Grafica de cajas y bigotes*

Los gráficos de cajas son útiles para comparar varios conjuntos de datos, pues nos dan una rápida impresión visual de la distribución de los datos. Una gráfica de cajas funciona mejor cuando el tamaño de la muestra es al menos de 20. Similar a la mediana que divide la distribución en dos mitades, los cuartiles (Q) la dividen en 4 cuartos y los percentiles (P) en 100 partes. Los cuartiles y percentiles son los llamados estadísticos de posición no centrales.

Distribución poblacional

- a) Población: Es el conjunto de elementos que son tema de estudio, p.ej. La población del Perú. Una lata de gaseosa, una botella de agua, una ruma de concentrado.
- b) Variable poblacional: Son las características de la población capaces de evaluarse, p. ej. La altura de la población, la concentración de un ítem de ensayo, el número de microorganismos de un ítem de ensayo.
- c) Parámetro poblacional: Es un valor representativo de las características de la población capaces de evaluarse, p.ej. La altura promedio de la población, la desviación estándar de la concentración de un ítem de ensayo, el rango del número de microorganismos presentes en un ítem de ensayo. Promedio poblacional: μ ; Mediana poblacional: Me; Moda poblacional: Mo; Varianza poblacional: σ^2 ; Desviación Estándar poblacional: σ .

Tabla 5
Evaluación estadística

Parámetro de validación	Pruebas estadísticas	Tipo de resultados	Criterio de medición	Decisión
Consistencia	Prueba de Mandel h	Distribución Paramétrica	$h < 5\%$	Los resultados son consistentes
	Prueba de Mandel k	Distribución Paramétrica	$k < 5\%$	Los resultados son consistentes
Variabilidad	Prueba de Cochran C	Distribución Paramétrica	$C < 5\%$	Resultados de analista son precisos
	Prueba de Grubbs G	Distribución Paramétrica	$G < 5\%$	Analista sin resultados atípicos
Normalidad	Prueba de Anderson Darling	Distribución Paramétrica	$P_{\text{value}} > 0.05$	Datos son normales
Veracidad	T-Student	Distribución Paramétrica	$T_t > t_{\text{experimental}}$	El método es veraz
			$T_t < t_{\text{experimental}}$	El método no es veraz
	Mann-Whitney	Distribución no Paramétrica	$P_{\text{value}} \geq 0.05$	El método es veraz
			$P_{\text{value}} < 0.05$	El método no es veraz
Precisión	RSD de Horwitz	Distribución Paramétrica	$RSD < RSD \text{ Horwitz}$	El método es preciso
	Prueba F	Distribución Paramétrica	$P_{\text{value}} \geq 0.05$	El método es preciso
			$P_{\text{value}} < 0.05$	El método no es preciso
Robustez	ANOVA	Distribución Paramétrica	$P_{\text{value}} \geq 0.05$	El método es robusto
			$P_{\text{value}} < 0.05$	El método no es robusto
	Kruskal-Wallis	Distribución no Paramétrica	$P_{\text{value}} \geq 0.05$	El método es robusto
			$P_{\text{value}} < 0.05$	El método no es robusto

Fuente: Adaptado de Manual de química analítica II – FIQ-UNCP

2.2.8 TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE DATOS

Las variables analizadas y los resultados obtenidos se mostrarán en gráficas y cuadros estadísticos haciendo uso del software MINITAB 19, así como también la herramienta informática Microsoft Excel para facilitar su interpretación y validación.

La medición de las variables se realizará haciendo uso de la estadística descriptiva como las medidas de tendencia central (mediana, moda y media) y medidas de variabilidad (desviación estándar, varianza y rango).

2.2.8.1. Pruebas de Normalidad

La determinación de la normalidad se determinará a través de la siguiente prueba:

Prueba de Ryan-Joiner

La prueba proporciona un coeficiente de correlación, que indica la correlación entre los datos y las puntuaciones normales de los datos.

Regla de decisión: Si el coeficiente de correlación está cerca de 1, los datos se encuentran cerca de la gráfica de probabilidad normal. Si es menor que el valor crítico adecuado, usted rechazará la hipótesis nula de normalidad.

Pruebas de Normalidad en Minitab

Ingresar a Minitab/Estadística/estadística Básica/prueba de normalidad (seleccionar la prueba de normalidad a aplicarse)

- Anderson-Darling (tamaños de muestras mayores a 20)
- Prueba de Ryan-Joiner similar a Shapiro-Wilks (puede usarse para tamaño de muestras pequeñas).

2.2.8.2. Datos atípicos:

Para detectar valores inconsistentes y poder tomar decisiones con respecto a ellos se aplica:

Test de Grubbs

Dado un conjunto de datos x_i , para $i = 1, 2, \dots, p$, dispuestos en orden ascendente, determinar si la observación más grande es un valor errático o atípico utilizando la prueba de Grubbs, calcular la estadística de Grubbs, G_p .

$$G_p = \frac{(x_p - \bar{x})}{S}$$

Dónde:

$$S = \sqrt{\frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (x_i - \bar{x})^2} \quad \bar{x} = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p x_i$$

Si la prueba para G es:

- Menor que o igual al valor crítico referido a un nivel de significancia del 5%, la muestra probada se acepta como correcta.
- Mayor que su valor crítico referido a un nivel de significancia del 5% y menor que o igual a su valor crítico referido a un nivel de significancia del 1%, la muestra probada se determina dudosa.
- Mayor que el valor de referencia crítico referido a un nivel de significancia del 1%, la muestra probada se determina como dato atípico.

Tabla 6
Criterios de decisión para detectar valores atípicos

Prueba	Criterio de Decisión	Conclusión
Prueba de Grubbs	$G_{Exp} < G_{Tabla}$	El dato extremo no es un valor atípico
	$G_{Exp} \geq G_{Tabla}$	El dato extremo es un valor atípico

Fuente: Adaptado de Manual de química analítica II – FIQ-UNCP

2.2.8.3. Pruebas de homogeneidad de varianzas:

Test de Bartlett

Esta prueba es la que se utiliza con más frecuencia para probar la homogeneidad de las varianzas. Cuando la hipótesis nula es cierta, el estadístico tiene distribución aproximadamente χ^2 con $k - 1$ grados de libertad; cuando el muestreo se realiza en poblaciones normales, la aproximación es buena para muestras bastante pequeñas. No requiere que los tamaños de las muestras sean iguales. Es muy sensible a alejamientos del supuesto de normalidad. Si tenemos evidencia fuerte de que los datos vienen de hecho de una distribución normal, entonces la prueba de Bartlett tiene un buen desempeño.

Prueba de Bartlett en Minitab

- Estadística/ANOVA/prueba de igualdad de varianzas.
- Probar que los datos son distribuciones normales
- Ordenar los datos en solo 2 columnas (ejemplo: ID y datos); se puede evaluar varios factores.
- La cantidad de datos pueden ser diferentes en cada factor.

Prueba de Levene

La prueba de Levene ofrece una alternativa más robusta que el procedimiento de Bartlett, ya que es poco sensible a la desviación de la normalidad. Eso significa que será menos probable que rechace una verdadera hipótesis de igualdad de varianzas sólo porque las distribuciones de las poblaciones muestreadas no son normales.

Prueba de Levene en Minitab

- Minitab/Estadística/estadística Básica/2 varianzas.
- No requiere que los datos tengan una distribución normal
- Ordenar los datos en solo 2 columnas (ejemplo: ID y datos); se puede evaluar varios factores.
- La cantidad de datos pueden ser diferentes en cada factor.

Tabla 7*Criterio de Decisión para la verificación de igualdad de precisión de resultados de los analistas*

Tipo de Resultados	Prueba	Criterios de Decisión	Conclusión
Resultados con distribución normal	Barlett	$P > 0.05$	Los analistas reportan resultados con similar precisión
		$P \leq 0.05$	Los analistas reportan resultados con distinta precisión
Resultados sin distribución normal	Levene	$P > 0.05$	Los analistas reportan resultados con similar precisión
		$P \leq 0.05$	Los analistas reportan resultados con distinta precisión

*Fuente: Adaptado de Manual de química analítica II – FIQ-UNCP***Análisis de varianza (ANOVA)**

El objetivo del ANOVA es comparar los diversos valores medios para determinar si algunos de ellos difieren significativamente del resto.

Lo que se hace es descomponer la variabilidad total de los datos en dos fuentes de variación: la debida a los laboratorios y la debida a la precisión dentro de cada laboratorio.

Matemáticamente, la suma de cuadrados total, SST, puede descomponerse como una suma de dos sumas de cuadrados:

$$SS_T = SS_R + SS_{lab}$$

SST es la suma de las diferencias al cuadrado de cada resultado individual respecto a la media de todos los resultados y por tanto, representa la variación total de los datos.

SSR mide las desviaciones entre los resultados individuales (x_{kj}), de cada laboratorio (donde j indica el nº de repetición) y la media del laboratorio (\bar{x}_k) y, por lo tanto, es una medida de la dispersión dentro de los laboratorios. Cuando se divide SSR por los correspondientes grados de libertad, $(N - K)$, se obtiene el cuadrado medio (o MS, del inglés Mean Square) "dentro de los laboratorios", MSR.

Por su lado, SS_{lab} mide las desviaciones entre los resultados medios de los laboratorios y el resultado medio global y, dividido por sus grados de libertad, $(k - 1)$, constituye el cuadrado medio

"entre laboratorios", MSlab. La Tabla N°6 muestra las diferentes expresiones para calcular las sumas de cuadrados y las correspondientes varianzas.

Tabla 8

Expresiones para el cálculo del ANOVA de un factor

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Varianza	F _{cal}
Entre laboratorios	$SS_{lab} = \sum_{K=1}^K n_K (\bar{x}_K - \bar{\bar{x}})^2$	K-1	$MS_{lab} = \frac{SS_{lab}}{K-1}$	$F = \frac{MS_{lab}}{MS_R}$
Dentro de los laboratorios	$SS_R = \sum_{K=1}^K \sum_{j=1}^{n_K} (x_{kj} - \bar{x}_K)^2$	N-K	$MS_R = \frac{SS_R}{N-K}$	
Total	$SS_T = \sum_{K=1}^K \sum_{j=1}^{n_K} (x_{kj} - \bar{\bar{x}})^2$	N-1	$MS_T = \frac{SS_T}{N-1}$	

Nota: (K indica el número de laboratorios y N el número total de resultados)

Se calculan, por tanto, MSlab y MSR como una medida de las dispersiones comentadas y se comparan mediante una prueba de hipótesis F. Si no existe diferencia estadísticamente significativa entre ellas, la presencia de errores aleatorios será la causa predominante de la discrepancia entre los valores medios. Si, por el contrario, existe algún error sistemático, MSlab será mucho mayor que MSR, con lo cual el valor calculado de F será mayor que el valor tabulado F_{tab} para el nivel de significación α escogido y los grados de libertad mencionados.

Análisis de varianza en Minitab

- Probar que los datos son distribuciones normales
- Ordenar los datos en solo 2 columnas (ejemplo: ID y datos); se puede evaluar varios factores.

Se puede emplear con diferentes números de datos por factores.

- Minitab/estadística/estadística Básica

2.2.8.4. Robustez

Robustez es una medida de la capacidad de un procedimiento analítico de permanecer inalterado por variaciones pequeñas pero deliberadas en los parámetros del método y proporciona una indicación de su confiabilidad durante su uso normal.

Es una medida de la efectividad del método analítico.

Debe identificarse aquellas etapas del método donde los cambios implicarán efectos severos en el desempeño analítico y evaluar su influencia mediante el uso de pruebas de robustez.

Las pruebas de robustez involucran realizar variaciones deliberadas del método y estudiar el efecto en el desempeño; así es posible identificar aquellas variables cuyo efecto será más significativo y en base a ello controlarlas. La consecuencia de ello será mejorar el método - si es posible – en aquellas partes que se conoce como críticas.

Las pruebas de robustez son aplicadas normalmente para investigar su efecto en la precisión y en la exactitud del método.

Método 1: Diseño Youden & Stainer:

Se puede emplear el procedimiento establecido por Youden y Steiner que permite evaluar siete variables con el análisis de sólo ocho muestras.

Las variables deben ser elegidas estratégicamente. Se examina el método y se identifica aquellas etapas que posiblemente pueden afectar los resultados finales, además de otras variables "habituales" (como la concentración de reactivos, temperatura, tipo y tiempo de agitación, tipo de filtro, etc.)

Cada variable es estudiada mediante un valor (o cualidad, cuando lo primero no es posible) alto (A, B,...G) y otro bajo (a, b,...g) y se diseña ocho pruebas según el ejemplo de la Tabla N°6.

Los resultados se representan con letras desde s hasta z.

A partir de los resultados puede calcularse el efecto de cada una de las variables haciendo la media de los cuatro análisis que contienen la variable en su valor más alto (mayúsculas) y aquéllos que corresponden al valor más bajo (minúsculas).

Así, el efecto de cambio del Factor "A" a "a" se mide por la diferencia:

$$(s+t+u+v) / 4 - (w+x+y+z) / 4$$

Es decir, la media de los resultados (s+t+u+v) equivale a "A", porque las seis variables restantes presentes en estos cuatro resultados se anulan entre sí como consecuencia de que existen siempre dos mayúsculas y dos minúsculas de cada variable. Análogamente, la media de los resultados (w + x + y + z) equivale a "a".

Se calcula el efecto de cada uno de los factores. Finalmente, el efecto de cambio de "G" a "g" se mide por la diferencia:

$$(s+v+x+y) / 4 - (t+u+w+z) / 4$$

Al comparar los dos valores medios se conoce la influencia de la variable en el estudio. Para cualquier otra variable se puede proceder de manera similar.

Tabla 9

Test de Robustez de Youden para el método analítico

Parámetro (P _i)	Máximo valor	Mínimo valor	Ensayo							
			1	2	3	4	5	6	7	8
P1	A	a	A	A	A	A	a	a	a	a
P2	B	b	B	B	b	b	B	B	b	b
P3	C	c	C	c	C	c	C	c	C	c
P4	D	d	D	D	d	d	d	d	D	D
P5	E	e	E	e	E	e	e	E	e	E
P6	F	f	F	f	f	F	F	f	f	F
P7	G	g	G	g	g	G	g	G	G	g
Respuesta			S	t	u	v	w	x	y	z

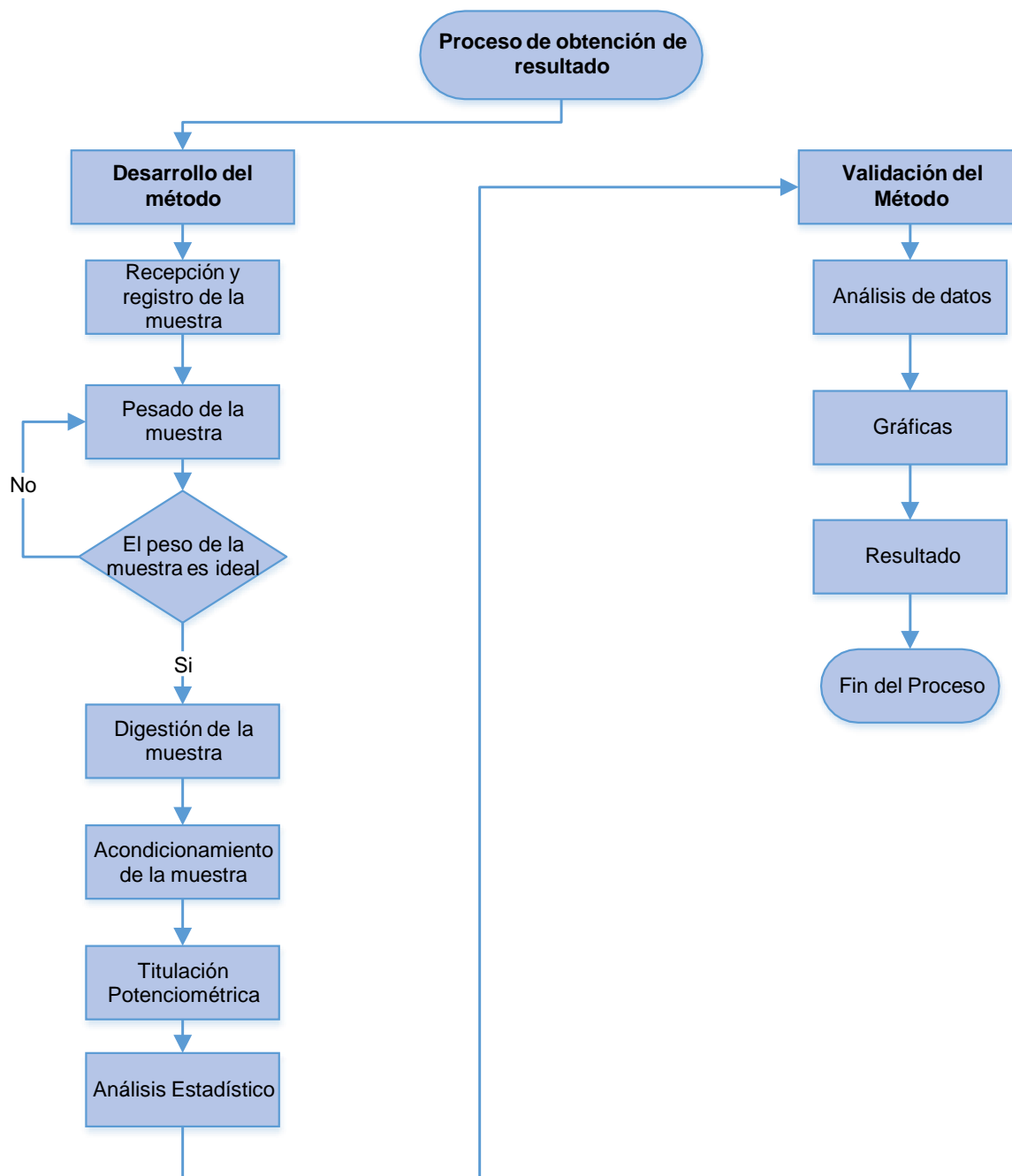
Estableciendo las siete comparaciones posibles (A-a,...G-g) puede conocerse el efecto de cada variable. Cuanto mayor sea la diferencia, mayor influencia tendrá dicha variable en el método analítico.

III. MÉTODOS Y MATERIALES

3.1. Diseño de contrastación de hipótesis

Figura 9

Diagrama de flujo para el control de proceso



Fuente: Elaboración propia

3.2. Población y muestra

3.2.1. La Población

Concentrado de cobre provenientes de los camiones de despacho de la planta concentradora Antapaccay ubicada en el departamento de Cusco.

3.2.2. La Muestra

100 sobres de 150 a 250 gr de pulpa sólida de concentrado de cobre.

3.3. Técnicas, instrumentos, equipos y materiales

3.3.1. Técnicas

En el presente proyecto se usará las técnicas de observación y experimentación.

3.3.2. Instrumento de recolección de datos

- Libreta para apuntes.
- Cámara de fotos.
- Computadora con software Tiamo, Microsoft Excel, Programa Minitab.

3.3.3. Equipos

- Titulador Potenciométrico METROHM
- Termómetro digital
- Balanza Analítica
- Sistema de extracción de gases
- Hot Block
- Computadora con software OMNIS

3.3.4. Materiales

- Piseta para agua destilada
- Recipientes acoplables para dosificación
- Vasos de teflón de 120 mL
- Lunas de reloj

- Pinzas
- Gradillas para vasos
- Dispensadores de ácidos

3.3.5. Reactivos:

- Ácido perclórico
- Ácido nítrico
- Solución de urea al 10%
- Hidróxido de amonio al 25 %
- Ácido acético 25%
- Solución de bifluoruro de amonio al 25%
- Solución de tiocianato de amonio al 25%
- Solución de yoduro de potasio al 30%
- Solución de tiosulfato de sodio 0.07 N

3.4. Variables

3.4.1. Variables Independientes

- a. Desarrollo del método:
 - Tiempo de digestión
 - Cantidad HNO_3
 - Cantidad de agua Evaporación
 - Cantidad de Urea para la valoración
 - Cantidad de Bifluoruro Amonio
 - Cantidad de Hidróxido de Amonio
 - Cantidad de Ácido Acético
- b. Programación del robot
 - Programar la secuencia de inicio hasta el fin
 - Velocidad de dosificación optima o lenta

- Volumen inicial de tiosulfato
- Dosificación de KI
- Tiempo de lavado del electrodo
- Solución de lavado

3.4.2. Variables Dependientes

- Concentrado de cobre
- Validez de resultados de los ensayos

IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1. DESARROLLO DEL MÉTODO

4.1.1. Proceso de Validación del Método

En esta investigación se realizaron tres grupos de pruebas, en la primera parte con la finalidad de obtener los parámetros óptimos del titulador potenciométrico dentro del cual se encuentra la preparación de soluciones, pesado de muestras, el método de digestión y acondicionamiento de la muestra a titular, así mismo la programación del software del equipo.

El segundo grupo de pruebas está orientado a validar estadísticamente los resultados utilizando los parámetros óptimos determinados en la primera parte, para este fin se utiliza el software Minitab 18.

El tercer grupo en comparar muestras de despacho (muestras de concentrado cobre).

4.1.1.1. Preparación de soluciones

a. Preparación de reactivo tiosulfato de sodio pentahidratado

- Disolver 390.6 gr. de tiosulfato de sodio en 20 litros de agua luego agregar 4 gr. de hidróxido de sodio agitar y factorizar la solución.

b. Preparación de digestión ácida

- Con ácido perclórico HClO_4
- Con ácido clorhídrico al 10% diluir 100 ml de HCl en un litro de agua.

c. Preparación de solución de urea

- Disolver en 100 gr de urea en un litro de agua destilada.

d. Preparación de soluciones bifluoruro de amonio

- Disolver 250 gr Bifluoruro de amonio en un litro de agua tibia para obtener una concentración al 25%.

e. Preparación de solución yoduro de potasio

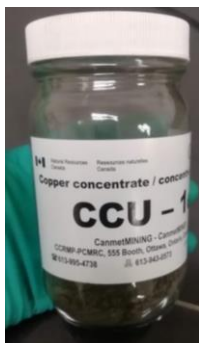
- Disolver 600 gr Yoduro de potasio en dos litros de agua para obtener una concentración al 30%.

4.1.1.2. Preparación de muestras

- Muestra Patrón de referencia certificado de cobre: Pesar aprox. 0.5 g de muestra patrón.

Figura 10

Material de referencia certificado de concentrado de cobre



- Muestra Patrón de referencia certificado cobre electrolítico: Pesar 0.1 - 0.12 gr de muestra.

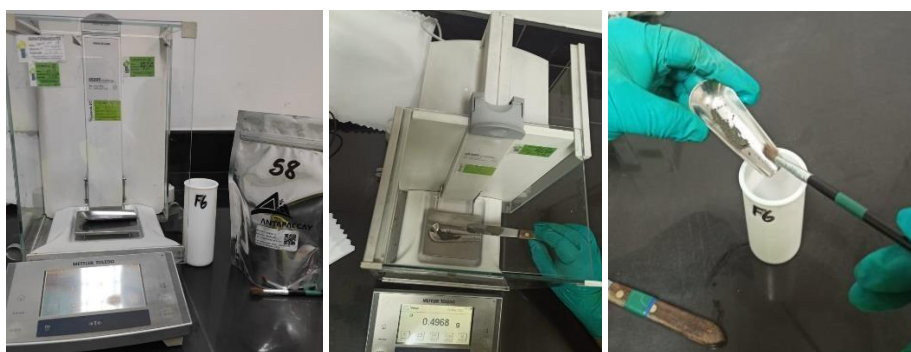
Figura 11

Cobre electrolítico



- Pesado de Muestras
- Disponer las muestras a pesar junto a la balanza analítica. Verificar que los materiales a utilizar estén completamente limpios y en buen estado (navecillas, espátulas, pinceles, vasos, etc).
- Empleando una navecilla para pesado y una espátula, pesar entre 0.1950 a 0.2050g de muestra y transferir a los vasos de 120mL. Verificar que el peso que indica la balanza.

Figura 12
Pesado de muestras



- Cerrar los Frascos y almacenarlos en un desecador.
- Trasladar las muestras pesadas al área de digestión de muestras.

4.1.1.3. Digestión de la muestra

- Colocar los vasos en forma ordenada sobre la plataforma de la campana de extracción.

Figura 13
Vasos en campana de extracción



- Añadir a las muestras de cobre electrolítico HNO_3 y los MRI HClO_4 , agitar lentamente para mezclar las muestras con los ácidos.

Figura 14
Muestra con ácidos



- Verificar el volumen de los dispensadores de ácido nítrico y ácido perclórico, para lo cual emplear fiolas volumétricas.
- Llevar al hot block de concentrados (programar la temperatura del hot block a 160°C) dejar digestar hasta presencia de humos blancos, dejar digestar hasta estado pastoso o casi a sequedad.
- Verificar la esfumación del perclórico que presenta humos blancos densos (verificar que la muestra no se queme) Si la muestra se quema, repetir el análisis.

Figura 15
Muestra libre de humos blancos



- Dejar enfriar en la plataforma de la campana.
- Colocar en el hot block y agregar 60mL de agua de ósmosis (de preferencia caliente) a la muestra, dejar hervir aprox 10 minutos (verificar reducción de volumen de la muestra de un 25%).
- Retirar los vasos del hot block y dejar enfriar sobre la plataforma de la campana de extracción a temperatura ambiente.
- En este estado de disolución, las muestras pueden reservarse hasta el día siguiente, debido a que sus características químicas no son alteradas por efecto del ambiente.

4.1.1.4. Acondicionamiento de la muestra

Empleando una bureta analógica, agregar gota a gota hidróxido de amonio hasta total precipitación del hierro (precipitado de hidróxido férrico - café pardo), lo cual se confirma con una leve coloración azul en la solución (primer cambio de coloración), debido a la formación del complejo amoniacal de cobre.


La coloración azul en la solución no debe ser muy intensa, evitar agregar el Hidróxido de Amonio en exceso a fin de no afectar la detección del punto final en la etapa de valoración de la muestra, el exceso de amoniaco genera resultados altos (sesgo positivo).

Adicionar aproximadamente 8mL de Ácido Acético Glacial para disolución del hidróxido férrico, la solución toma una coloración café pardo.

Agregar de 8mL de solución de Bifluoruro de Amonio al 25% para la formación del complejo de hierro (incoloro), la solución pierde la coloración café pardo y se observa una coloración celeste cuya intensidad es proporcional a la cantidad de cobre presente en la muestra.

4.1.1.5. Titulación de la muestra

4.1.1.5.1. Ingreso al Software Omnis

- a. Encender la computadora y los módulos de titulación y el brazo del equipo Omnis Sample Robot del interruptor de encendido/apagado  del OMNIS Sample Robot, esperar a que todas las luces de los componentes (buretas, bombas peristálticas, electrodo) se tornen de un color verde.
- b. Ingresar al software OMNIS haciendo doble clic en el icono del Omnis Sample ubicado en el escritorio.
- c. Una vez abierto, el software comenzará a reconocer todos los componentes conectados, por seguridad se recomienda reiniciar el brazo y torre de titulación.
- d. Seleccionar el icono “Configuración” y verificar en la ventana “dispositivos”, el estado “ok” de los procesadores de muestras conectados. Caso contrario, verificar y liberar cualquier tensión existente en las mangueras y/o cables de conexión a los dosificadores.

- e. Si se agregaron nuevas soluciones se debe cebar las buretas.
- f. Verificar el potencial del electrodo con una solución redox de 250 mV.
- g. Crear una hoja de trabajo con el método correspondiente al análisis, programar un lavado del electrodo cada 6 muestras con solución de tiosulfato al 5%.
- h. Proceder a titular las muestras ubicadas en la gradilla.
- i. Para visualizar los resultados de los análisis realizados posicionarse sobre una muestra analizada, para visualizar el detalle de los resultados del análisis.

4.1.2. Evaluación de parámetros del titulador potenciométrico

Para la primera parte de esta investigación se proponen las siguientes pruebas:

- Determinar la velocidad de dosificación del tiosulfato de sodio en el equipo Omni simple Robot óptima / lenta.
- Determinar el efecto del uso de la solución de urea en el proceso de digestión del cobre electrolítico (con urea y sin urea).
- Evaluar influencia de área de contacto en la digestión de la muestra empleando vasos de teflón 120ml y matraces de vidrio 250 ml.
- Evaluar la cantidad de bifluoruro de amonio a utilizar y su efecto en el pH en la etapa de acondicionamiento de la muestra.
- Evaluar el efecto del bifluoruro de amonio en la etapa de acondicionamiento del electrolito (Con/sin).
- Evaluar el efecto del uso de la solución de tiocianato de amonio en la valoración (Con/sin).
- Determinar la cantidad óptima de ácido acético para fijar un rango de pH final entre 4.2 a 4.4, a fin de evitar medir el pH en cada muestra.
- Evaluar el efecto del volumen inicial de tiosulfato de sodio en la titulación potenciométrica (15mL y 20mL) con la finalidad de optimizar el tiempo que se emplea en el proceso de titulación de la muestra (de 4min bajar a 3 min por muestra).
- Determinar la cantidad optima de yoduro de potasio en la etapa de valoración.

4.1.3. Desarrollo de pruebas de Validación

4.1.3.1. Prueba A:

Se procesan 10 electrolitos, 10 MRI y 10MRC empleando tubos de teflón de 120ml y matraces de 250ml de acuerdo al método establecido, con la finalidad de evaluar la influencia del área de contacto en la digestión de la muestra, luego, se evalúan los resultados y se discrimina la prueba que no cumpla con los criterios:

- Estandarización del tiosulfato de sodio ($\text{Max} - \text{Min} \leq 0.001$)
- Desviación estándar ($\% \text{RSDCAL} \leq 0.05$)
- Parámetro estadístico p-value > 0.05

Tabla 10

Prueba A Influencia del área de contacto

Electrolito de cobre	Digestión en Tubos de teflón 120 ml			Digestión en Matraces de 250 ml		
	Gasto de tiosulfato (ml)	Peso de muestra (gr)	Factor	Gasto de tiosulfato (ml)	Peso de muestra (gr)	Factor
Muestra N° 1	20.55	0.1027	0.4998	20.49	0.1033	0.5028
Muestra N° 2	22.85	0.1142	0.4998	22.76	0.1135	0.4998
Muestra N° 3	22.29	0.1113	0.4993	22.26	0.1119	0.5027
Muestra N° 4	20.90	0.1044	0.4995	20.75	0.1040	0.5012
Muestra N° 5	24.01	0.1200	0.4998	23.85	0.1188	0.4991
Muestra N° 6	21.32	0.1065	0.4995	21.02	0.1050	0.4996
Muestra N° 7	22.88	0.1143	0.4996	22.80	0.1145	0.5023
Muestra N° 8	22.81	0.1139	0.4993	22.79	0.1141	0.5008
Muestra N° 9	20.87	0.1042	0.4993	20.85	0.1045	0.5013
Muestra N° 10	21.37	0.1068	0.4998	21.36	0.1075	0.5024
Promedio	0.4996			0.5012		
Diferencia (Max –Min)	0.0005			0.0037		
%RSDCAL	0.04			0.26		
p - value	0.004					

Los valores en rojo están fuera del criterio de aceptación.

Resultado: Los resultados obtenidos en la Tabla 10 muestran que existen diferencias significativas ($p\text{-value} < 0.05$) entre la digestión del electrolito en vasos de 120 y matraces 250 ml, sin embargo, solo se aceptan la digestión en vaso de 120ml por la diferencia entre máx. - min. Y la desviación estándar que están dentro del criterio de aceptación.

Tabla 11*Prueba A Influencia del área de contacto - MRI*

		Digestión en tubos de teflón 120 ml	Digestión en matraz de 250 ml
Nombre de muestra	Número de muestra	Ley (%)	Ley (%)
MRI IN-C298-49 (VV = 25.81)	Muestra N° 1	25.83	25.71
	Muestra N° 2	25.80	25.78
	Muestra N° 3	25.80	25.70
	Muestra N° 4	25.82	25.79
	Muestra N° 5	25.81	25.71
	Muestra N° 6	25.81	25.78
	Muestra N° 7	25.83	25.80
	Muestra N° 8	25.82	25.79
	Muestra N° 9	25.82	25.77
	Muestra N° 10	25.83	25.80
Promedio		25.82	25.76
%RSD_{CAL}		0.04	0.15
p - value		0.002	

Los resultados obtenidos en la Tabla 11 para MRI muestran que existen diferencias significativas entre ambos métodos de digestión. Al usar matraces de 250 ml y al trasvasar la muestra a los vasos de 120 ml para poder ser titulados por el Robot se pueden producir errores por derrame o mal trasvase por parte de los analistas.

Tabla 12*Prueba A Influencia del área de contacto - MRC*

Nombre de muestra	Número de muestra	Digestión en tubos de teflón 120 ml	Digestión en matraz de 250 ml
		Ley (%)	Ley (%)
MRC CCu-1e (VV = 23.07)	Muestra N° 1	23.07	23.08
	Muestra N° 2	23.08	22.99
	Muestra N° 3	23.07	22.94
	Muestra N° 4	23.07	23.00
	Muestra N° 5	23.07	22.70
	Muestra N° 6	23.07	22.95
	Muestra N° 7	23.07	23.00
	Muestra N° 8	23.08	22.85
	Muestra N° 9	23.07	22.87
	Muestra N° 10	23.08	22.96
Promedio		23.07	22.93
%RSD_{CAL}		0.02	0.44
p - value		0.002	

Los resultados obtenidos en la Tabla 12 para MRC muestran que existen diferencias significativas entre ambos métodos de digestión. Al usar matraces de 250 ml y al trasvasar la muestra a los vasos de 120 ml para poder ser titulados por el Robot se pueden producir errores por derrame o mal trasvase por parte de los analistas.

4.1.3.2. Prueba B:

Se procesan 10 electrolitos empleando urea y 10 electrolitos sin urea, el propósito es definir el uso de la urea para la estandarización de la solución del Tiosulfato de Sodio, se evalúan los resultados y se discrimina la prueba que no cumpla con los criterios:

- Estandarización del tiosulfato de sodio ($\text{Max} - \text{Min} \leq 0.001$)
- Desviación estándar ($\% \text{RSD}_{\text{CAL}} \leq 0.05$)
- Parámetro estadístico $p\text{-value} > 0.05$

Tabla 13

Prueba B uso de la urea para la estandarización del Tiosulfato de Sodio

Electrolito de cobre	Con urea			Sin urea		
	Gasto de tiosulfato (ml)	Peso de muestra (gr)	Factor	Gasto de tiosulfato (ml)	Peso de muestra (gr)	Factor
Muestra N° 1	20.50	0.1024	0.4995	22.65	0.1129	0.4985
Muestra N° 2	22.31	0.1115	0.4998	22.82	0.1133	0.4965
Muestra N° 3	22.60	0.1129	0.4996	23.02	0.1155	0.5017
Muestra N° 4	23.00	0.1150	0.5000	23.58	0.1179	0.5000
Muestra N° 5	23.31	0.1165	0.4998	24.00	0.1193	0.4971
Muestra N° 6	24.02	0.1200	0.4996	23.69	0.1179	0.4977
Muestra N° 7	21.31	0.1065	0.4998	22.52	0.1125	0.4996
Muestra N° 8	23.97	0.1198	0.4998	22.83	0.1139	0.4989
Muestra N° 9	22.69	0.1134	0.4998	23.90	0.1187	0.4967
Muestra N° 10	20.49	0.1024	0.4998	22.78	0.1130	0.4960
Media	0.4997			0.4983		
Diferencia (Max –Min)	0.0005			0.0057		
%RSD _{CAL}	0.03			0.35		
p - value	0.032					

Resultado: Tal cual se muestra en la Tabla 13, los resultados obtenidos para la digestión del electrolito de cobre con urea cumplen con los criterios de aceptación establecidos tanto en estandarización como

en precisión. La urea es un reactivo determinante en el método, elimina los residuos de nitrito y nitratos provenientes del ácido nítrico que son interferentes en la valoración, necesariamente se debe utilizar ya que la dispersión es muy alta. Si hacemos el análisis con t de dos muestras el p value < 0.05 esto nos indica que hay diferencia significativa para el método con el uso de urea y sin urea.

4.1.3.3. Prueba C:

Se procesan 5 electrolitos empleando 6mL, 8mL y 10mL. de ácido acético en la etapa de acondicionamiento. De la misma manera se digestan 5 MRI y 5 MRC, y se acondicionan con las mismas proporciones de ácido acético. La finalidad de esta prueba es determinar la cantidad óptima de ácido acético para fijar un rango de pH final entre 4.2 a 4.4 y así evitar medir el pH en cada muestra. Se evalúan los resultados y se discrimina la prueba que no cumpla con los criterios:

- Estandarización del tiosulfato de sodio (Rango ≤ 0.001)
- Control de precisión -Repetibilidad (Rango $\leq 0.05\%$)
- Exactitud ($|\bar{x} - y| \leq 2\sigma$)

Tabla 14

Prueba C Cantidad óptima de Ácido Acético

Número de electrolito	Vol. de Ác. Acético (ml)	Vol. de biftuoruro al 25% (ml)	Gasto de tiosulfato (ml)	Peso de muestra (gr)	Factor (%)			
N° 1	6	8	22.96	0.1150	0.5009			
N° 2	6	8	22.76	0.1145	0.5031			
N° 3	6	8	22.93	0.1150	0.5016			
N° 4	6	8	22.85	0.1149	0.5028	Promedio	%RSD	Max-Min
N° 5	6	8	23.08	0.1155	0.5004	0.5018	0.21	0.003
N° 6	8	8	23.38	0.1169	0.5000			
N° 7	8	8	23.22	0.1161	0.5000			
N° 8	8	8	22.99	0.1149	0.4998			
N° 9	8	8	23.16	0.1158	0.5000	Promedio	%RSD	Max-Min
N° 10	8	8	23.00	0.1150	0.5000	0.5000	0.02	0.0002
N° 11	10	8	23.96	0.1198	0.5001			
N° 12	10	8	23.71	0.1185	0.4999			
N° 13	10	8	23.84	0.1192	0.5000			
N° 14	10	8	23.86	0.1193	0.5000	Promedio	%RSD	Max-Min
N° 15	10	8	23.76	0.1188	0.5001	0.5000	0.02	0.0002

Tabla 15

Prueba C Cantidad óptima de Ácido Acético - MRI

Número de muestra	Volumen de Ác. Acético (ml)	Volumen de biftuoruro al 25% (ml)	Gasto de tiosulfato (ml)	Peso de muestra (gr)	Ley (%)					
MRI 1	6	8	25.70	0.5	25.68					
MRI 2	6	8	25.71	0.5	25.69					
MRI 3	6	8	25.67	0.5	25.65					
MRI 4	6	8	25.67	0.5	25.65	Promedio	%RSD	$ \bar{x} - Y \leq 2\sigma$		
MRI 5	6	8	25.65	0.5	25.63	25.66	0.09	0.145	≤	0.11
MRI 6	8	8	25.83	0.5	25.81					
MRI 7	8	8	25.82	0.5	25.80					
MRI 8	8	8	25.83	0.5	25.81					
MRI 9	8	8	25.83	0.5	24.81	Promedio	%RSD	$ \bar{x} - Y \leq 2\sigma$		
MRI 10	8	8	25.82	0.5	25.80	25.81	0.02	0.0005	≤	0.11
MRI 11	10	8	25.82	0.5	25.80					
MRI 12	10	8	25.82	0.5	25.80					
MRI 13	10	8	25.81	0.5	25.79					
MRI 14	10	8	25.81	0.5	25.79	Promedio	%RSD	$ \bar{x} - Y \leq 2\sigma$		
MRI 15	10	8	25.81	0.5	25.79	25.80	0.02	0.011	≤	0.11

Tabla 16

Prueba C Cantidad óptima de Ácido Acético – MRC

Número de muestra	Volumen de Ác. Acético (ml)	Volumen de bifluoruro al 25% (ml)	Gasto de tiosulfato (ml)	Peso de muestra (gr)	Ley (%)					
MRC 1	6	8	23.04	0.5	23.03					
MRC 2	6	8	22.94	0.5	22.93					
MRC 3	6	8	22.80	0.5	22.79					
MRC 4	6	8	23.03	0.5	23.02	Promedio	%RSD	$ \bar{x} - Y \leq 2\sigma$		
MRC 5	6	8	22.98	0.5	22.97	22.94	0.38	0.126	≤	0.117
MRC 6	8	8	23.07	0.5	23.06					
MRC 7	8	8	23.08	0.5	23.07					
MRC 8	8	8	23.09	0.5	23.08					
MRC 9	8	8	23.08	0.5	23.07	Promedio	%RSD	$ \bar{x} - Y \leq 2\sigma$		
MRC 10	8	8	23.08	0.5	23.07	23.07	0.03	0.004	≤	0.117
MRC 11	10	8	23.05	0.5	23.04					
MRC 12	10	8	23.05	0.5	23.04					
MRC 13	10	8	23.04	0.5	23.03					
MRC 14	10	8	23.05	0.5	23.04	Promedio	%RSD	$ \bar{x} - Y \leq 2\sigma$		
MRC 15	10	8	23.03	0.5	23.02	23.03	0.03	0.04	≤	0.117

Resultado: Tal cual se muestra en la tabla N°14, los resultados obtenidos para el acondicionamiento del electrolito de cobre con 6mL. de ácido acético no cumplen los criterios de estandarización y precisión, a diferencia de los volúmenes de 8 y 10mL.

Asimismo, los resultados obtenidos en la tabla N°15 y 16, muestran mejor precisión y exactitud empleando 8mL de ácido acético. Por lo tanto, se establece que la cantidad optima de ácido acético es de 8mL (pH de 4.3). El ácido acético solubiliza el fierro y ayuda a tamponear el pH alrededor de 4.3.

4.1.3.4. Prueba D:

Se procesan 15 electrolitos y 15 MRC variando la dosificación del bifluoruro de amonio (6 ml, 8 ml y 10ml) en la etapa de acondicionamiento, se mide el pH luego de la adición de los reactivos (Hidróxido de amonio, ácido acético, bifluoruro de amonio), el propósito es evaluar la cantidad de bifluoruro de amonio a utilizar y su efecto en el pH en la etapa de acondicionamiento de la muestra. Luego, se evalúan los resultados y se discrimina la prueba que no cumpla con los criterios:

- Correlación entre el pH obtenido después de la dosificación de cada reactivo y los resultados finales.
- Estandarización del tiosulfato de sodio (Rango ≤ 0.0009)
- Control de precisión -Repetibilidad (Rango $\leq 0.05\%$)
- Exactitud ($|\bar{x} - y| \leq 2\sigma$)

Tabla 17

Prueba D Cantidad de Bifluoruro de Amonio al 25%

Núm. de electrolito	Vol. de bifluoruro al	Vol. de ácido acético (ml)	pH			Gasto de tiosulfato (ml)	Peso de muestra (gr)	Factor			
			Después de NH ₄ OH	Después de ácido acético	Después de bifluoruro						
N°1	6	10	6.63	2.63	4.22	22.80	0.1140	0.5000			
N°2	6	10	6.79	2.55	4.26	22.79	0.1141	0.5008			
N°3	6	10	6.65	2.56	4.22	22.790	0.1141	0.5007			
N°4	6	10	6.73	2.68	4.24	22.78	0.1140	0.5004	Prom.	%RSD	Max-Min
N°5	6	10	6.62	2.65	4.21	22.82	0.1140	0.4997	0.5003	0.08	0.0011
N°6	8	10	6.65	2.61	4.28	22.83	0.1140	0.4995			
N°7	8	10	6.68	2.57	4.29	22.82	0.1141	0.5000			
N°8	8	10	6.67	2.50	4.30	22.83	0.1142	0.5002			
N°9	8	10	6.80	2.60	4.30	22.82	0.1140	0.4997	Prom.	%RSD	Max-Min
N°10	8	10	6.70	2.56	4.29	22.83	0.1141	0.4998	0.4998	0.05	0.0008
N°11	10	10	7.00	2.64	4.61	22.85	0.1141	0.4993			
N°12	10	10	7.13	2.68	4.63	22.79	0.1141	0.5007			
N°13	10	10	7.15	2.67	4.65	22.80	0.1141	0.5004			
N°14	10	10	7.17	2.65	4.65	22.79	0.1142	0.5011	Prom.	%RSD	Max-Min
N°15	10	10	7.15	2.64	4.63	22.83	0.1142	0.5002	0.5004	0.12	0.0018

Tabla 18

Prueba D Cantidad de Bifluoruro de Amonio al 25% - MRC

Núm. de muestra	Vol. de bifluoruro al 25%	Vol. de ácido acético (ml)	pH			Gasto de tiosulfato (ml)	Peso de muestra (gr)	LEY (%)					
			Después de NH ₄ OH	Después de Ác. acético	Después de bifluoruro								
MRC 1	6	10	7.39	2.89	4.25	23.34	0.5000	23.35					
MRC 2	6	10	7.5	2.87	4.26	23.90	0.5000	23.91					
MRC 3	6	10	7.45	2.85	4.28	23.90	0.5000	23.91					
MRC 4	6	10	7.57	2.83	4.24	23.83	0.5000	23.84	Prom.	%RSD	$ \bar{x} - Y \leq 2\sigma$		
MRC 5	6	10	7.4	2.86	4.27	23.79	0.5000	23.80	23.76	0.89	0.223	≤	0.211
MRC 6	8	10	7.39	2.67	4.30	23.96	0.5000	23.97					
MRC 7	8	10	7.35	2.69	4.33	23.95	0.5000	23.96					
MRC 8	8	10	7.4	2.64	4.32	23.97	0.5000	23.98					
MRC 9	8	10	7.42	2.66	4.31	23.94	0.5000	23.95	Prom.	%RSD	$ \bar{x} - Y \leq 2\sigma$		
MRC 10	8	10	7.44	2.65	4.29	23.95	0.5000	23.95	23.96	0.04	0.022	≤	0.211
MRC 11	10	10	7.46	2.54	4.65	23.93	0.5000	23.94					
MRC 12	10	10	7.36	2.56	4.64	23.52	0.5000	23.52					
MRC 13	10	10	7.58	2.56	4.66	23.88	0.5000	23.89					
MRC 14	10	10	7.65	2.59	4.65	23.91	0.5000	23.92	Prom.	%RSD	$ \bar{x} - Y \leq 2\sigma$		
MRC 15	10	10	7.5	2.57	4.63	23.70	0.5000	23.71	23.80	0.67	0.224	≤	0.211

Resultado: Los resultados obtenidos en la Tabla N° 17 muestran que la prueba con 6 y 8 ml de bifluoruro de amonio se encuentran dentro de los criterios de aceptación establecidos. Para confirmar los resultados en la Tabla N° 18 se vuelve a realizar la prueba bajo las mismas condiciones empleando ahora MRC – 1d se obtiene mejor respuesta en la adición de 8 ml de bifluoruro de amonio. Se define como prueba optima la dosificación de 8 ml de la solución de bifluoruro de amonio al 25%.

Para determinar la exactitud se utiliza la siguiente formula ($|\bar{x} - y| \leq 2\sigma$) donde:

\bar{x} es el valor verdadero del MRC

y : es el promedio de la ley % del MRC

2σ : es la desviación estandar del MRC

Concentración de Cu MRC 1d:

Desviación inter laboratorio = 0.039

Desviación entre laboratorios = 0.098

$$\text{desviación estandar} = \sqrt{\text{desv. inter}^2 + \text{desv. entre}^2}$$

$$\text{desviación estandar} = \sqrt{0.039^2 + 0.098^2}$$

$$\text{desviación estandar} = 0.10547$$

4.1.3.5. Prueba E:

Se procesan 5 electrolitos y 5 MRC empleando 6mL, 8mL y 10mL de la solución de yoduro de potasio al 30% en la etapa de valoración, se busca determinar la cantidad optima de IK, luego, se evalúan los resultados y se discrimina la prueba que no cumpla con los criterios:

- Estandarización del tiosulfato de sodio (Rango ≤ 0.0009)
- Control de precisión -Repetibilidad (Rango $\leq 0.05\%$)
- Exactitud ($|\bar{x} - y| \leq 2\sigma$)

Tabla 19

Prueba E Cantidad optima de Ioduro de Potasio

Vol. de IK al 30% (ml)	Nombre de muestra	Gasto de tiosulfato (ml)	Peso de muestra (gr)	Factor			
6	Electrolito	23.95	0.1200	0.5011			
6	Electrolito	23.68	0.1187	0.5013			
6	Electrolito	24.04	0.1200	0.4992			
6	Electrolito	24.00	0.1200	0.5000	Promedio	%RSD	Max-Min
6	Electrolito	23.91	0.1200	0.5019	0.5007	0.19	0.003
8	Electrolito	23.99	0.1200	0.5002			
8	Electrolito	21.65	0.1083	0.5002			
8	Electrolito	22.45	0.1126	0.5016			
8	Electrolito	24.00	0.1200	0.5000	Promedio	%RSD	Max-Min
8	Electrolito	21.26	0.1063	0.5001	0.5004	0.11	0.002
10	Electrolito	23.35	0.1168	0.5002			
10	Electrolito	23.90	0.1195	0.5000			
10	Electrolito	23.17	0.1159	0.5002			
10	Electrolito	24.00	0.1200	0.5000	Promedio	%RSD	Max-Min
10	Electrolito	22.29	0.1116	0.5007	0.5002	0.05	0.0007

Tabla 20*Prueba E Cantidad optima de Ioduro de Potasio - MRC*

Vol. de IK al 30% (ml)	Nombre muestra	Gasto de tiosulfato (ml)	Peso de muestra (gr)	Ley (%)					
6	MRC	23.91	0.5	23.90					
6	MRC	23.85	0.5	23.58					
6	MRC	23.86	0.5	23.62					
6	MRC	23.96	0.5	23.96	Promedio	%RSD	$ \bar{x} - Y \leq 2\sigma$		
6	MRC	23.93	0.5	23.73	23.76	0.63	0.227	≤	0.211
8	MRC	23.80	0.5	23.80					
8	MRC	23.69	0.5	23.69					
8	MRC	23.81	0.5	23.81					
8	MRC	23.70	0.5	23.70	Promedio	%RSD	$ \bar{x} - Y \leq 2\sigma$		
8	MRC	23.81	0.5	23.81	23.76	0.23	0.223	≤	0.211
10	MRC	23.96	0.5	23.96					
10	MRC	23.97	0.5	23.97					
10	MRC	23.95	0.5	23.95					
10	MRC	23.98	0.5	23.98	Promedio	%RSD	$ \bar{x} - Y \leq 2\sigma$		
10	MRC	23.98	0.5	23.98	23.97	0.05	0.019	≤	0.211

Resultado: Los resultados obtenidos en la Tabla N° 19 muestran que la prueba con 10 ml de Yoduro de Potasio se encuentra dentro de los criterios de aceptación establecidos. Para confirmar los resultados en la Tabla N° 20 se vuelve a realizar la prueba bajo las mismas condiciones empleando MRC – 1d se obtiene nuevamente que con 10 ml de Yoduro de Potasio se encuentra dentro de los criterios de aceptación. Se define como prueba optima la dosificación de 10 ml de la solución de Yoduro de Potasio al 30%.

4.1.3.6. Prueba F:

Se procesan 5 electrolitos, 5 MRI y 5 MRC con y sin tiocianato de amonio, se fija el pH final a 4.3 (pH teórico) regulando con solución de bifluoruro de amonio, con la finalidad de evaluar si es necesario utilizar la solución de tiocianato de amonio en la etapa de valoración, luego, se evalúan los resultados y se discrimina la prueba que no cumpla con los criterios:

- Estandarización del tiosulfato de sodio (Rango ≤ 0.001)
- Control de precisión -Repetibilidad (Rango $\leq 0.05\%$)

Tabla 21

Prueba F Uso de Tiocianato de Amonio

Sin o con tiocianato	Número de muestra	Volumen de bifluoruro (ml)	pH después de Ac. Acético	pH después de bifluoruro	Gasto tiosulfato (ml)	Peso de muestra (gr)	Ley (%)			
Sin	Electrolito 1	8	2.65	4.39	21.98	0.1100	0.5005			
Sin	Electrolito 2	8	2.93	4.32	21.98	0.1100	0.5005			
Sin	Electrolito 3	8	3.10	4.35	21.99	0.1100	0.5002			
Sin	Electrolito 4	8	3.01	4.35	21.99	0.1100	0.5002	Promedio	%RSD	Max-Min
Sin	Electrolito 5	8	2.96	4.32	21.99	0.1100	0.5002	0.5003	0.02	0.0002
Con	Electrolito 6	8	3.01	4.34	21.99	0.1100	0.5003			
Con	Electrolito 7	8	2.95	4.34	21.99	0.1100	0.5002			
Con	Electrolito 8	8	2.97	4.34	21.98	0.1100	0.5005			
Con	Electrolito 9	8	3.02	4.35	21.98	0.1100	0.5005	Promedio	%RSD	Max-Min
Con	Electrolito 10	8	2.93	4.35	21.97	0.1100	0.5008	0.5006	0.03	0.0003

Tabla 22

Prueba F Sin el uso de Tiocianato de Amonio MRI - MRC

Sin tiocianato	Numero de muestra	Vol. de biftuoruro (ml)	pH después de Ac. Acético	pH después de biftuoruro	Gasto de tiosulfato (ml)	Peso de muestra (gr)	Ley (%)				
Sin	MRI 1	8	3.13	4.30	25.82	0.5000	25.79				
Sin	MRI 2	8	2.90	4.25	25.83	0.5000	25.80				
Sin	MRI 3	8	2.53	4.23	25.82	0.5000	25.79				
Sin	MRI 4	8	2.58	4.28	25.83	0.5000	25.80	Promedio	%RSD	$ \bar{x} - Y \leq 2\sigma$	
Sin	MRI 5	8	2.63	4.26	23.84	0.5000	25.81	25.80	0.03	0.01	≤ 0.11
Sin	MRC 1	8	2.67	4.25	24.00	0.5000	23.98				
Sin	MRC 2	8	2.73	4.26	23.98	0.5000	23.96				
Sin	MRC 3	8	2.81	4.24	23.97	0.5000	23.95				
Sin	MRC 4	8	2.81	4.30	23.99	0.5000	23.97	Promedio	%RSD	$ \bar{x} - Y \leq 2\sigma$	
Sin	MRC 5	8	2.69	4.27	23.98	0.5000	23.96	23.96	0.04	0.02	≤ 0.211

Tabla 23*Prueba F Con el uso de Tiocianato de Amonio MRI - MRC*

Sin tiocianato	Numero de muestra	Vol. de biftuoruro (ml)	pH después de Ac. Acético	pH después de biftuoruro	Gasto de tiosulfato (ml)	Peso de muestra (gr)	Ley (%)					
Con	MRI 1	8	2.54	4.25	25.77	0.5000	25.74					
Con	MRI 2	8	2.77	4.26	25.78	0.5000	25.75					
Con	MRI 3	8	2.66	4.30	25.80	0.5000	25.77					
Con	MRI 4	8	2.69	4.29	25.78	0.5000	25.75	Promedio	%RSD	$ \bar{x} - Y \leq 2\sigma$		
Con	MRI 5	8	2.57	4.25	25.79	0.5000	25.76	25.76	0.04	0.05	≤	0.11
Con	MRC 1	8	2.58	4.25	23.98	0.5000	23.96					
Con	MRC 2	8	2.74	4.38	23.99	0.5000	23.97					
Con	MRC 3	8	2.68	4.30	23.99	0.5000	23.97					
Con	MRC 4	8	2.77	4.25	23.98	0.5000	23.96	Promedio	%RSD	$ \bar{x} - Y \leq 2\sigma$		
Con	MRC 5	8	2.85	4.25	23.98	0.5000	23.96	23.96	0.02	0.02	≤	0.211

Resultado: En el Tabla N° 21 se obtiene que utilizando y no el Tiocianato de amonio se obtienen los mismos resultados y no existe diferencia significativa.

Se concluye que este método potenciométrico no sufre variación al añadir el tiocianato de amonio.

Por lo tanto, se retira de la titulación.

4.1.3.7. Prueba G:

Se procesan 5 electrolitos de acuerdo al método establecido y se titulan con diferentes velocidades de dosificación 10, 25 y 50 ml/min con la finalidad de definir la velocidad de dosificación adecuada del Tiosulfato de Sodio. Se evalúan los resultados y se discrimina la prueba que no cumpla con los criterios:

- Estandarización del tiosulfato de sodio (Rango ≤ 0.001)
- Control de precisión -Repetibilidad (Rango $\leq 0.05\%$)

Tabla 24

Prueba G Definir velocidad de dosificación del Tiosulfato de Sodio

Electrolito de cobre	Velocidad de dosificación 10 ml x min			Velocidad de dosificación 30 ml x min			Velocidad de dosificación 50 ml x min		
	Peso (gr)	Volumen (ml)	Factor	Peso (gr)	Volumen (ml)	Factor	Peso (gr)	Volumen (ml)	Factor
Muestra N° 1	0.1199	24.000	0.4996	0.1165	23.33	0.4994	0.1180	23.55	0.5011
Muestra N° 2	0.1197	23.950	0.4998	0.1200	23.99	0.5002	0.1189	23.75	0.5006
Muestra N° 3	0.1118	22.350	0.5002	0.1142	22.85	0.4998	0.1150	22.89	0.5024
Muestra N° 4	0.1163	23.275	0.4997	0.1175	23.51	0.4998	0.1170	23.26	0.5030
Muestra N° 5	0.1191	23.830	0.4998	0.1146	22.91	0.5002	0.1150	22.97	0.5007
Media	0.4998			0.4999			0.5016		
(Máx-Mín)	0.0006			0.0009			0.0024		
%RSD_{CAL}	0.04			0.06			0.19		

Tabla 25
Prueba G Velocidad de dosificación del Tiosulfato de Sodio

Electrolito de cobre	Velocidad de dosificación 20 ml x min		
	Peso (gr)	Volumen (ml)	Factor
Muestra N° 1	0.1195	23.91	0.4998
Muestra N° 2	0.1197	23.95	0.4998
Muestra N° 3	0.1188	23.76	0.5000
Muestra N° 4	0.1189	23.78	0.5000
Muestra N° 5	0.1191	23.83	0.4998
Media	0.4999		
Diferencia (Máx-Mín)	0.0002		
%RSD_{CAL}	0.02		

Resultado: En la Tabla N° 24 se obtiene la velocidad optima a 10 ml por min aceptándose todos los criterios sin embargo con velocidad superior a 30 ml por min aumenta la desviación estándar.

En la tabla N° 25 para determinar la velocidad optima de dosificación del tiosulfato de amonio se realiza otra prueba con una velocidad de 20 ml por min cumpliendo todos los criterios de aceptación en menor tiempo para poder completar todas las reacciones en el proceso de titulación.

4.1.3.8. Prueba H:

Se varían la dosificación inicial del tiosulfato de sodio $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de 10mL (establecido en el método) a 15mL y 20mL con la finalidad de optimizar el tiempo que se utiliza en el proceso de titulación de la muestra (de 4min bajar a 3 min por muestra). Para realizar esta prueba se analizaron 3 electrolitos, 3 MRI, 3MRC. Las muestras se acondicionan con 10mL de ácido acético y 8mL de bifluoruro de amonio al 25%. Se evalúan los resultados y se discrimina la prueba que no cumpla con los criterios:

- Estandarización del tiosulfato de sodio ($\text{Rango} \leq 0.001$)
- Control de precisión -Repetibilidad ($\text{Rango} \leq 0.05\%$)
- Exactitud ($|\bar{x} - y| \leq 2\sigma$)

Tabla 26

Prueba H Dosificación inicial del Tiosulfato de Sodio

Volumen inicial de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Nombre de muestra	Peso de muestra (gr)	Gasto de tiosulfato (ml)	Factor			
Con 20 ml	electrolito	0.1185	23.655	0.5010			
Con 20 ml	electrolito	0.1190	23.765	0.5007	Promedio	%RSD	Max-Min
Con 20 ml	electrolito	0.1191	23.875	0.4988	0.5002	0.19	0.002
Con 15 ml	electrolito	0.1200	23.95	0.5010			
Con 15 ml	electrolito	0.1178	23.59	0.4994	Promedio	%RSD	Max-Min
Con 15 ml	electrolito	0.1185	23.62	0.5017	0.5007	0.20	0.002
Con 10 ml	electrolito	0.1183	23.64	0.5004			
Con 10 ml	electrolito	0.1200	23.99	0.5002	Promedio	%RSD	Max-Min
Con 10 ml	electrolito	0.1197	23.95	0.4998	0.5001	0.05	0.001

Tabla 27

Prueba H Dosificación inicial del Tiosulfato de Sodio - MRI

Volumen inicial de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Nombre de muestra	Peso de muestra (gr)	Gasto de tiosulfato (ml)	Ley (%)					
Con 20 ml	MRI	0.5	25.06	25.15					
Con 20 ml	MRI	0.5	25.10	25.20	Promedio	%RSD	$ \bar{x} - Y \leq 2\sigma$		
Con 20 ml	MRI	0.5	25.98	26.08	25.47	1.68	0.335	≤	0.11
Con 15 ml	MRI	0.5	25.50	25.60					
Con 15 ml	MRI	0.5	25.62	25.72	Promedio	%RSD	$ \bar{x} - Y \leq 2\sigma$		
Con 15 ml	MRI	0.5	25.58	25.68	25.66	0.20	0.146	≤	0.11
Con 10 ml	MRI	0.5	25.70	25.80					
Con 10 ml	MRI	0.5	25.70	25.79	Promedio	%RSD	$ \bar{x} - Y \leq 2\sigma$		
Con 10 ml	MRI	0.5	25.68	25.78	25.79	0.03	0.021	≤	0.11

Tabla 28

Prueba H Dosificación inicial del Tiosulfato de Sodio - MRC

Volumen inicial de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Nombre de muestra	Peso de muestra (gr)	Gasto de tiosulfato (ml)	Ley (%)					
Con 20 ml	MRC	0.5	23.99	23.98					
Con 20 ml	MRC	0.5	23.88	23.87	Promedio	%RSD	$ \bar{x} - Y \leq 2\sigma$		
Con 20 ml	MRC	0.5	23.86	23.85	23.90	0.25	0.086	≤	0.078
Con 15 ml	MRC	0.5	23.92	23.91					
Con 15 ml	MRC	0.5	23.95	23.94	Promedio	%RSD	$ \bar{x} - Y \leq 2\sigma$		
Con 15 ml	MRC	0.5	23.87	23.86	23.90	0.13	0.085	≤	0.078
Con 10 ml	MRC	0.5	23.96	23.95					
Con 10 ml	MRC	0.5	23.95	23.94	Promedio	%RSD	$ \bar{x} - Y \leq 2\sigma$		
Con 10 ml	MRC	0.5	23.96	23.95	23.95	0.03	0.040	≤	0.078

Resultado: En la tabla N° 26, 27 y 28 se obtienen mejores resultados con 10 ml de dosificación inicial ya que la dosificación con 15 y 20 ml no cumplen los criterios de aceptación.

4.1.3.9. Prueba I:

Se comparan 100 muestras de despacho de concentrado de cobre por el método volumétrico vs. el método potenciométrico con la finalidad de determinar la desviación estándar entre ambos métodos para determinar si existen diferencias significativas entre ambos métodos.

Tabla 29

Prueba I Comparación de métodos volumétrico y potenciométrico - Calculo Factor

MUESTRA	PESO (gr)	GASTO TIOSULFATO ROBOT	FACTOR	PESO (gr)	GASTO TIOSULFATO BURETA	FACTOR
FACTOR 1	0.1112	22.22	0.5005	0.1123	22.45	0.5002
FACTOR 2	0.1123	22.45	0.5002	0.1116	22.28	0.5009
FACTOR 3	0.1116	22.33	0.4998	0.1150	22.97	0.5008
FACTOR 4	0.1115	22.29	0.5002	0.1135	22.70	0.5000
FACTOR 5	0.1091	21.81	0.5002	0.1127	22.55	0.4998
FACTOR PROMEDIO			0.5002			0.5003

Tabla 30

Prueba I Comparación de métodos volumétrico y potenciométrico

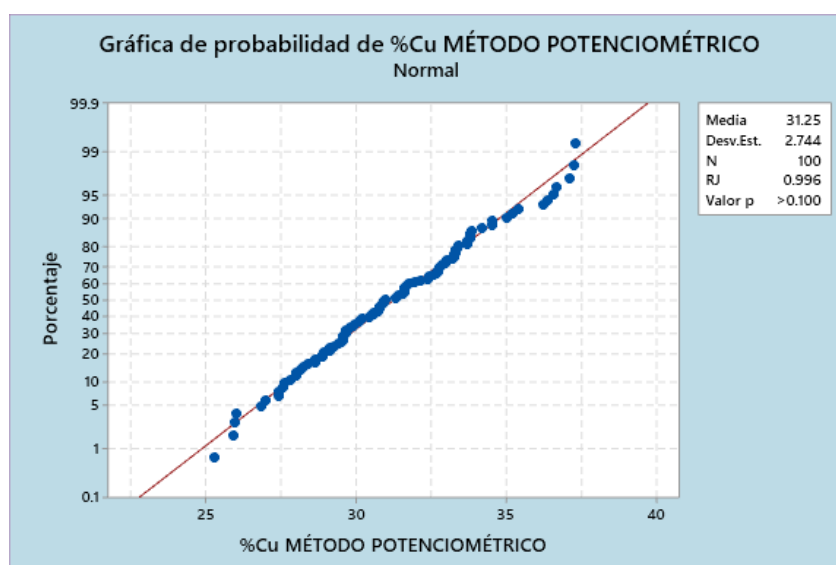
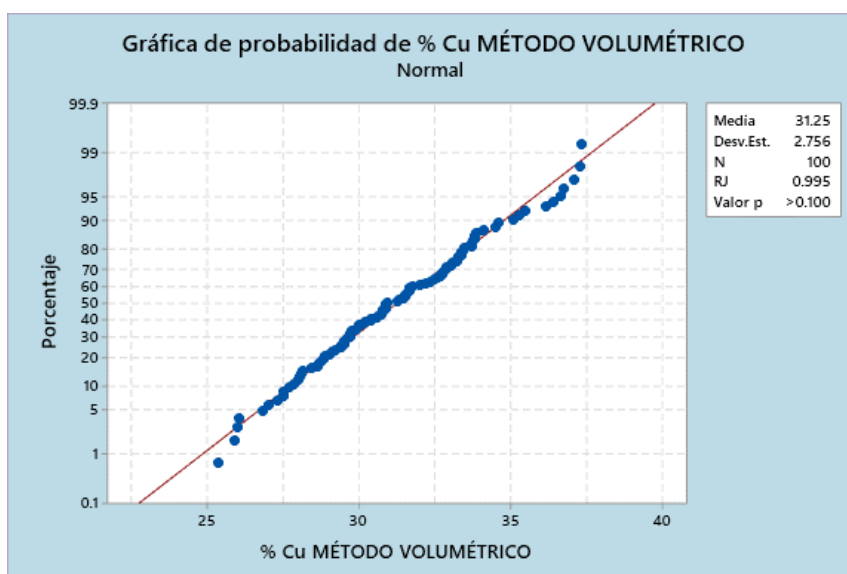
MUESTRA	PESO (gr)	GASTO TIOSULFATO ROBOT	FACTOR	GASTO TIOSULFATO BURETA	FACTOR	%Cu MÉTODO POTENCIOM.	% Cu MÉTODO VOLUM.
M001	0.5000	29.54	0.5002	29.50	0.5003	29.55	29.52
M002	0.5000	29.65	0.5002	29.70	0.5003	29.66	29.72
M003	0.5000	29.48	0.5002	29.42	0.5003	29.49	29.44
M004	0.5000	29.95	0.5002	29.92	0.5003	29.96	29.94
M005	0.5000	30.47	0.5002	30.40	0.5003	30.48	30.42
M006	0.5000	33.80	0.5002	33.81	0.5003	33.81	33.83
M007	0.5000	30.79	0.5002	30.78	0.5003	30.80	30.80
M008	0.5000	31.36	0.5002	31.28	0.5003	31.37	31.30
M009	0.5000	30.56	0.5002	30.63	0.5003	30.57	30.65
M010	0.5000	30.60	0.5002	30.55	0.5003	30.61	30.57

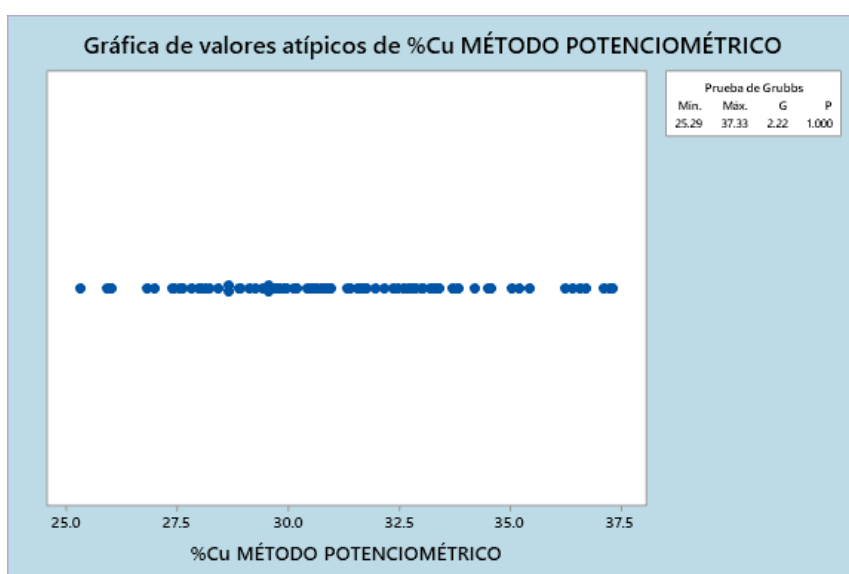
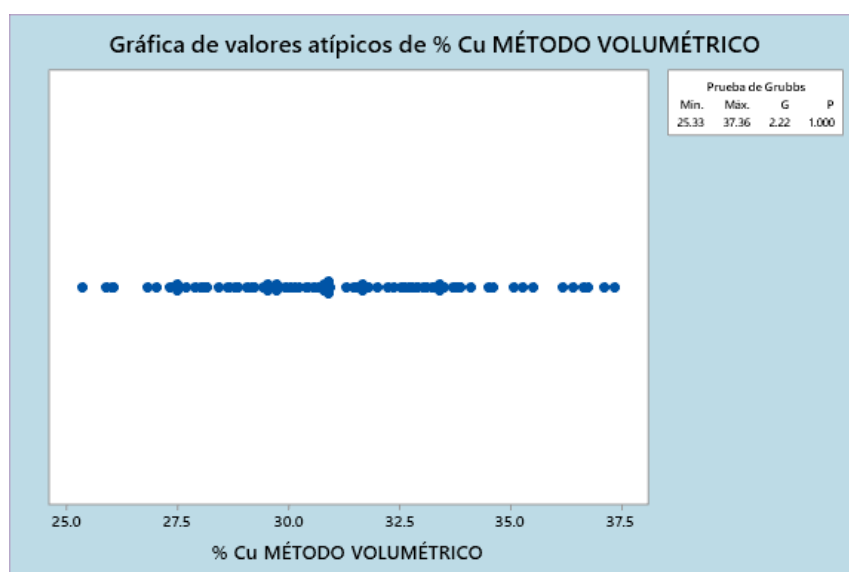
M011	0.5000	29.60	0.5002	29.61	0.5003	29.61	29.63
M012	0.5000	30.84	0.5002	30.90	0.5003	30.85	30.92
M013	0.5000	30.14	0.5002	30.11	0.5003	30.15	30.13
M014	0.5000	30.42	0.5002	30.38	0.5003	30.43	30.40
M015	0.5000	31.58	0.5002	31.49	0.5003	31.59	31.51
M016	0.5000	33.82	0.5002	33.85	0.5003	33.83	33.87
M017	0.5000	29.78	0.5002	29.76	0.5003	29.79	29.78
M018	0.5000	28.12	0.5002	28.09	0.5003	28.13	28.11
M019	0.5000	30.87	0.5002	30.89	0.5003	30.88	30.91
M020	0.5000	30.76	0.5002	30.71	0.5003	30.77	30.73
M021	0.5000	30.72	0.5002	30.78	0.5003	30.73	30.80
M022	0.5000	31.68	0.5002	31.66	0.5003	31.69	31.68
M023	0.5000	30.93	0.5002	30.89	0.5003	30.94	30.91
M024	0.5000	31.40	0.5002	31.45	0.5003	31.41	31.47
M025	0.5000	30.96	0.5002	30.89	0.5003	30.97	30.91
M026	0.5000	30.91	0.5002	30.85	0.5003	30.92	30.87
M027	0.5000	29.74	0.5002	29.75	0.5003	29.75	29.77
M028	0.5000	28.92	0.5002	28.83	0.5003	28.93	28.85
M029	0.5000	29.25	0.5002	29.20	0.5003	29.26	29.22
M030	0.5000	33.70	0.5002	33.78	0.5003	33.71	33.80
M031	0.5000	29.40	0.5002	29.41	0.5003	29.41	29.43
M032	0.5000	28.88	0.5002	28.84	0.5003	28.89	28.86
M033	0.5000	27.61	0.5002	27.66	0.5003	27.62	27.68
M034	0.5000	27.99	0.5002	28.04	0.5003	28.00	28.06
M035	0.5000	28.22	0.5002	28.14	0.5003	28.23	28.16
M036	0.5000	27.41	0.5002	27.46	0.5003	27.42	27.48
M037	0.5000	27.54	0.5002	27.46	0.5003	27.55	27.48
M038	0.5000	25.95	0.5002	26.03	0.5003	25.96	26.05
M039	0.5000	28.64	0.5002	28.60	0.5003	28.65	28.62
M040	0.5000	29.10	0.5002	29.12	0.5003	29.11	29.14

M041	0.5000	29.57	0.5002	29.50	0.5003	29.58	29.52
M042	0.5000	28.86	0.5002	28.78	0.5003	28.87	28.80
M043	0.5000	27.81	0.5002	27.85	0.5003	27.82	27.87
M044	0.5000	30.10	0.5002	30.00	0.5003	30.11	30.02
M045	0.5000	32.45	0.5002	32.50	0.5003	32.46	32.52
M046	0.5000	34.20	0.5002	34.10	0.5003	34.21	34.12
M047	0.5000	33.40	0.5002	33.47	0.5003	33.41	33.49
M048	0.5000	32.87	0.5002	32.88	0.5003	32.88	32.90
M049	0.5000	32.60	0.5002	32.57	0.5003	32.61	32.59
M050	0.5000	32.80	0.5002	32.87	0.5003	32.81	32.89
M051	0.5000	34.55	0.5002	34.59	0.5003	34.56	34.61
M052	0.5000	32.36	0.5002	32.36	0.5003	32.37	32.38
M053	0.5000	32.72	0.5002	32.67	0.5003	32.73	32.69
M054	0.5000	32.75	0.5002	32.83	0.5003	32.76	32.85
M055	0.5000	32.69	0.5002	32.71	0.5003	32.70	32.73
M056	0.5000	32.71	0.5002	32.74	0.5003	32.72	32.76
M057	0.5000	32.16	0.5002	32.20	0.5003	32.17	32.22
M058	0.5000	32.99	0.5002	33.01	0.5003	33.00	33.03
M059	0.5000	33.36	0.5002	33.40	0.5003	33.37	33.42
M060	0.5000	33.19	0.5002	33.23	0.5003	33.20	33.25
M061	0.5000	33.31	0.5002	33.38	0.5003	33.32	33.40
M062	0.5000	33.30	0.5002	33.38	0.5003	33.31	33.40
M063	0.5000	34.51	0.5002	34.47	0.5003	34.52	34.49
M064	0.5000	33.78	0.5002	33.73	0.5003	33.79	33.75
M065	0.5000	35.02	0.5002	35.06	0.5003	35.03	35.08
M066	0.5000	35.20	0.5002	35.27	0.5003	35.21	35.29
M067	0.5000	36.24	0.5002	36.15	0.5003	36.25	36.17
M068	0.5000	36.69	0.5002	36.74	0.5003	36.70	36.76
M069	0.5000	36.56	0.5002	36.63	0.5003	36.57	36.65
M070	0.5000	36.40	0.5002	36.40	0.5003	36.41	36.42

M071	0.5000	37.25	0.5002	37.31	0.5003	37.26	37.33
M072	0.5000	37.10	0.5002	37.08	0.5003	37.11	37.10
M073	0.5000	37.32	0.5002	37.34	0.5003	37.33	37.36
M074	0.5000	33.02	0.5002	33.07	0.5003	33.03	33.09
M075	0.5000	31.75	0.5002	31.76	0.5003	31.76	31.78
M076	0.5000	33.25	0.5002	33.22	0.5003	33.26	33.24
M077	0.5000	33.26	0.5002	33.27	0.5003	33.27	33.29
M078	0.5000	35.42	0.5002	35.48	0.5003	35.43	35.50
M079	0.5000	29.67	0.5002	29.70	0.5003	29.68	29.72
M080	0.5000	30.17	0.5002	30.20	0.5003	30.18	30.22
M081	0.5000	29.54	0.5002	29.52	0.5003	29.55	29.54
M082	0.5000	29.89	0.5002	29.89	0.5003	29.90	29.91
M083	0.5000	26.00	0.5002	25.98	0.5003	26.01	26.00
M084	0.5000	27.97	0.5002	27.99	0.5003	27.98	28.01
M085	0.5000	26.97	0.5002	27.00	0.5003	26.98	27.02
M086	0.5000	26.81	0.5002	26.80	0.5003	26.82	26.82
M087	0.5000	25.28	0.5002	25.31	0.5003	25.29	25.33
M088	0.5000	25.88	0.5002	25.85	0.5003	25.89	25.87
M089	0.5000	31.94	0.5002	31.97	0.5003	31.95	31.99
M090	0.5000	33.84	0.5002	33.80	0.5003	33.85	33.82
M091	0.5000	31.62	0.5002	31.61	0.5003	31.63	31.63
M092	0.5000	28.39	0.5002	28.40	0.5003	28.40	28.42
M093	0.5000	27.38	0.5002	27.31	0.5003	27.39	27.33
M094	0.5000	28.64	0.5002	28.65	0.5003	28.65	28.67
M095	0.5000	31.55	0.5002	31.51	0.5003	31.56	31.53
M096	0.5000	31.60	0.5002	31.63	0.5003	31.61	31.65
M097	0.5000	33.68	0.5002	33.69	0.5003	33.69	33.71
M098	0.5000	31.65	0.5002	31.63	0.5003	31.66	31.65
M099	0.5000	31.32	0.5002	31.29	0.5003	31.33	31.31
M100	0.5000	29.11	0.5002	29.02	0.5003	29.12	29.04

Resultado: En la Tabla N° 30 en la comparación de ambos métodos se probó la normalidad de los resultados, no existe valores atípicos, los resultados obtenidos por la bureta son coincidentes con los resultados obtenidos por el titulador potenciométricos; no existe diferencias significativas entre ambos métodos ($p\text{-valor}=0.983$). Se realizó la gráfica de CUSUM para determinar que no existe de sesgo.

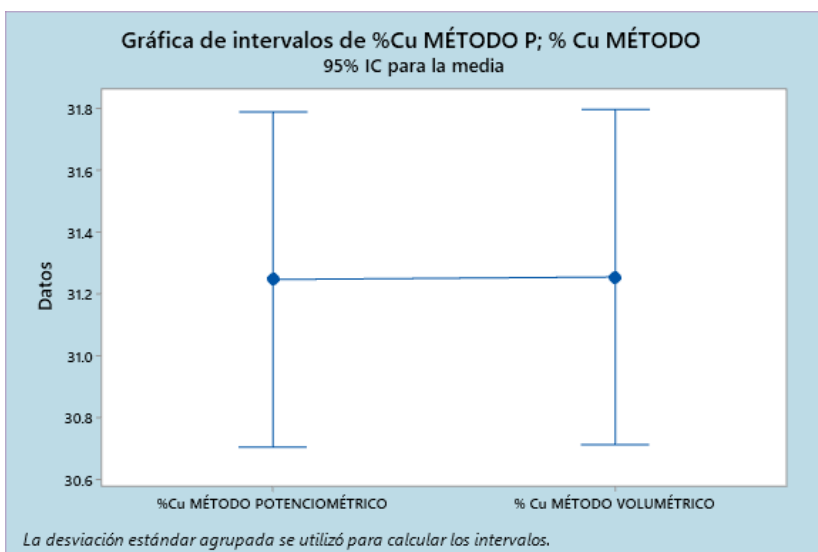
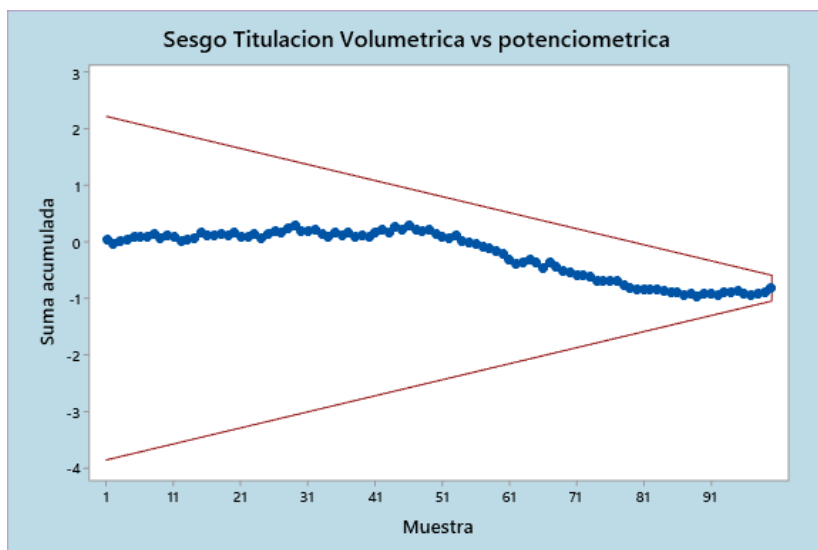




Prueba de Grubbs

Variable	N	Media	Desv.Est.	Mín.	Máx.	G	P
%Cu MÉTODO POTENCIOMÉTRICO	100	31.246	2.744	25.289	37.333	2.22	1.000
% Cu MÉTODO VOLUMÉTRICO	100	31.254	2.756	25.327	37.365	2.22	1.000

* NOTA * No hay valor atípico en el nivel de significancia de 5%



4.1.4. Validación los resultados obtenidos estadísticamente MINITAB 19

4.1.4.1. Caracterización de la medición

- Objetivo: demostrar que el método de ensayo es válido para el propósito requerido.
- Alcance: muestras de pulpas solidas de concentrado de cobre (muestras de despacho).
- Mensurando: % Cu en muestras de mineral
- Método de medición: directo
- Principio de medición: consiste en medir la variación del potencial de un electrodo indicador de plata en función del volumen valorante.
- Tipo de medición: cuantitativo
- Función de medición:

$$\%Cu = \frac{\text{volumen de tiosulfato de sodio} \times \text{factor promedio}}{\text{peso de la muestra}}$$

Donde:

Factor promedio: es la titulación promedio de los 4 cobres electrolíticos

$$\text{titulación} = \frac{\text{peso del cobre electrolítico}}{\text{volumen de tiosulfato de sodio}}$$

4.1.4.2. Procedimiento de medida

- Título: determinación de concentrado de cobre por titulación potenciométrica.
- Matriz: minerales.
- Disciplina: fisicoquímica.
- Sub disciplina: titulación potenciométrica.

4.1.4.3. Plan de implementación

- Tipo de implementación: validación

PARÁMETROS DE DESEMPEÑO	
Parámetro	Metodología
Repetibilidad del análisis	Un analista realizó una corrida de 10 muestras por cada día de trabajo. Se realizaron 10 corridas para niveles bajos, medios y altos. Se calcula para cada nivel la repetibilidad y precisión.
Precisión intermedia del análisis	
Rango de trabajo	Se realizó una búsqueda en los datos históricos del laboratorio para identificar el rango de concentraciones con las que ha venido trabajando.
Veracidad	Se realizan 10 repeticiones de un material de referencia certificado en tres niveles de concentración.
Robustez	Se realiza una prueba DOE considerando 10 factores de variación: volumen agregado de ácido nítrico, ácido acético, tiocianato de amonio, bifluoruro de amonio solución de urea al 10%, solución de yoduro de potasio al 30%, hidróxido de amonio, temperatura de digestión, volumen de agua agregada antes de la titulación y el estado de la muestra al finalizar la digestión.

MATERIAL DE LABORATORIO			
a) Instrumentos y patrones físicos			
Proceso	Tipo	Nombre	
Pesado de muestra	Instrumento	Balanza analítica	
Secado de muestra	Instrumento	Plancha de calentamiento	
Titulador	Instrumento	Bureta tituladora automática OMNIS SAMPLE	
Verificación de la balanza	Patrón	Juego de pesas patrón	
b) Material volumétrico involucrado en la calibración			
Código	Nombre		
LBQ-FIO-VOL-001	Fioas volumétricas de 25 ml		
LBQ-FIO-VOL-002	Fioas volumétricas de 25 ml		
LBQ-FIO-VOL-003	Fioas volumétricas de 50 ml		
LBQ-FIO-VOL-004	Fioas volumétricas de 50 ml		
c) Productos químicos y materiales de referencia			
Código	Nombre	Solución	Fecha de caducidad
HC863525	Solución de tiosulfato de sodio	0.1 mol/L	31/08/2023
CCu-1e	Material de referencia para cobre	23.07%	31/08/2023
IN-C298-49	Material de referencia para cobre	25.81%	N.A
IN-28S-228	Material de referencia para cobre	33.80%	N.A

ÁREA DE TRABAJO
Sala de balanza de concentrados
Sala de digestión de muestras de concentrados
Sala de volumetría

4.1.4.4. Resultados

Parámetro	Periodo de realización	Resultado	Conclusión
Repetibilidad del análisis	Junio 2020	X = 23.08; CV= 0.24% X = 25.82; CV= 0.24% X = 33.79; CV= 0.23%	El método es preciso
Precisión intermedia del análisis			
Rango de Trabajo		20 a 40% Cu	El método posee un rango de trabajo
Veracidad		X = 23.08; P-valor > 0.1 X = 25.82; P-valor > 0.1 X = 33.79; P-valor > 0.1	El método es veraz
Robustez		Factor	El método es robusto
		Ácido Perclórico	
		Ácido Clorhídrico	
		T °C del Hot block	
		Ácido Acético	
	Bifluoruro de amonio		
	Agua antes de la titulación		
	Estado de la muestra al finalizar la digestión		
	Hidróxido de amonio		

4.1.4.5. Protocolo de Implementación de Métodos de Ensayo - Precisión

4.1.4.5.1. Modelo matemático

Cada resultado de medición "Y" obtenido con el método de ensayo es la suma de tres componentes

$Y = m + B + e$ donde:

m = Promedio total de los resultados de ensayo, considerada como el Nivel de ensayo

B = Desviación de la media debida a los factores de variabilidad de la precisión intermedia

e = Error aleatorio que tiene lugar en cada medición bajo condiciones de repetibilidad.

a. Componente [m]

El nivel m usualmente no es igual al verdadero (μ) del nivel de ensayo en estudio, la diferencia ($m - \mu$) es denominado el Sesgo del método de medición (δ)

$$\delta = m - \mu \xrightarrow{\text{produce}} m = \delta + \mu$$

En los ensayos de precisión intermedia el sesgo del método de medición es constante por lo que no contribuye a la variabilidad, por lo que su varianza será cero.

$$Var(m) = Var(\delta) = 0$$

b. Componente [B]

El componente B es un término que representa la desviación del nivel m del laboratorio por la presencia de factores distintos a los factores aleatorios. En condiciones de precisión intermedia, la componente B se considera compuesta por los cuatro (4) factores que contribuyen a la variabilidad de los resultados durante los análisis de rutina:

- Operador: Diferentes analistas
- Tiempo: Diferentes días con diferentes condiciones ambientales

La varianza de B es llamada varianza entre corridas, ya que se considera que durante una corrida varían al menos uno de los factores mencionados anteriormente.

$$Var(B) = \sigma^2(\text{corrida})$$

c. Componente [e]

Este término agrupa las variaciones producto de los factores aleatorio que ocurre en cada resultado.

Su variancia es denominada variancia de repetibilidad y se expresa como:

$$Var(e) = \sigma^2(\text{rep})$$

4.1.4.5.2. Varianza de la precisión intermedia

De lo anterior, el modelo se convierte en:

$$Y = \mu + \delta + B(\text{operador} + \text{tiempo}) + e$$

Por lo tanto, la Varianza de la precisión intermedia será la suma de la varianza poblacional de los componentes:

$$\text{Var}(I) = \text{Var}(\delta) + \text{Var}(B) + \text{Var}(e)$$

$$\sigma^2(I) = \sigma^2(\text{corrida}) + \sigma^2(\text{rep})$$

Experimentalmente las varianzas poblacionales son estimadas a través de las varianzas muestrales, por lo que el estimador de la precisión intermedia estará dado por:

$$S^2(I) = S^2(\text{corrida}) + S^2(\text{rep})$$

4.1.4.5.3. Alcance de la Medición

Se llevará a cabo el análisis teniendo en cuenta la matriz y el rango de medición:

	<i>Rango de Medición</i>		
<i>Matriz</i>	<i>Nivel Bajo</i>	<i>Nivel Intermedio</i>	<i>Nivel Alto</i>
<i>Muestra de Concentrado en presentación granulométrica (*)</i>	$\approx 20 \%$	$\approx 25 \%$	$\approx 40 \%$

(*) Para los estudios de precisión no es relevante la distinción de concentrado de despacho y de recepción

4.1.4.6. Diseño Experimental

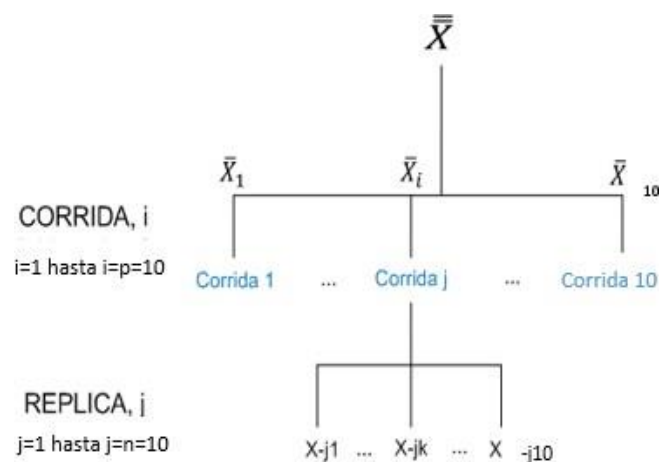
La estimación de la precisión intermedia se realizó a través de un diseño anidado de 2 factores:

Corridas y Replicas.

- Factor 1: Corrida. En cada corrida (se realizaron 10) se varía al menos uno de los factores de variabilidad (operador, tiempo, equipamiento y calibración).

- Factor 2: Replicas. Se realizaron diez (10) Replicas de la misma muestra.

Figura 16
Diseño de Corridas y Replicas



4.1.4.7. Resultados Experimentales

Muestras concentrado Nivel Bajo: Se emplea un MRC de Certificado número: CCU - 1e

Muestras concentrado Nivel Medio: Se emplea un MRI de Certificado número: IN - C298 – 49

Muestras concentrado Nivel Alto: Se emplea un MRI de Certificado número: IN - 28S - 228

Corrida	Analista	Día	Equipo	Nivel Bajo	Nivel Medio	Nivel Alto
1	Analista 1	14/09/2020	OMNIS SAMPLE ROBOT	23.03	25.83	33.66
				23.02	25.82	33.69
				23.05	25.85	33.76
				23.04	25.84	33.70
				23.02	25.82	33.71
				23.04	25.83	33.68
				23.01	25.81	33.73
				23.05	25.85	33.70
				23.00	25.80	33.67
				23.04	25.84	33.68
2	Analista 2	15/09/2020	OMNIS SAMPLE ROBOT	23.13	25.90	33.77
				23.12	25.91	33.76
				23.11	25.90	33.76
				23.12	25.91	33.80
				23.12	25.91	33.85
				23.09	25.88	33.77
				23.10	25.89	33.79
				23.15	25.87	33.78
				23.13	25.90	33.80
				23.11	25.90	33.78

3	Analista 3	17/09/2020	OMNIS SAMPLE ROBOT	23.06	25.86	33.94
				23.11	25.91	33.87
				23.07	25.87	33.91
				23.07	25.87	33.94
				23.06	25.86	33.91
				23.08	25.89	33.93
				23.07	25.86	33.94
				23.09	25.89	33.90
				23.11	25.91	33.92
4	Analista 4	18/09/2020	OMNIS SAMPLE ROBOT	23.07	25.87	33.93
				23.01	25.84	33.68
				23.00	25.83	33.67
				23.04	25.79	33.70
				23.02	25.72	33.73
				23.08	25.71	33.67
				23.02	25.73	33.69
				23.03	25.72	33.72
				23.08	25.71	33.66
5	Analista 5	19/09/2020	OMNIS SAMPLE ROBOT	23.04	25.71	33.67
				23.10	25.74	33.70
				23.11	25.85	33.81
				23.12	25.89	33.80
				23.09	25.81	33.77
				23.12	25.81	33.76
				23.06	25.90	33.76
				23.11	25.85	33.79
				23.10	25.81	33.81
6	Analista 6	21/09/2020	OMNIS SAMPLE ROBOT	23.12	25.82	33.80
				23.15	25.81	33.80
				23.09	25.90	33.79
				23.11	25.85	33.79
				23.08	25.85	33.70
				23.05	25.82	33.69
				23.08	25.80	33.70
				23.07	25.81	33.74
				23.05	25.82	33.68
7	Analista 7	24/09/2020	OMNIS SAMPLE ROBOT	23.10	25.83	33.69
				23.08	25.86	33.71
				23.09	25.87	33.71
				23.07	25.84	33.79
				23.06	25.76	33.79
				23.09	25.79	33.80
				23.08	25.72	33.80
				23.08	25.72	33.80
				23.10	25.78	33.80
			OMNIS SAMPLE ROBOT	23.08	25.71	33.85
				23.05	25.75	33.66
				23.07	25.77	33.80
				23.11	25.77	33.79
			OMNIS SAMPLE ROBOT	23.07	25.74	33.79

8	Analista 8	1/10/2020	OMNIS SAMPLE ROBOT	23.10	25.90	33.81
				23.07	25.91	33.79
				23.05	25.89	33.88
				23.07	25.88	33.84
				23.09	25.91	33.86
				23.08	25.88	33.81
				23.10	25.88	33.87
				23.06	25.87	33.88
				23.10	25.85	33.82
9	Analista 9	20/10/2020	OMNIS SAMPLE ROBOT	23.07	25.89	33.81
				23.10	25.80	33.75
				23.07	25.80	33.88
				23.11	25.81	33.87
				23.06	25.80	33.89
				23.09	25.81	33.76
				23.07	25.81	33.89
				23.11	25.80	33.89
				23.07	25.81	33.86
10	Analista 10	21/10/2020	OMNIS SAMPLE ROBOT	23.09	25.81	33.88
				23.08	25.81	33.87
				23.07	25.77	33.81
				23.06	25.76	33.83
				23.05	25.75	33.82
				23.07	25.78	33.94
				23.04	25.74	33.84
				23.04	25.74	33.84
				23.07	25.77	33.81
				23.04	25.74	33.80
				23.06	25.76	33.82
				23.07	25.78	33.83

4.1.4.8. Tratamiento de Datos

a. Normalidad de Datos

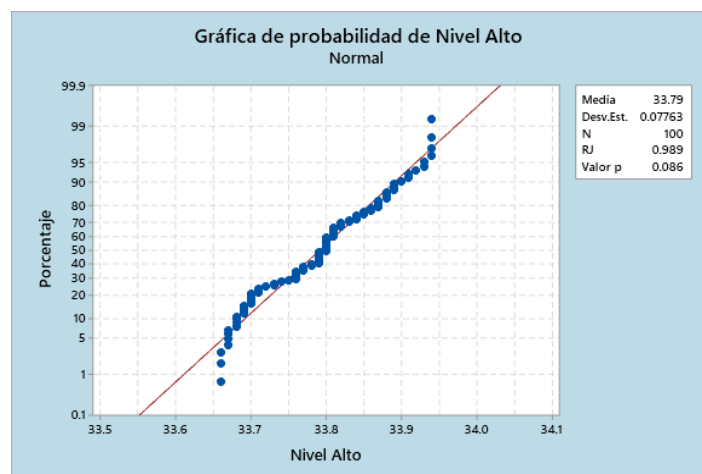
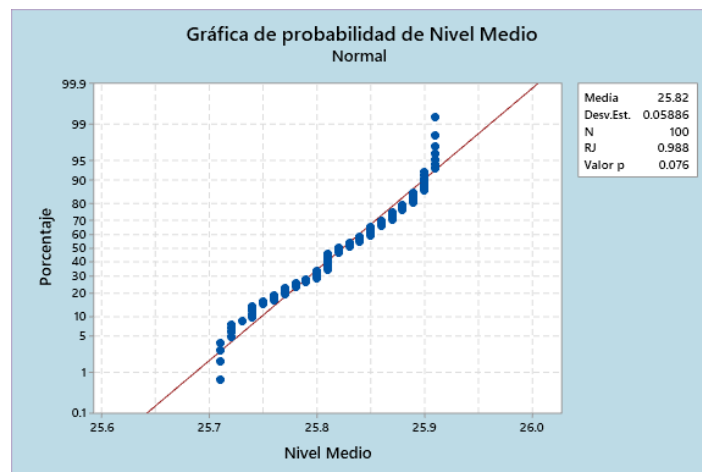
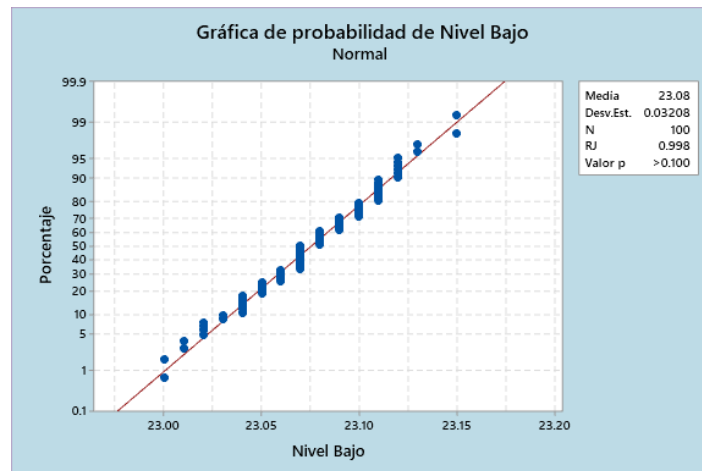
Prueba: El estadístico RJ de Ryan-Joiner mide la fuerza del ajuste con una recta. Si el coeficiente de correlación es cercano a 1, es probable que la población sea normal.

Ho: Los datos siguen una distribución normal.

H1: Los datos no siguen una distribución normal.

Nivel Significancia, $\alpha=0.05$.

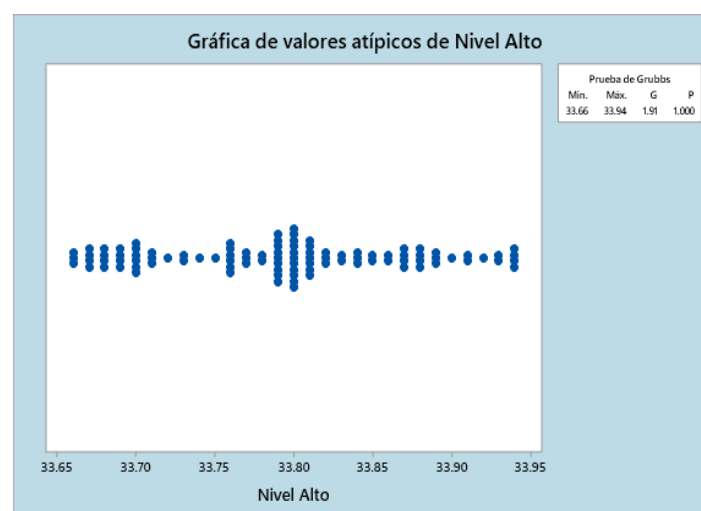
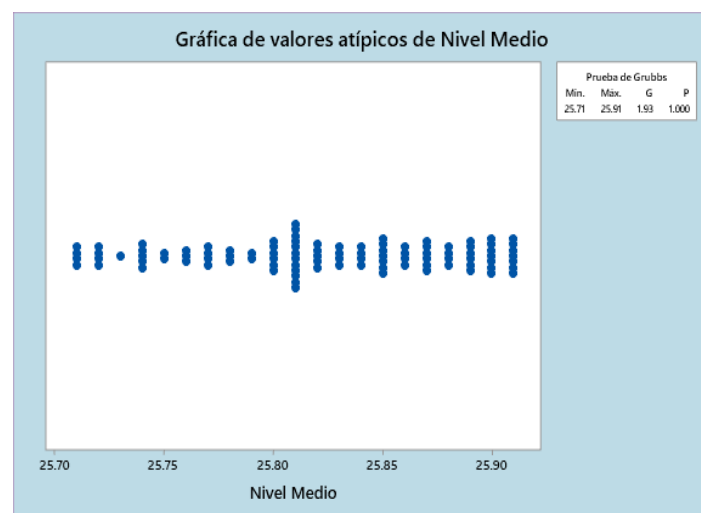
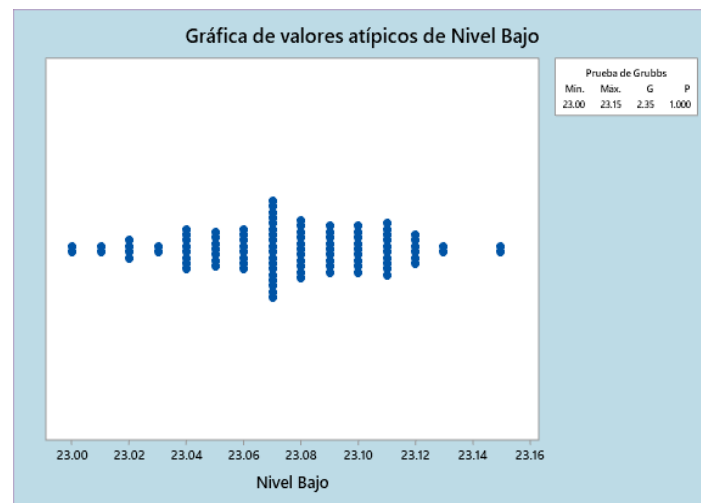
Criterio de aceptación: $p > \alpha$



Conclusión

Las poblaciones de las muestras para el nivel bajo, nivel medio y nivel alto siguen una distribución normal.

b. Datos Atípicos

**Conclusión**

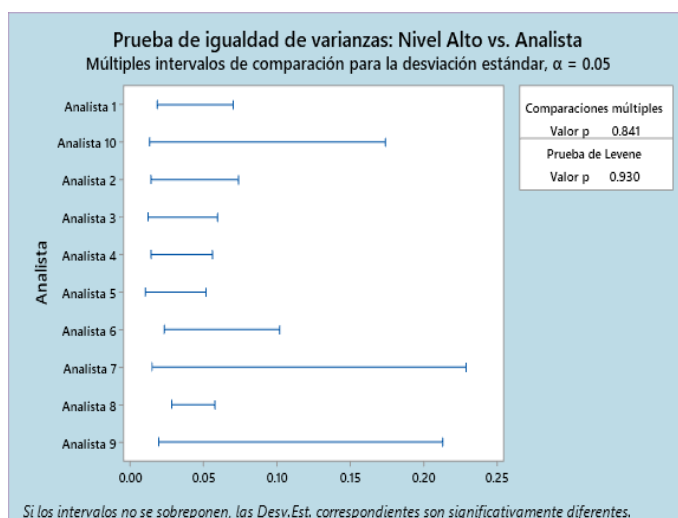
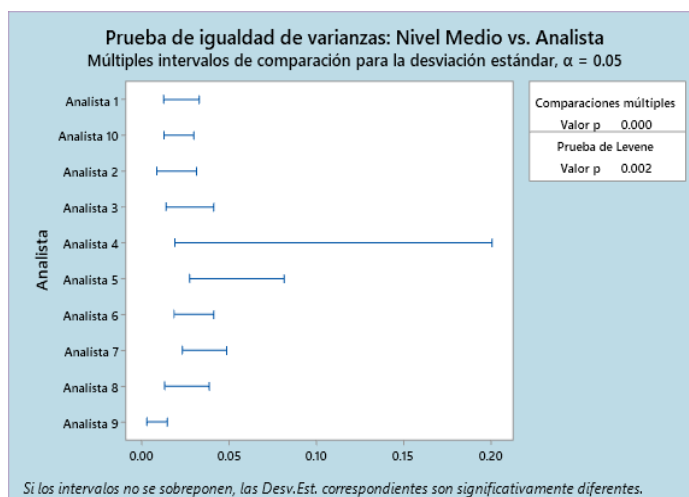
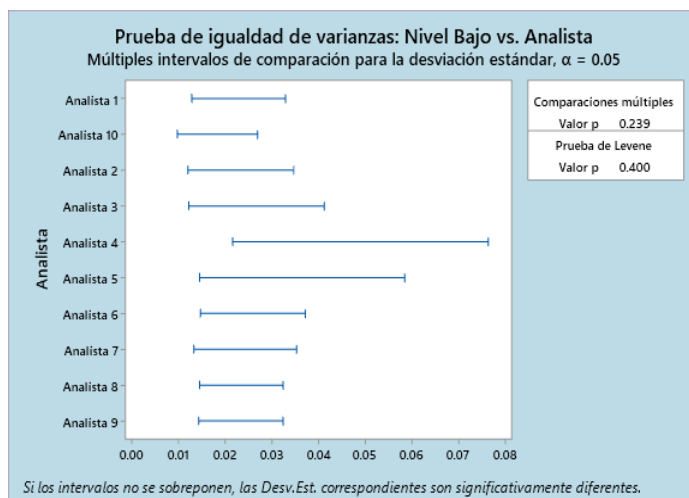
Las muestras no presentan datos atípicos para el nivel bajo, nivel medio y nivel alto.

c. Homogeneidad de Varianzas

Prueba: Prueba de Comparaciones múltiples

Ho: Todas las varianzas son iguales

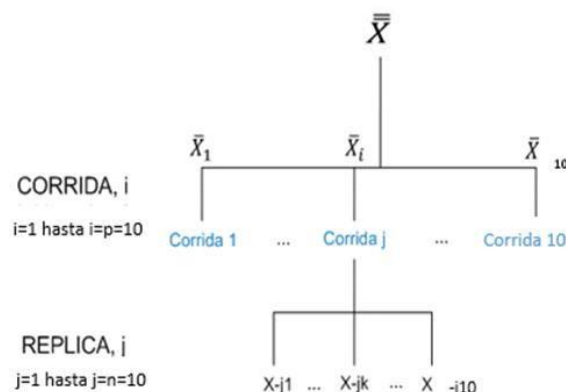
H1: Al menos una de las varianzas es significativamente diferente al resto.



Conclusión

El factor Corridas presenta homocedasticidad, las desviaciones estándar correspondientes no son significativamente diferentes.

d. Cálculo de la Precisión: diseño anidado de dos factores



La tabla ANOVA asociada al diseño anidado de dos factores es el siguiente:

$\bar{\bar{X}}$ = Gran media

\bar{X}_i = Promedio de cada matriz

\bar{X}_j = Promedio de la corrida j de la matriz i

\bar{X}_{jk} = Promedio de la replica k de la corrida j de la matriz i

Fuente	Cuadrados medios	Grados de Libertad	Cuadrados Medios Esperados
Corrida	$MS_{corrida} = \frac{n \cdot \sum_{i=1}^p (\bar{X}_i - \bar{\bar{X}})^2}{q \cdot (p - 1)}$	p-1	$n \cdot \sigma_{corrida}^2 + \sigma_{replica}^2$
Replica	$MS_{replica} = \frac{\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^n (\bar{X}_{ij} - \bar{X}_i)^2}{p \cdot (n - 1)}$	p.(n-1)	$\sigma_{replica}^2$

A partir de ellas se calcula las varianzas de repetibilidad, entre corridas y entre matrices, según las siguientes formulas:

Varianza	Expresión
<i>Repetibilidad, S_{rep}^2</i>	$MS_{replica}$
<i>Entre corridas, $S_{corrida}^2$</i>	$\frac{MS_{corridas} - MS_{replica}}{n}$

Nivel bajo

Promedio: 23.08

Análisis de varianza de Nivel Bajo

Fuente	GL	SC	MC	F	P
Analista	9	0.1436	0.0160	20.707	0.000
Error	90	0.0694	0.0008		
Total	99	0.2130			

Componentes de la varianza

Fuente	Comp.Var.	% del total	Desv.Est.
Analista	0.002	66.34	0.039
Error	0.001	33.66	0.028
Total	0.002		0.048

Dado que el p-valor es menor a 0.05, se concluye que el factor corrida efecto sobre el resultado de la medición.

$$S_{rep}^2 = 0.001$$

$$S_{corrida}^2 = 0.002$$

$$S_l^2 = S_{rep}^2 + S_{corrida}^2 = 3.0 \times 10^{-3}$$

CV nivel bajo = 0.24

	Repetibilidad (r.)	Precisión Intermedia
$\%RSD_{Horwitz} = 2^{(1-0.5\log Cu)}$	2.494	2.494
$\%RSD_{CAL} = 100 \times Sr / \%Cu$	0.137	0.237
$Ho = RSD_{(CAL)} / RSD_{(Horwitz)}$	0.055	0.095
Criterio $Ho < 2$	ACEPTADO	ACEPTADO

Nivel medio

Promedio: 25.82

Análisis de varianza de Nivel Medio

Fuente	GL	SC	MC	F	P
Analista	9	0.2814	0.0313	45.716	0.000
Error	90	0.0615	0.0007		
Total	99	0.3429			

Componentes de la varianza

Fuente	Comp.Var.	% del total	Desv.Est.
Analista	0.003	81.72	0.055
Error	0.001	18.28	0.026
Total	0.004		0.061

Dado que el p-valor es menor a 0.05, se concluye que el factor corrida efecto sobre el resultado de la medición.

$$S_{rep}^2 = 0.001$$

$$S_{corrida}^2 = 0.003$$

$$S_l^2 = S_{rep}^2 + S_{corrida}^2 = 4.0 \times 10^{-3}$$

CV nivel medio = 0.24

	Repetibilidad (r.)	Precisión Intermedia
$\%RSD_{Horwitz} = 2^{(1-0.5\log Cu)}$	2.452	2.452
$\%RSD_{CAL} = 100 \times Sr / \%Cu$	0.122	0.245
$Ho = RSD_{(CAL)} / RSD_{(Horwitz)}$	0.050	0.100
Criterio $Ho < 2$	ACEPTADO	ACEPTADO

Nivel alto

Promedio: 33.79

Análisis de varianza de Nivel Alto

Fuente	GL	SC	MC	F	P
Analista	9	0.4845	0.0538	43.211	0.000
Error	90	0.1121	0.0012		
Total	99	0.5966			

Componentes de la varianza

Fuente	Comp.Var.	% del total	Desv.Est.
Analista	0.005	80.85	0.073
Error	0.001	19.15	0.035
Total	0.007		0.081

Dado que el p-valor es menor a 0.05, se concluye que el factor corrida efecto sobre el resultado de la medición.

$$S_{rep}^2 = 0.001$$

$$S_{corrida}^2 = 0.005$$

$$S_l^2 = S_{rep}^2 + S_{corrida}^2 = 6.0 \in -03$$

CV nivel alto = 0.23

	Repetibilidad (r.)	Precisión Intermedia
$\%RSD_{Horwitz} = 2^{(1-0.5\log Cu)}$	2.355	2.355
$\%RSD_{CAL} = 100 \times Sr / \%Cu$	0.094	0.229
$Ho = RSD_{(CAL)} / RSD_{(Horwitz)}$	0.040	0.097
Criterio $Ho < 2$	ACEPTADO	ACEPTADO

Dado que el criterio de aceptación es menor a 2, se concluye que hay condiciones de repetibilidad y precisión intermedia.

4.1.4.9. Protocolo de Implementación de Métodos de Ensayo – Veracidad

4.1.4.9.1. Componentes de la Veracidad

Cada resultado de medición "Y" obtenido con el método de ensayo es la suma de tres componentes

$Y = m + B + e$ donde:

m = Promedio total de los resultados de ensayo, considerada como el Nivel de ensayo

B = Desviación de la media debida a los factores de variabilidad de la precisión intermedia

e = Error aleatorio que tiene lugar en cada medición bajo condiciones de repetibilidad

- **Componente [m]**

El nivel m usualmente no es igual al verdadero (μ) del nivel de ensayo en estudio, la diferencia ($m - \mu$) es denominado el Sesgo del método de medición (δ), ya que representa la contribución al sesgo provenientes del propio método de ensayo independiente de las operaciones del laboratorio.

$$\delta = m - \mu \xrightarrow{\text{produce}} m = \mu + \delta$$

Cuando se compara los resultados del ensayo con un valor especificado, la especificación se refiere al valor verdadero (μ) y no al "nivel del ensayo" (m), por ello se le considera aportante al sesgo del laboratorio.

- **Componente [B]**

El componente B es un término que representa la desviación del nivel m del laboratorio por la presencia de factores distintos a los factores aleatorios. Se considera constante durante cualquier serie de ensayos idénticos realizados en condiciones de repetibilidad por lo que se le reconoce como aportante al sesgo del laboratorio bajo el nombre de "Componente del sesgo del laboratorio", o "Sesgo sistemático interno" ya que representa la contribución al sesgo producto de los factores sistemáticos producto de las operaciones del laboratorio.

- **Componente [e]**

Este término agrupa las variaciones producto de los factores aleatorio que ocurre en cada resultado.

Su variancia es denominada variancia de repetibilidad y se expresa como:

$$Var(e) = \sigma^2(repetibilidad)$$

Sesgo del laboratorio [Δ]

De lo anterior, el modelo se convierte en:

$$Y = \mu + \delta + B + e$$

A la suma de las contribuciones de δ y B se le denomina Sesgo del laboratorio (Δ)

$$\Delta = \delta + B$$

Por lo que la expresión final del modelo es:

$$Y = \mu + \Delta + e$$

De donde, el Sesgo del laboratorio estará expresado por:

$$\Delta = Y - \mu + e$$

Cuando experimentalmente realizamos una estimación del sesgo la expresión anterior toma la forma de:

$$\Delta = |\mu - \bar{Y}| \quad / \quad \bar{e} = 0$$

4.1.4.9.2. Alcance de la Medición

Se llevará a cabo el análisis teniendo en cuenta la matriz y el rango de medición:

	Rango de Medición		
Matriz	Nivel Bajo	Nivel Intermedio	Nivel Alto
Muestra de Concentrado en presentación granulométrica (*)	≈ 20 %	≈ 25 %	≈ 40 %

(*) Para los estudios de veracidad no es relevante la distinción de concentrado de despacho y de recepción.

4.1.4.10. Diseño Experimental

Para cada Nivel y tipo de matriz se realizan 10 réplicas del Material de Referencia Certificado, según lo indicado en la tabla siguiente:

	Rango de Medición		
	Nivel Bajo	Nivel Medio	Nivel Alto
	CCU-1e	IN-C298-49	IN-28S-228
%Cu	23.08	25.82	33.79
S_{rep}^2	0.001	0.001	0.001
S_f^2	3.0E-03	4.0E-03	6.0E-03

Nivel bajo	Nivel Medio	Nivel Alto
23.08	25.83	33.76
23.07	25.83	33.79
23.08	25.83	33.77
23.07	25.84	33.79
23.06	25.81	33.8
23.07	25.79	33.81
23.09	25.81	33.8
23.07	25.83	33.8
23.08	25.78	33.79
23.09	25.82	33.81

4.1.4.11. Estadísticos Básicos

	Promedio	Desviación estándar
CCU-1e	23.08	0.010
IN-C298-49	25.82	0.019
IN-28S-228	33.79	0.016

4.1.4.12. Tratamiento de Datos

a. Normalidad de Datos

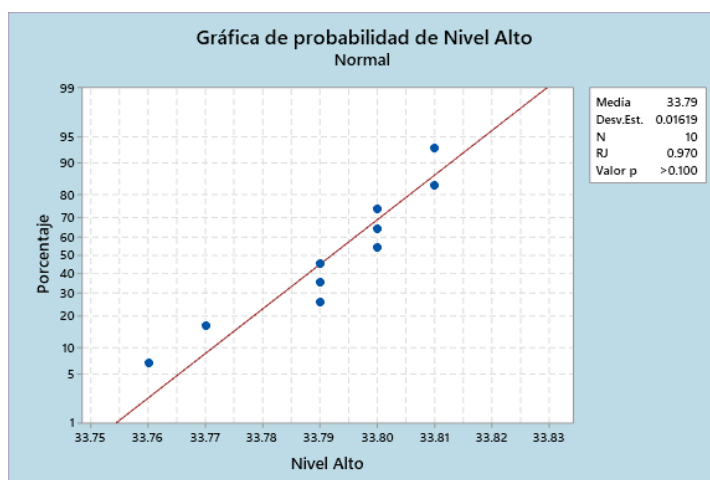
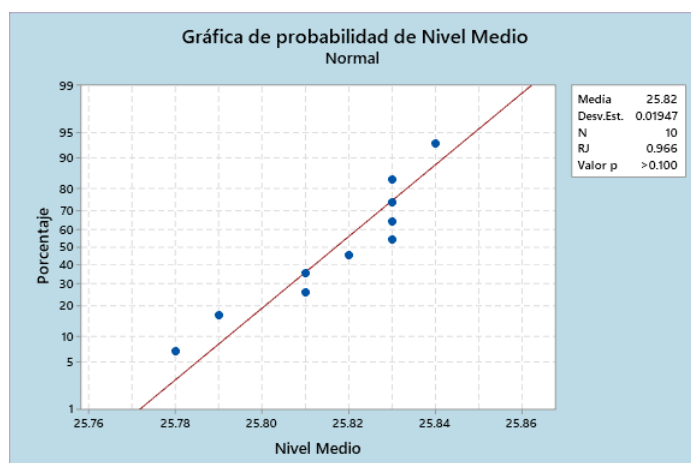
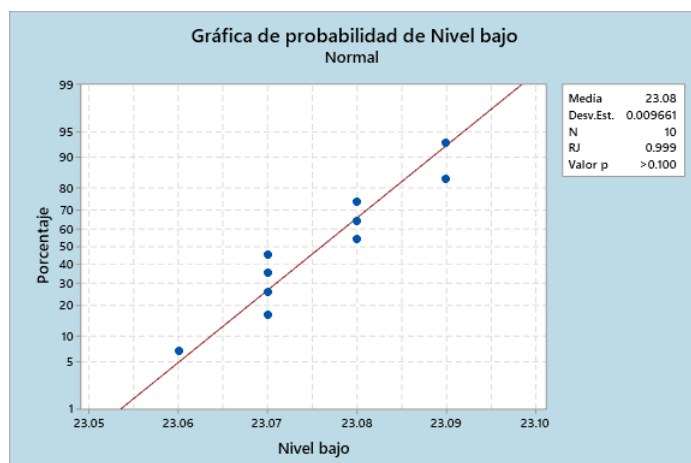
Prueba: El estadístico RJ de Ryan-Joiner mide la fuerza del ajuste con una recta. Si el coeficiente de correlación es cercano a 1, es probable que la población sea normal.

Ho: Los datos siguen una distribución normal.

H1: Los datos no siguen una distribución normal.

Nivel Significancia, $\alpha = 0.05$.

Criterio de aceptación: $p > \alpha$



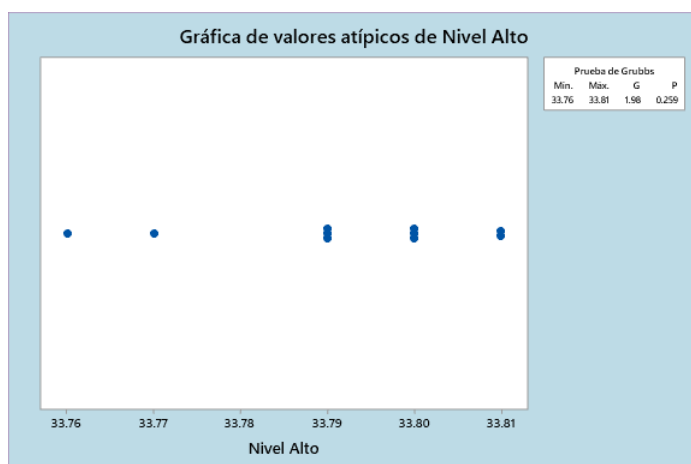
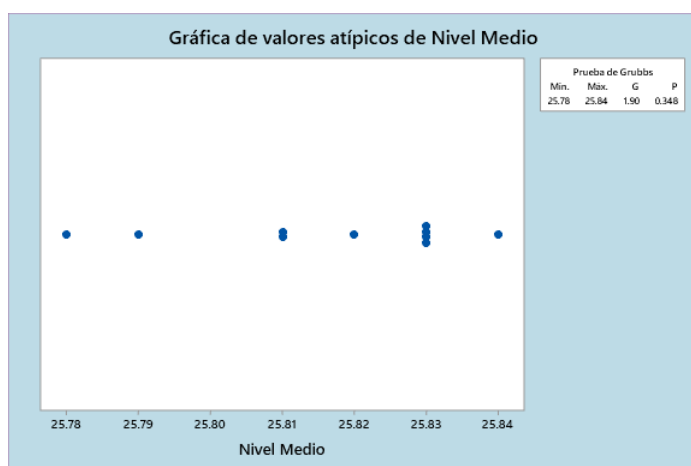
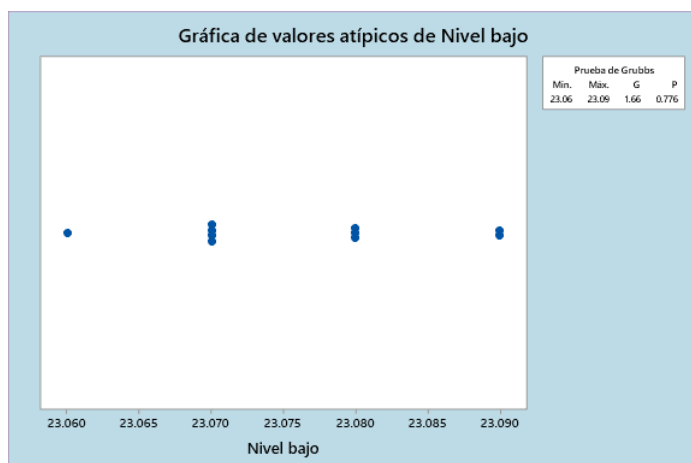
Conclusión

Las poblaciones de las muestras siguen una distribución normal.

b. Datos Atípicos

Prueba de Grubbs

Variable	N	Media	Desv.Est.	Mín.	Máx.	G	P
Nivel bajo	10	23.076	0.00966	23.060	23.090	1.66	0.776
Nivel Medio	10	25.817	0.0195	25.780	25.840	1.90	0.348
Nivel Alto	10	33.792	0.0162	33.760	33.810	1.98	0.259

**Conclusión**

Las muestras no presentan datos atípicos

4.1.4.12.1.1. Prueba de Significancia

LIMITE DE DETECCIÓN DEL SESGO (LDS) - ISO 5725-4, ISO 13292

El límite de detección de sesgo es el sesgo mínimo que se puede detectar utilizando el número de datos disponibles, para ello:

a) Especificar la magnitud del mínimo sesgo del laboratorio que desea detectar a partir de los resultados del experimento

b) Calcular el Límite de detección del sesgo (LDS) de una muestra utilizando la siguiente ecuación:

$$LDS = 3.605 \frac{S_r}{\sqrt{n}}$$

Donde:

Sr es la desviación estándar de repetibilidad del método de ensayo

n es el número de medidas

d) Si $LDS \leq \delta$, el número de conjuntos de datos es suficiente y se puede aplicar la prueba Z respecto al MRC.

e) d) Si $LDS > \delta$, el número de conjuntos de datos no es suficiente y se requiere coleccionar más datos

Experimentalmente tenemos:

$\delta = 0.11\%Cu$ (Consideramos la incertidumbre del análisis para el MRC más pequeño en matriz muestras de recepción)

$S_r = 0.025$ (Se considera el caso más extremo y se toma la mayor desviación estándar de repetibilidad indicada en la sección Diseño Experimental)

$n = 10$

Entonces:

LDS: 0.028

Conclusión: $LDS < \delta$ El número de datos es suficiente

EVALUACIÓN DE LA PRECISIÓN DURANTE LA MEDICIÓN DEL MRC (ISO 5725-4)

La desviación estándar de las medidas del MRC deben cumplir:

$$\left(\frac{S_{MRC}}{S_{rep}}\right)^2 \leq \frac{\chi^2_{(1-\alpha, u)}}{v}$$

Para u grados de libertad = 10 - 1 = 9 y $\alpha = 0.05$

$$\frac{\chi^2_{(1-0.05, 9)}}{9} = 1.87989$$

A. NIVEL BAJO

MRC: CCu -1e

Valor verdadero: 23.07 %

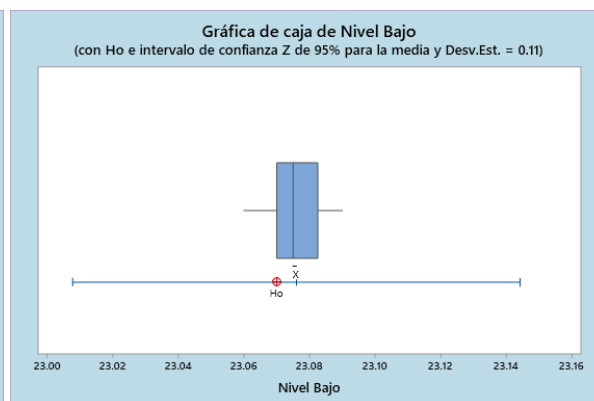
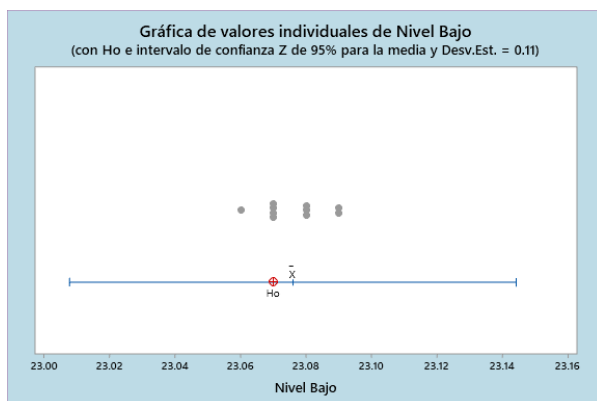
S_{entre labs} : 0.11%

Estadísticas descriptivas

			Error estándar de la	
N	Media	Desv.Est.	media	IC de 95% para μ
10	23.0760	0.0097	0.0348	(23.0078; 23.1442)
μ : media de Nivel Bajo				
Desviación estándar conocida = 0.11				

Prueba

Hipótesis nula	$H_0: \mu = 23.07$
Hipótesis alterna	$H_1: \mu \neq 23.07$
Valor Z	0.17
Valor p	0.863



Conclusión

Dado que el p-valor es mayor a 0.05, se concluye que para el nivel bajo no existe diferencia significativa entre los resultados de medición y el valor verdadero.

EVALUACIÓN DE LA PRECISIÓN DURANTE LA MEDICIÓN DEL MRC (ISO 5725-4)

$$\left(\frac{S_{MRC}}{S_{rep}}\right)^2 \leq \frac{\chi^2_{(1-\alpha, u)}}{v}$$

Sr = 2.49E-02 Calculados en la pestaña precisión

S_{MRC} = 0.01 De la prueba Z de una muestra

$$\left(\frac{S_{MRC}}{S_{rep}}\right)^2 =$$

0.151 < 1.879 Cumple para este nivel

B. NIVEL MEDIO

MRC: IN-C298-49

Valor verdadero: 25.81 %

S_{entre labs} : 0.11%

Estadísticas descriptivas

Error estándar de la			
N	Media	Desv.Est.	media IC de 95% para μ
10	25.8170	0.0195	0.0348 (25.7488; 25.8852)

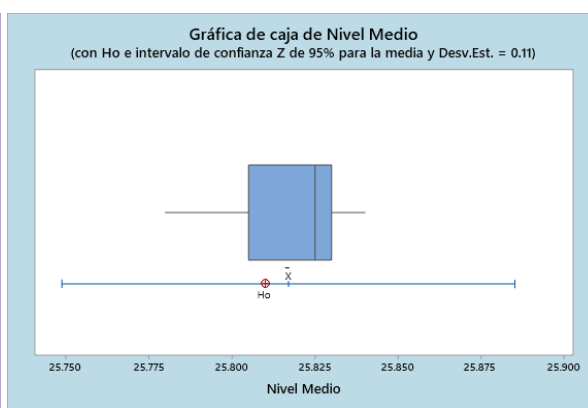
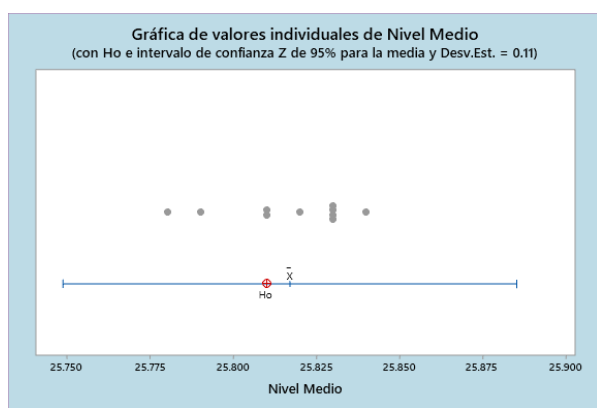
μ : media de Nivel Medio
Desviación estándar conocida = 0.11

Prueba

Hipótesis nula $H_0: \mu = 25.81$ Hipótesis alterna $H_1: \mu \neq 25.81$

Valor Z Valor p

0.20 0.841



Conclusión

Dado que el p-valor es mayor a 0.05, se concluye que para el nivel bajo no existe diferencia significativa entre los resultados de medición y el valor verdadero.

EVALUACIÓN DE LA PRECISIÓN DURANTE LA MEDICIÓN DEL MRC (ISO 5725-4)

$$\left(\frac{S_{MRC}}{S_{rep}}\right)^2 \leq \frac{\chi^2_{(1-\alpha, v)}}{v}$$

Sr = 2.05E-02 Calculados en la pestaña precisión

S_{MRC} = 0.02 De la prueba Z de una muestra

$$\left(\frac{S_{MRC}}{S_{rep}}\right)^2 =$$

0.902 < 1.879 Cumple para este nivel

C. NIVEL ALTO

MRC: IN-28S-228

Valor verdadero: 33.80 %

 $S_{\text{entre labs}} : 0.14\%$

Estadísticas descriptivas

N	Media	Desv.Est.	Error estándar de la media	IC de 95% para μ
10	33.7920	0.0162	0.0443	(33.7052; 33.8788)

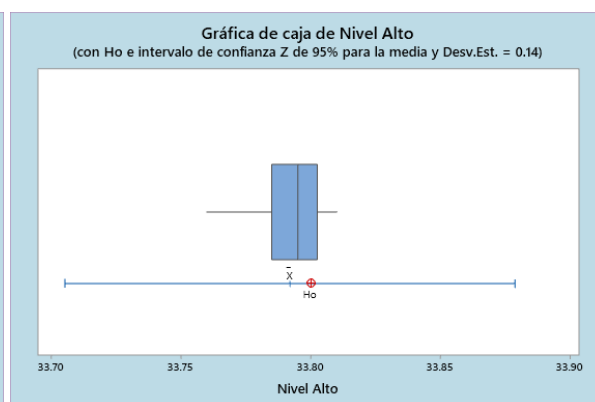
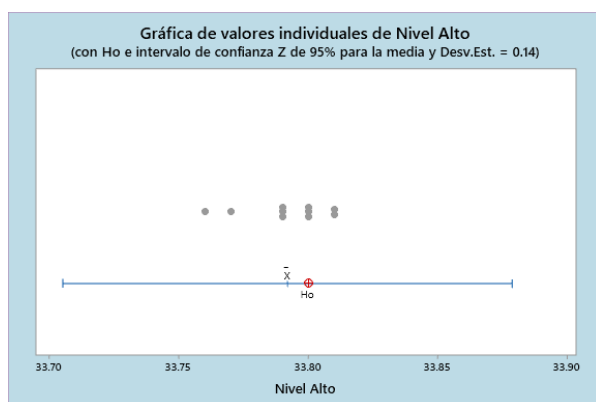
μ : media de Nivel Alto
Desviación estándar conocida = 0.14

Prueba

Hipótesis nula $H_0: \mu = 33.8$ Hipótesis alterna $H_1: \mu \neq 33.8$

Valor Z Valor p

-0.18 0.857



Conclusión

Dado que el p-valor es mayor a 0.05, se concluye que para el nivel bajo no existe diferencia significativa entre los resultados de medición y el valor verdadero.

EVALUACIÓN DE LA PRECISIÓN DURANTE LA MEDICIÓN DEL MRC (ISO 5725-4)

$$\left(\frac{S_{MRC}}{S_{rep}}\right)^2 \leq \frac{\chi^2_{(1-\alpha, \nu)}}{\nu}$$

$S_r = 2.05E-02$ Calculados en la pestaña precisión

$$\left(\frac{S_{MRC}}{S_{rep}}\right)^2 =$$

$S_{MRC} = 0.02$ De la prueba Z de una muestra

$0.6243 < 1.879$ Cumple para este nivel

4.1.4.13. Protocolo de Implementación de Métodos de Ensayo – Robustez

4.1.4.13.1. Diseño Experimental

Para la prueba de Robustez se desarrolla el método con muestras de materiales de referencia internos a condiciones normales. Los factores considerados fueron:

- Volumen adicionado de Ácido Nítrico
- Temperatura del Hot block
- Volumen adicionado de Ácido Acético
- Volumen adicionado de agua antes de la Titulación
- Volumen adicionado de Bifluoruro de Amonio
- Volumen adicionado de Solución de Urea 10%
- Volumen adicionado de Solución de Yoduro de Potasio 30%
- Estado de la muestra tras la digestión
- Volumen adicionado de Solución de Hidróxido de Amonio

4.1.4.13.2. Resultados Experimentales

Los MRC utilizados fueron:

- Nivel bajo: CCU-1e
- Nivel medio: IN-C298-49
- Nivel alto: IN-28S-228

PARAMETRO	VARIABLE		Ensayo											
	X_{max}	X_{min}	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
mL Ac. Perclorico	A=5	a=3	3	3	3	5	5	5	3	3	5	5	5	3
mL Ac. Clorhidrico	G=7	g=3	3	3	7	3	3	7	7	3	3	7	7	7
T °C del Hotblock	B=340	b=280	280	280	280	280	340	280	340	340	340	280	340	340
mL Ac. Acetico	C=10	c=6	10	6	6	6	10	10	6	10	6	10	6	10
mL Bifluoruro de amonio	F=9	f=7	9	7	7	9	7	7	9	9	7	9	9	7
mL de agua antes de la titulación	D=70	d=30	70	30	70	70	70	30	30	30	30	30	70	70
mL Tiocianato de amonio	E=3	e=0	0	0	3	3	0	0	0	3	3	3	0	3
Estado de la muestra tras la digestión	l=Pastoso	i=Solución	Pastoso	Solución	Pastoso	Solución	Solución	Pastoso	Solución	Pastoso	Pastoso	Solución	Pastoso	Solución
mL hidroxido de amon	J=>1mL	j=pto Azul	> 1 mL	Azul	Azul	> 1 mL	Azul	> 1 mL	> 1 mL	Azul	> 1 mL	Azul	Azul	> 1 mL

4.1.4.13.3. Tratamiento de Datos

RESULTADOS RANGO BAJO	X_1	23.06	23.07	23.06	23.09	23.06	23.07	23.09	23.07	23.07	23.05	23.07	23.08
	X_2	23.07	23.08	23.07	23.06	23.07	23.06	23.08	23.06	23.08	23.07	23.08	23.07
	\bar{X}	23.07	23.08	23.07	23.08	23.07	23.07	23.09	23.07	23.08	23.07	23.08	23.08
											S	0.006	
RESULTADOS RANGO MEDIO	X_1	25.81	25.83	25.82	25.83	25.83	25.85	25.89	25.83	25.87	25.81	25.80	25.80
	X_2	25.83	25.84	25.81	25.85	25.82	25.87	25.87	25.82	25.84	25.80	25.79	25.81
	\bar{X}	25.82	25.84	25.82	25.84	25.83	25.86	25.88	25.83	25.86	25.81	25.80	25.81
											S	0.025	
RESULTADOS RANGO ALTO	X_1	33.81	33.81	33.80	33.79	33.80	33.82	33.80	33.77	33.78	33.75	33.78	33.76
	X_2	33.85	33.79	33.76	33.77	33.79	33.79	33.81	33.79	33.80	33.79	33.77	33.79
	\bar{X}	33.83	33.80	33.78	33.78	33.80	33.80	33.80	33.78	33.79	33.77	33.77	33.77
											S	0.017	

Análisis por Variable

RANGO BAJO							
PARAMETRO	VARIABLE		Resultados		$\bar{X}_{max} - \bar{X}_{min}$	$S\sqrt{2}$	RESULTADO $\bar{X}_{max} - \bar{X}_{min} < S\sqrt{2}$
			\bar{X}_{max}	\bar{X}_{min}			
mL Ac. Perclorico	A=5	a=3	25.865	25.875	0.0101	0.05202	No Existe diferencia significativa
mL Ac. Clorhidrico	G=7	g=3	25.864	25.876	0.0117	0.05202	No Existe diferencia significativa
T °C del Hotblock	B=340	b=280	25.849	25.890	0.0407	0.05202	No Existe diferencia significativa
mL Ac. Acetico	C=10	c=6	25.866	25.873	0.0069	0.05202	No Existe diferencia significativa
mL Bifluoruro de amonio	F=9	f=7	25.858	25.881	0.0226	0.05202	No Existe diferencia significativa
mL de agua antes de la titulación	D=70	d=30	25.872	25.867	0.0050	0.05202	No Existe diferencia significativa
mL Tiocianato de amonio	E=3	e=0	25.885	25.855	0.0295	0.05202	No Existe diferencia significativa
Estado de la muestra tras la digestión	l=Pastoso	i=Solución	25.856	25.883	0.0271	0.05202	No Existe diferencia significativa
mL hidroxido de amonio	J= >1mL	j=pto Azul	25.860	25.880	0.0202	0.05202	No Existe diferencia significativa

RANGO MEDIO							
			Resultados		$\bar{X}_{max} - \bar{X}_{min}$	$S \sqrt{2}$	RESULTADO $\bar{X}_{max} - \bar{X}_{min} < S \sqrt{2}$
			\bar{X}_{max}	\bar{X}_{min}			
mL Ac. Perclorico	A=5	a=3	25.826	25.829	0.0027	0.03282	No Existe diferencia significativa
mL Ac. Clorhidrico	G=7	g=3	25.821	25.838	0.0175	0.03282	No Existe diferencia significativa
T °C del Hotblock	B=140	b=160	25.825	25.834	0.0092	0.03282	No Existe diferencia significativa
mL Ac. Acetico	C=10	c=6	25.825	25.834	0.0092	0.03282	No Existe diferencia significativa
mL Bifluoruro de amonio	F=9	f=7	25.833	25.827	0.0058	0.03282	No Existe diferencia significativa
mL de agua antes de la titulación	D=50	d=60	25.841	25.818	0.0225	0.03282	No Existe diferencia significativa
mL Tiocianato de amonio	E=3	e=0	25.837	25.823	0.0142	0.03282	No Existe diferencia significativa
Estado de la muestra tras la digestión	l=Pastoso	i=Solución	25.828	25.832	0.0042	0.03282	No Existe diferencia significativa
mL hidroxido de amonio	J= >1mL	j=pto Azul	25.818	25.841	0.0225	0.03282	No Existe diferencia significativa

Rango Alto						
PARAMETRO	VARIABLE		Resultados		$\bar{X}_{max} - \bar{X}_{min}$	$S\sqrt{2}$
			\bar{X}_{max}	\bar{X}_{min}		
mL Ac. Perclorico	A=5	a=3	33.782	33.794	0.0119	0.02456
mL Ac. Clorhidrico	G=7	g=3	33.784	33.795	0.0112	0
T °C del Hotblock	B=140	b=160	33.787	33.792	0.	
mL Ac. Acetico	C=10	c=6	33.788	33.79		
mL Bifluoruro de amonio	F=9	f=7	33.790			
mL de agua antes de la titulación	D=50	d=60				
mL Tiocianato de amonio	E=					
Estado de la muestra tras la digesti						
mL h						

Conclusión

Como $\bar{X}_{max} - \bar{X}_{min} < S\sqrt{2}$ para todos los parámetros evaluados; se concluye que el método es robusto para la determinación de Cobre.

V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Conclusiones

- Se ha desarrollado y validado el método para la cuantificación de cobre en muestras de despacho mediante el método de titulación potenciométrica con equipo OMNIS SAMPLE ROBOT METROHN en el Laboratorio Químico Antapaccay, en el cual se ha definiendo los parámetros óptimos para el desarrollo del método para las etapas de digestión y acondicionamiento y que este no genere interferentes al momento de la titulación.
- Se logró programar y adecuar el ROBOT OMNIS SAMPLE - METROHN con todas las pruebas para una determinación más precisa de Cu en muestras de despacho.
- Se evaluó estadísticamente con la ayuda del software MINITAB 19 los resultados obtenidos para su validación.
- Se concluye que al determinar con éxito todos los parámetros y de haber logrado correr el método de titulación potenciométrica con el robot OMNIS SAMPLE se establece aplicar el método en el laboratorio químico Antapaccay a muestras de despacho.
- Al mecanizar el proceso de titulación a través del equipo Omnis Sample Robot se mejoró el tiempo de respuesta al cliente, se redujo costos fijos de análisis y se eliminaron sesgos generados por error humano. También se eliminan peligros químicos, mecánicos y ergonómicos.
- Para las pruebas se emplearon los MRC para el Nivel Bajo (CCU-1e), Nivel Medio (IN-C298-49), Nivel Alto (IN-28S-228) así como también 100 muestras de despachos, los resultados obtenidos cumplen con los criterios de aceptación establecidos.
- En la etapa de validación se tomaron tres parámetros para determinar la precisión la veracidad y robustez del método. En las pruebas de robustez que se realizaron para determinar la influencia de volumen adicionado de Tiocianato de Amonio se concluyó que no existe diferencia significativa en el uso de dicha solución. Por lo tanto, se elimina del método.

5.2. Recomendaciones

- Realizar en cada corrida de muestras entre 3 y 4 cobres electrolíticos (de concentración conocida) para tener calibrado el equipo.
- Seguir implementando y actualizando el método para tratar de trabajar con menos soluciones químicas, para ahorrar costos de producción.
- A la empresa se le recomienda capacitar al personal con el nuevo método para utilizar correctamente el equipo Omnis Sample Robot.
- Desarrollar un método para valorar Carbonatos y Cal Útil ya que el equipo puede ser programado para dichos análisis.
- Es importante recomendar la correcta limpieza del equipo antes de su operación.
- Se recomienda a los analistas que al momento de utilizar el equipo Omnis Sample Robot se haga con mucha concentración y precaución ya que cualquier derrame de muestra puede ocasionar problemas con el equipo (quemar partes importantes del equipo).
- Por último, a futuras empresas del sector minero se recomienda la incorporación de equipos tecnológicos con el propósito de seguir automatizando procesos, eliminar errores de medición y optimizar tiempos.

VI. BIBLIOGRAFÍA

- Calderón Davirán, I. F., & Aponte Huamán, M. (2014). *Validación de un Método de Análisis por Espectroscopía de Absorción Atómica para Minerales de Plomo en el Laboratorio del Grupo del Glencore Unidad Minera Santander - Trevali*. UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CENTRO DEL PERÚ, Huancayo.
- Eurolab España, Morillas, P., & et al. (2016). Guía Eurachem: La adecuación al uso de los métodos analíticos – Una Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados. *Eurachem, 1era edición*, 19. Recuperado el 07 de noviembre de 2020, de www.eurachem.org
- Goncalves, Y., Pérez, J., Dunia, E., Brito, F., & Oliveri, V. e. (2011). Titulador Potenciométrico Digital Automático para Experimentos de Equilibrios en Disolución. *Revista Ciencia e Ingeniería*, 24.
- IUPAC. (2019). *Compendium of Chemical Terminology - Gold Book*. (A. McNaught, & A. Wilkinson, Edits.) Oxford: IUPAC. Recuperado el 08 de Noviembre de 2020, de <https://doi.org/10.1351/goldbook>.
- Mejia Contreas, B. V., & Vasquez Gonzalez, C. E. (2011). *Aplicación de conceptos básicos de valoraciones potenciométricas utilizando hoja de cálculo (Excel)*. El Salvador.
- Mejia Contreras, B. V., & Vasquez Gonzales, C. E. (2011). *Aplicación de Conceptos Básicos de Valoraciones Potenciométricas Utilizando Hoja de Cálculo (Excel)*. El salvador : Universidad de El Salvador_Facultad de Química y Farmacia.
- Muñoz Portero, M. J. (2015). *Método de la Primera Derivada para la Determinacion del Punto Final en Valoraciones Potenciométricas*. España: Universidad Politécnica de Valencia_Escuela técnica Superior de Ingenieros Industriales.
- Organización Internacional de Normalización. (2006). *Vocabulary and Symbols- Part 2: Applied Statistics (ISO 3534-2)*. Ginebra.
- Organización Internacional de Normalización. (2015). *Sistemas de gestión de la calidad — Fundamentos y vocabulario (ISO 9000) (4 ed.)*. Ginebra, Suiza. Obtenido de <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:9000:ed-4:v1:es>
- Organización Internacional de Normalización. (2017). *Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración (ISO/IEC 17025:2017) (3 ed.)*. Ginebra.
- Ruiz Castillo, E. J. (2014). *Evaluación comparativa entre en método de determinación de Cobre por Yodometría y Titulación Potenciométrica con Iones Selectivos y Validación*. Arequipa-Perú: Universidad Nacional de San Agustín_Facultad de Ingeniería de Procesos_Escuela Profesional de Ingeniería Química.
- Ruiz Guerrero, B. (2019). *Instalación y Puesta en Marcha del Equipo de Titulación Automática en la Empresa ALS LS PERU S.A.C. Lima*. Ayacucho-Perú.
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2015). *Fundamentos de Química Analítica (Novena edición ed.)*. (A. Vega Orozco, Ed.) Santa Fe, México: Cengage Learning Editores, S.A. . Recuperado el 29 de Agosto de 2020
- Valcarcel , M., & Ríos , A. (1992). *La calidad en los laboratorios analíticos*. España: Reverte.

ANEXOS:

ANEXO I: Procedimiento para la Determinación de Cobre en Muestras de Concentrado de Cobre por Volumetría.

1. Pesado de Muestras

- a) Verificar el orden de las muestras (de acuerdo al nombre, código de barras y/o al número correlativo de muestra).
- b) Disponer las muestras a pesar junto a la balanza analítica. Verificar que los materiales a utilizar estén completamente limpios y en buen estado (navecillas, espátulas, pinceles, matraces, vasos, etc).
- c) Realizar la verificación de la balanza al inicio de cada turno de trabajo, según instructivo “Operación de Balanzas (QC_IT_0021)”, registrar el valor de verificación en el registro de “Verificación de Balanzas (rg_IT_0021_01)”. Para la verificación considerar el uso de la pesa de verificación y variabilidad establecido en el registro. En caso de observar un dato fuera de la tolerancia establecida, comunicar inmediatamente al Supervisor.
- d) Ingresar al Software LIMS “Sample Management”, de acuerdo a lo establecido en el “Instructivo “Operatividad Lims Sample Management (QC_IT_0026)”.
- e) Generar la Hoja de trabajo respectiva (job) según el instructivo “Operatividad Lims Sample Management (QC_IT_0026)”.
- f) Empleando una navecilla para pesado y una espátula, pesar entre 0.4950 a 0.5050g de muestra y transferir a los matraces de 250mL. Incluir las muestras de control de calidad definidas en la sección 5.8 del presente procedimiento. Verificar que el peso que indica la balanza sea el mismo que ha sido transferido al Lims.
- g) Cerrar los sobres y almacenarlos ordenadamente en las cajas designadas para este fin.
- h) Trasladar las muestras pesadas al área de digestión de muestras.

2.- Digestión de la muestra

- a) Colocar los matraces en forma ordenada sobre la plataforma de la campana de extracción específica para Ácido Perclórico, operar el equipo según lo descrito en el instructivo de “Operación de Sistemas de Extracción” (QC_IT_0028).
- b) Añadir a cada muestra 5mL de HCl y 4mL de HClO₄, agitar lentamente para mezclar las muestras con los ácidos.

Nota2: Verificar el volumen de los dispensadores de ácido clorhídrico y ácido perclórico, para lo cual emplear fioles volumétricas, registrar los volúmenes medidos en el registro “Verificación de dispensadores (rg_IT_0023_01)”; en caso de encontrar una desviación del volumen, ajustar el volumen del dispensador de acuerdo al “Operación de Dispensadores (QC_IT_0023); comunicar la incidencia al responsable de turno o Supervisor.

- c) Llevar a la plancha de calentamiento con cedex (programar la temperatura de la plancha a 320°C) dejar digestar hasta presencia de humos blancos, luego retirar el cedex y dejar digestar hasta estado pastoso o casi a sequedad.

Nota3: Verificar la esfumación del perclórico que presenta humos blancos densos en la boca del matraz (verificar que la muestra no se queme esto afecta el viraje de la muestra) Si la muestra se quema, repetir el análisis.

- d) Dejar enfriar en la plataforma de la campana.
- e) Colocar cedex a la plancha y agregar 60mL de agua de osmosis (de preferencia caliente) a la muestra, dejar hervir aprox. 10 minutos (verificar reducción de volumen de la muestra de un 25%).
- f) Retirar los matraces de la plancha de calentamiento y dejar enfriar sobre la plataforma de la campana de extracción a temperatura ambiente.

Nota4: En este estado de disolución, las muestras pueden reservarse hasta el día siguiente, debido a que sus características químicas no son alteradas por efecto del ambiente.

3.- Acondicionamiento de la muestra

- a) Empleando una bureta analógica, agregar gota a gota hidróxido de amonio hasta total precipitación del hierro (precipitado de hidróxido férrico - café pardo), lo cual se confirma con una leve coloración azul en la solución (primer cambio de coloración), debido a la formación del complejo amoniacal de cobre.

Nota5: La coloración azul en la solución no debe ser muy intensa, evitar agregar el Hidróxido de Amonio en exceso a fin de no afectar la detección del punto final en la etapa de valoración de la muestra, el exceso de amoniaco genera resultados altos (sesgo positivo).

- b) Adicionar aproximadamente 8mL de Ácido Acético Glacial para disolución del hidróxido férrico, la solución toma una coloración café pardo.
- c) Agregar de 8mL de solución de Bifluoruro de Amonio al 25% para la formación del complejo de hierro (incoloro), la solución pierde la coloración café pardo y se observa una coloración celeste cuya intensidad es proporcional a la cantidad de cobre presente en la muestra.

4.- Valoración de la muestra

- a) Verificar el volumen dispensado por la bureta digital según lo indicado en el instructivo “Operación de Bureta Digital” (QC_IT_0024) empleando fioles volumétricas calibradas de 25 y 50mL. Verificar el enrase exacto del volumen y registrar la conformidad de la verificación en el registro “Verificación de Volumen Bureta Digital” (rg_IT_0024_01).
- b) Enrazar la bureta digital con 50mL de la solución de Tiosulfato de Sodio estandarizada.
- c) Agregar al matraz que contiene la muestra, 10mL de solución de yoduro de potasio al 30 %, agitar suavemente y con la ayuda de una piseta lavar las paredes del vaso con agua de osmosis (la solución toma un color amarillo oscuro cuya intensidad es proporcional a la cantidad de yodo formado).
- d) Colocar el matraz sobre el agitador magnético de la bureta digital y regular la agitación para evitar salpicaduras de la muestra (se gira la perilla aproximadamente a 45°).

- e) Empleando la bureta digital, valorar con la solución de Tiosulfato de Sodio estandarizada hasta que la intensidad del color amarillo baje y torne a un color amarillo tenue. Operar el equipo según lo indicado en el instructivo “Operación de Bureta Digital” (QC_IT_0024).
- f) Agregar aproximadamente 5mL de indicador de almidón (la solución se torna color azul).
- g) Continuar con la valoración hasta que la coloración azul del indicador se atenúe.
- h) Adicionar aproximadamente 3mL de solución de Tiocianato de Amonio al 25 %, observar que la coloración azul de la solución se intensifica nuevamente.

Nota6: Si no se observara la coloración azul de la muestra, es un indicativo de que el punto final de la titulación ya ocurrió en el paso anterior, por lo tanto, se debe volver a repetir el ensayo.

- i) Completar la valoración de la muestra con la solución de Tiosulfato de Sodio, gota a gota hasta el primer cambio de coloración de azul a blanco o crema.

Nota7: si la coloración de la muestra tornara a un color amarillento esto podría deberse a un exceso de amoniacó en la etapa de acondicionamiento de la muestra.

Nota8: Si luego de completar la valoración de la muestra, la misma retorna a la coloración azul inicial, se debe volver a repetir el ensayo.

- j) Transferir el valor del volumen dispensado por la bureta digital (gasto en mL) al sistema LIMS según lo indicado en el instructivo “Operatividad Lims Sample Management” (QC_IT_0026).

Verificar la correcta transmisión de resultados de la bureta digital al Lims.

- k) Desechar la solución y lavar el material de vidrio utilizado.

5.- Estandarización de la Solución de Tiosulfato de Sodio

- a) Realizar la verificación de la balanza, según instructivo “Operación de Balanzas (QC_IT_0021)”, registrar el valor de verificación en el registro del Lims “Verificación de Balanzas (rg_IT_0021_01)”.

- b) Pesar entre 0.1300 a 0.1600g de Cobre electrolítico por cuadruplicado, registrar los pesos en el LIMS según lo indicado en el instructivo “Operatividad Lims Sample Management” (QC_IT_0026). Transferir el cobre electrolítico pesado a matraz de 250mL.
- c) Trasladar los matraces a la sala de digestión y colocarlos sobre la plataforma de la campana de extracción de gases, operar el equipo según lo descrito en el instructivo de “Operación de Sistemas de Extracción” (QC_IT_0028).
- d) Adicionar a cada vaso 5mL de Ácido Nítrico concentrado.
- e) Digestar en frio por aproximadamente 5 minutos.
- f) Colocar los vasos a la plancha de calentamiento a temperatura aprox. de 300°C con cedex y dejar digestar hasta estado pastoso (semiseco), la muestra no debe llegar a sequedad por riesgo de cristalización.
- g) Retirar los matraces de la plancha de calentamiento y dejar enfriar levemente.
- h) Agregar a cada vaso aproximadamente 5mL de solución de urea al 10% y con la ayuda de una pipeta lavar las paredes del vaso con agua osmosis.
- i) Nuevamente colocar sobre plancha de calentamiento a “temperatura media” hasta ebullición incipiente.
- j) Agregar a cada muestra, aproximadamente 70mL de agua osmosis (de preferencia caliente) y mantener en la plancha a “temperatura media” hasta que el volumen de la solución se reduzca a 50mL aproximadamente (aprox. 15 minutos).
- k) Retirar los vasos de la plancha de calentamiento y dejar enfriar a temperatura ambiente (aproximadamente 15 minutos).
- l) Empleando una bureta analógica, agregar, gota a gota, Hidróxido de Amonio hasta que la solución se torne de color azul intenso.

Nota9: En esta etapa de acondicionamiento, no se visualizará el característico color pardo del precipitado de hidróxido férrico, sino que se apreciará una gama de colores del celeste al azul intenso, considerar el 1er cambio de coloración que permanezca al homogenizar la muestra).

- m) Adicionar aproximadamente 8mL de Ácido Acético Glacial.
- n) Agregar de 8mL de solución de Bifluoruro de Amonio al 25%, se observa una coloración azulada cuya intensidad es proporcional a la cantidad de cobre presente en la muestra.
- o) Enrazar la bureta digital con 50mL de la solución de Tiosulfato de Sodio estandarizada.
- p) Agregar al matraz que contiene la muestra, 10mL de solución de yoduro de potasio al 30 %, agitar suavemente y con la ayuda de una piseta lavar las paredes del vaso con agua de osmosis (la solución toma un color amarillo oscuro cuya intensidad es proporcional a la cantidad de yodo formado).
- q) Colocar el matraz sobre el agitador magnético de la bureta digital y regular la agitación para evitar salpicaduras de la muestra (se gira la perilla aproximadamente a 45°).
- r) Empleando la bureta digital, adicionar solución de Tiosulfato de Sodio hasta que la intensidad torne de amarillo a un color amarillo tenue.
- s) Agregar aproximadamente 5mL de indicador de almidón (la solución se torna color azul).
- t) Continuar con la valoración hasta que la coloración azul del indicador se atenúe.
- u) Adicionar aproximadamente 3mL de solución de Tiocianato de Amonio al 25 %, observar que la coloración azul de la solución se intensifica nuevamente.
- v) Completar la valoración de la muestra con la solución de Tiosulfato de Sodio, gota a gota hasta el primer cambio de coloración de azul a blanco.
- w) Transferir el valor del volumen dispensado por la bureta digital (gasto en mL) al sistema LIMS según lo indicado en el instructivo “Operatividad Lims Sample Management” (QC_IT_0026).
Verificar la correcta transmisión de resultados de la bureta digital al Lims.
- x) Verificar en el Lims el cálculo del título y factor de cálculo por muestra de la solución de Tiosulfato de Sodio (refiérase a la sección 6.7) Consultar el instructivo “Operatividad Lims Sample Management” (QC_IT_0026).

Nota: El valor del factor de la solución de tiosulfato de sodio debe encontrarse en lo posible entre 0.4950 a 0.5050. Se requiere por lo menos 3 resultados válidos con una variabilidad no mayor a 0.0010 para estimar el factor promedio de la solución.

ANEXO II: Material de referencia certificado IN-28S-228



INSTITUTO NACIONAL
DE TECNOLOGÍA
ESTANDARIZACIÓN Y METROLOGÍA

Fecha de emisión: SEP. 2017

**INFORME DE ANÁLISIS
N° IN-18OCT16-228 V2**

MATERIAL DE REFERENCIA CERTIFICADO

IN-28S-228

TABLA 1. VALORES ASIGNADOS E INCERTIDUMBRE ASOCIADA

Material de Referencia IN-28S-228			
Parámetro Analítico	Unidad	Valor Asignado	Incertidumbre expandida (K=2)
Ag	g/T	70.8	1.1
Au	g/T	6.42	0.04
Cu	%	33.80	0.04
Fe	%	16.1	0.5

TABLA 2. VALORES ASIGNADOS ± 2 DS

Material de Referencia IN-28S-228					
Parámetro Analítico	Unidad	Valor Asignado	2 DS (95%)	Min.	Máx.
Ag	g/T	70.8	3.7	67.1	74.5
Au	g/T	6.42	0.26	6.16	6.68
Cu	%	33.80	0.14	33.66	33.94
Fe	%	16.1	0.9	15.2	17.0

Victor Anabalón Escobedo
Gerente Técnico
INTEM

Verónica Dubó Almendares
Jefe Control de Procesos
INTEM

INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGÍA, ESTANDARIZACIÓN Y METROLOGÍA LTDA.
Pedro Aguirre Cerda #8366, Antofagasta
Fono: 55-2893408, correo: ventas@intem.cl, sitio web: www.intem.cl

ANEXO III: Material de referencia certificado IN-C298-49



INSTITUTO NACIONAL
DE TECNOLOGÍA
ESTANDARIZACIÓN Y METROLOGÍA

Fecha de emisión: NOV. 2017

INFORME DE ANÁLISIS MATERIAL DE REFERENCIA CERTIFICADO V2

IN-C298-49

TABLA 1. VALORES ASIGNADOS E INCERTIDUMBRE ASOCIADA

Material de Referencia IN-C298-49			
Parámetro Analítico	Unidad	Valor Nominal	Incertidumbre expandida (K=2)
Ag	g/T	71	2
Au	g/T	8.12	0.08
Cu	%	25.81	0.05

TABLA 2. VALORES ASIGNADOS ± 2 DS

Material de Referencia IN-C298-49					
Parámetro Analítico	Unidad	Valor Nominal	2 DS (95%)	Min.	Máx
Ag	g/T	71	2	69	73
Au	g/T	8.12	0.41	7.71	8.53
Cu	%	25.81	0.11	25.70	25.92

Víctor Anabalón Escobedo
Gerente Técnico
INTEM

Verónica Dubó Almendares
Jefe Control de Procesos
INTEM

INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGÍA, ESTANDARIZACIÓN Y METROLOGÍA LTDA.
Pedro Aguirre Cerda #8366, Antofagasta
Fono: 55-2893408, correo: ventas@intem.cl, sitio web: www.intem.cl

ANEXO IV: Material de referencia certificado MRC CCU-1e



Certificate of Analysis

First issued: June 2016

Version: June 2016

CCU-1e

Certified Reference Material for a Copper Concentrate

Table 1 – CCU-1e Certified Values

note: The values were generally derived from digestion methods using various acids and various complete digestion techniques. The footnotes indicate further details of analytical methods used to determine certified, provisional or indicative values. For more detailed information, please refer to the certification report.

Element	Units	Mean	Within-lab Standard Deviation	Between-labs Standard Deviation	95% Confidence Interval of Mean
Ag	µg/g	205.2	3.4	4.9	2.0
Al non AD2 ^a	%	0.1385	0.0042	0.0074	0.0033
As	%	0.101	0.003	0.014	0.005
Au ^b	µg/g	20.27	0.52	0.52	0.21
C ^c	%	0.100	0.012	0.012	0.008
Ca	%	0.129	0.004	0.012	0.005
Cd	µg/g	74.2	1.9	6.6	2.6
Co non AD2 ^a	µg/g	301	6	14	6
Cu classical ^d	%	23.07	0.04	0.11	0.05
Cu instrum ^e	%	22.88	0.24	0.51	0.24
Fe all ^f	%	30.7	0.3	1.4	0.5
Hg	µg/g	10.4	0.5	1.6	0.8
Mg	%	0.706	0.009	0.030	0.013
Mn non AD2 ^a	µg/g	96	4	13	7
Pb	%	0.703	0.009	0.031	0.012

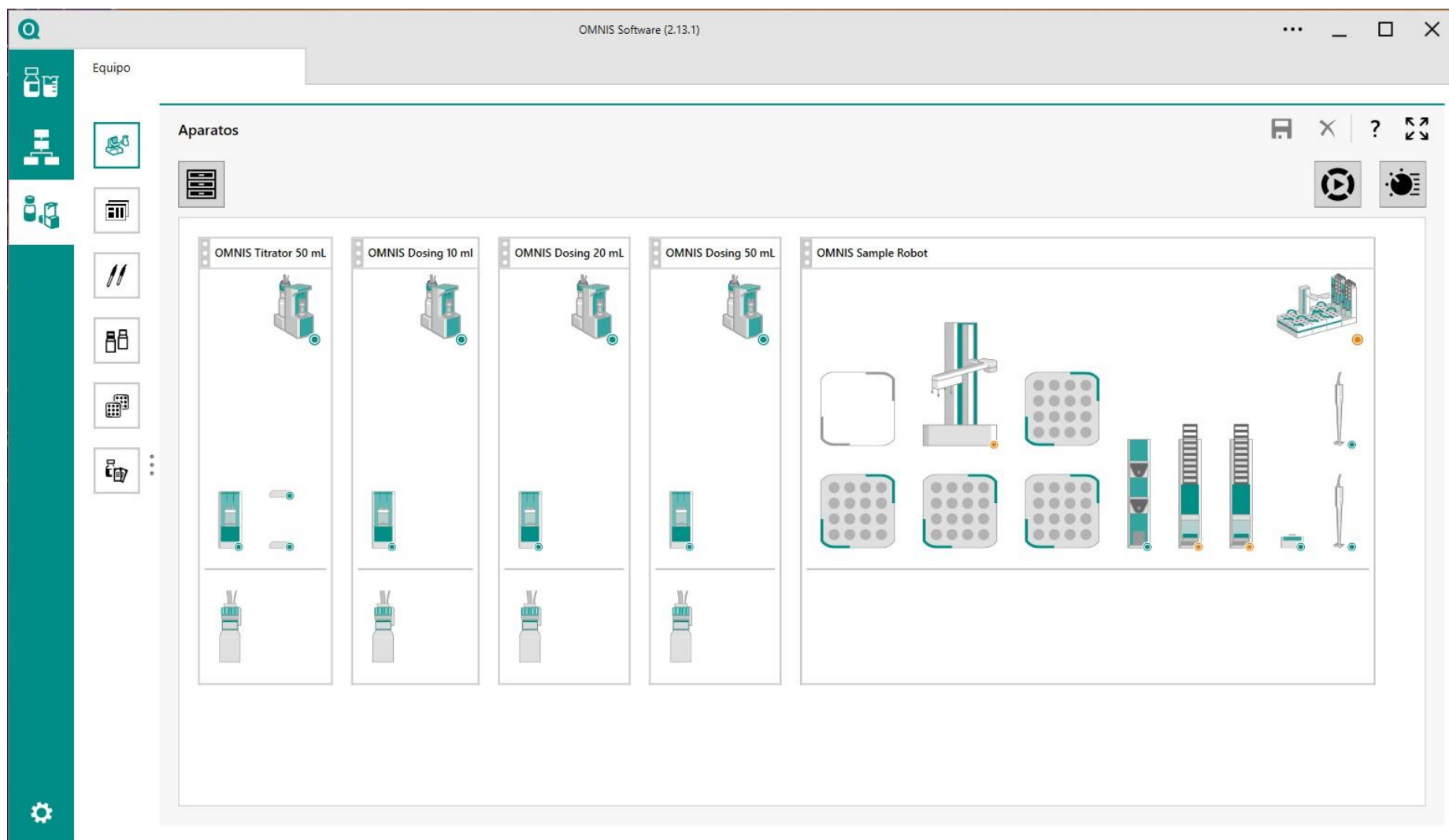
Cont'd

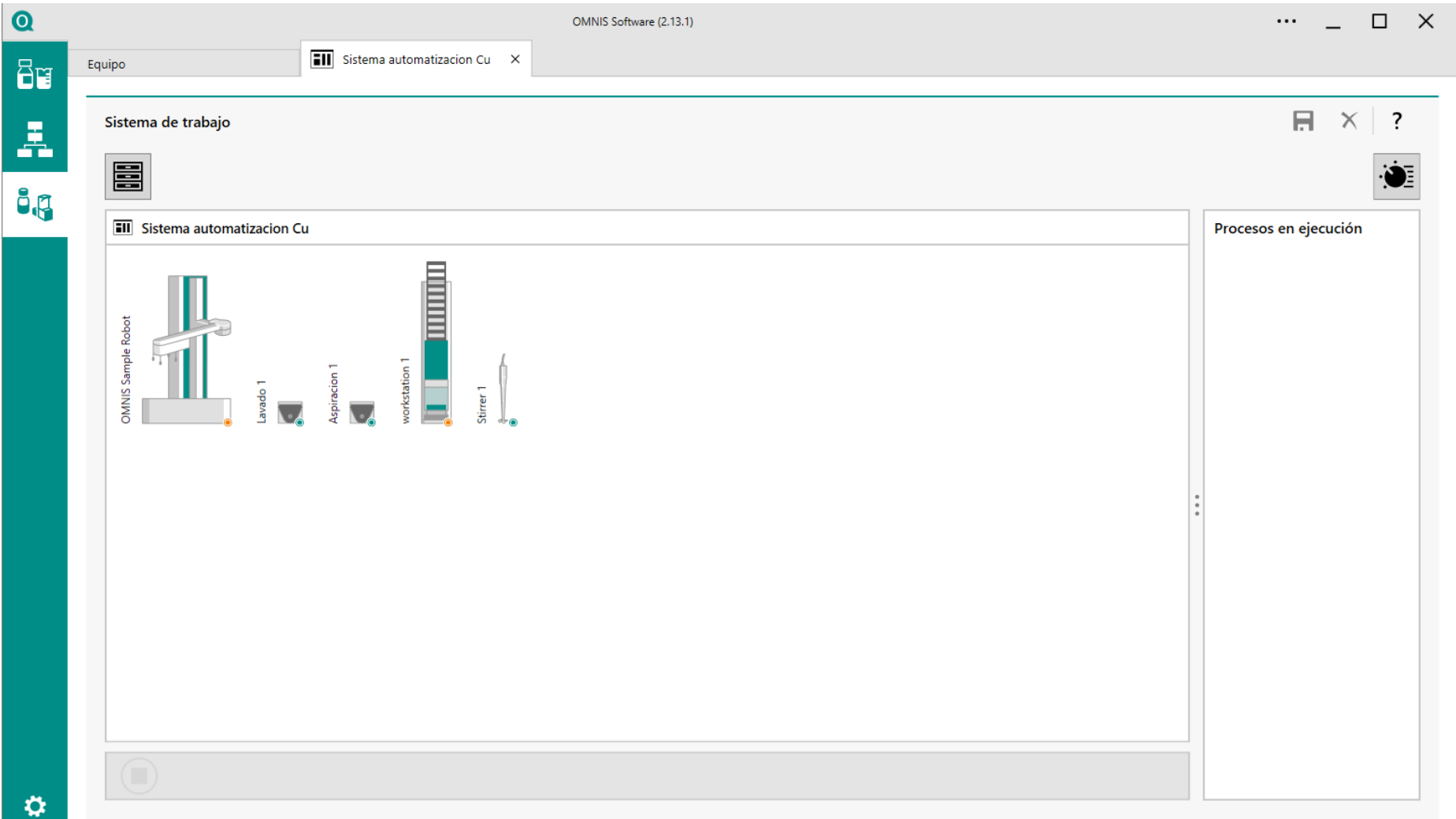
CanmetMINEG
555 Booth Street, Ottawa, Ontario, Canada K1A 0G1
Tel.: (613) 995-4738, Fax: (613) 943-0573
E-mail: NRCan.ccrmp-pcmrc.RNCan@canada.ca
www.ccrmp.ca

CanmetMINEG
555, rue Booth, Ottawa (Ontario) Canada K1A 0G1
Tél.: (613) 995-4738, Téléc.: (613) 943-0573
Courriel: NRCan.ccrmp-pcmrc.RNCan@canada.ca
www.pcmrc.ca

Canada

ANEXO V: Programación del Software Omnis





OMNIS Software (2.13.1)

Equipo

Sensores

Inventario? ←

Sensores analógicos ▾

Célula de medida de la conductividad
Célula de medida de la conductividad

Electrodo de metal
Electrodo de metal

Electrodo de metal
Electrodo para mediciones potenciométricas en titulaciones redox y titulaciones por precipitación.

Electrodo ion-selectivo
Electrodo ion-selectivo

Electrodo pH
Electrodo pH

Otro sensor
Otro sensor

Sensor de temperatura
Sensor de temperatura

Tipo de sensor	Tipo de produ...	Conectad...	Fecha de calibrac...	Fecha de caducidad de la calibrac...	Fecha de caducidad del sen...
Electrodo pH	dTrode	d..	1999-12-31 19:00:00	2000-01-07 19:00:00	2000-12-30 19:00:00
Electrodo de m...	dTrode	d..			2022-12-11 16:44:02 ●
Electrodo de m...	dTrode	d..			2024-12-18 08:26:54 ●

OMNIS Software (2.13.1)

Equipo

Soluciones

|

Tipo de producto	Nombre	Conectado a	Fecha de determinación del título	Fecha de caducidad del título	Fecha de caducidad de la solución
	Solution multi-use	Dosing Unit 50 ml	1999-12-31 19:00:00	2000-12-30 19:00:00	2022-04-23 13:04:34
	Solution multi-use	Dosing Unit 10 ml	1999-12-31 19:00:00	2000-12-30 19:00:00	2022-04-23 13:14:44
	Solution multi-use	Dosing Unit 50 ml	1999-12-31 19:00:00	2000-12-30 19:00:00	2021-07-30 09:55:49
	Solution multi-use Titulante para redox	Dosing Unit 20 ml	1999-12-31 19:00:00	2000-12-30 19:00:00	2022-04-24 12:57:15

OMNIS Software (2.13.1)

Procesos Analisis Cu

Método

Librería Instrucciones

Introducción de término de búsqueda

- ADD
Añadir solución
- CAL CONC
Calibración EIS
- CAL COND
Calibrar célula de medida
- CAL pH
Calibración pH
- CAL WRITE
Grabar datos de calibración
- CALC
Ejecutar cálculos
- CLOSE GRIPPER
Cerrar dedos de pinza
- COLLECT
Combinar valores medidos
- COND CHECK
Monitorizar acondicionamiento
- COND OFF
Salir del acondicionamiento
- COND ON
Iniciar acondicionamiento

Method Analisis Cu

```
graph TD; A[STIR  
Stir ON] --> B[ADD  
Add Yoduro]; B --> C[DET U  
Dynamic U titration 1]; C --> D[STIR  
Stir OFF]; D --> E[CALC  
Carry out calculation 1]; E --> F[EXPORT  
Export determination data 1]; F --> G[REPORT  
Create report 1]; G --> H[FILL  
Fill dosing cylinder 1]; G --> I[FILL  
Fill dosing cylinder 2];
```

Propiedades Parámetros

Control de agitador

☒ On

☐ Off

☐ Agitación controlada por tiempo

Velocidad de agitación

12

OMNIS Software (2.13.1)

Procesos Analysis Cu

Método

Librería

Instrucciones

Introducción de término de búsqueda

- Adición de patrón EIS (auto)
- STDADD ISE dos
- Adición de patrón EIS (dos)
- STIR
- Agitar
- STOP
- Parar la secuencia
- SYNC
- Sincronizar desarrollo
- TARE
- Tarar
- TEMP
- Regular la temperatura
- TITER WRITE
- Grabar título
- VALVE POS
- Conectar la válvula
- WAIT
- Esperar
- WEIGH
- Consultar peso
- WRITE
- Escritura mediante interfaz RS-232

Method

Analysis Cu

- STIR
- Stir ON
- ADD
- Add Yoduro
- DET U
- Dynamic U titration 1
- STIR
- Stir OFF
- CALC
- Carry out calculation 1
- EXPORT
- Export determination data 1
- REPORT
- Create report 1
- FILL
- Fill dosing cylinder 1
- FILL
- Fill dosing cylinder 2

Propiedades

Parámetros

- Condiciones de arranque
- Parámetros de titulación
- Condiciones de parada
- Evaluación potenciométrica
- Evaluación de punto fijo
- Evaluación de punto de ruptura
- Diagrama – Eje X
- Diagrama – Eje Y
- Diagrama – Eje Y2
- Simulación de curvas

OMNIS Software (2.13.1)

Procesos Analisis Cu

Método

Librería ? ←

Instrucciones ▾

Introducción de término de búsqueda 🔍

- SOLVENT HANDLING
 - Transportar líquido
- STDADD ISE auto
 - Adición de patrón EIS (auto)
- STDADD ISE dos
 - Adición de patrón EIS (dos)
- STIR
 - Agitar
- STOP
 - Parar la secuencia
- SYNC
 - Sincronizar desarrollo
- TARE
 - Tarar
- TEMP
 - Regular la temperatura
- TITER WRITE
 - Grabar título
- VALVE POS
 - Conectar la válvula
- WAIT
 - Esperar
- WEIGH
 - Consultar peso
- WRITE
 - Escritura mediante interfaz RS-232

Method Analisis Cu

```
graph TD; STIR1[STIR  
Stir ON] --> ADD[ADD  
Add Yoduro]; ADD --> DETU[DET U  
Dynamic U titration 1]; DETU --> STIR2[STIR  
Stir OFF]; STIR2 --> CALC[CALC  
Carry out calculation 1]; CALC --> EXPORT[EXPORT  
Export determination data 1]; EXPORT --> REPORT[REPORT  
Create report 1]; REPORT --> FILL1[FILL  
Fill dosing cylinder 1]; REPORT --> FILL2[FILL  
Fill dosing cylinder 2];
```

Propiedades

Parámetros ▾

Condición de arranque

Parámetros de titulación

Condiciones de parada

Volumen de parada: 50.00 mL ▾

Valor medido de parada: Off ▾

Parada EP: 1 ▾

Volumen después EP: 1.00 mL ▾

Tiempo de parada: Off ▾

Evaluación potenciométrica

Evaluación de punto fijo

Evaluación de punto de ruptura

Diagrama – Eje X

Diagrama – Eje Y

OMNIS Software (2.13.1)

Procesos Analisis Cu

Método

Librería ? ←

Instrucciones ▾

Introducción de término de búsqueda 🔍

- SOLVENT HANDLING
 - Transportar líquido
- STDADD ISE auto
 - Adición de patrón EIS (auto)
- STDADD ISE dos
 - Adición de patrón EIS (dos)
- STIR
 - Agitar
- STOP
 - Parar la secuencia
- SYNC
 - Sincronizar desarrollo
- TARE
 - Tarar
- TEMP
 - Regular la temperatura
- TITER WRITE
 - Grabar título
- VALVE POS
 - Conectar la válvula
- WAIT
 - Esperar
- WEIGH
 - Consultar peso
- WRITE
 - Escritura mediante interfaz RS-232

Method Analisis Cu

```
graph TD; STIR1[STIR  
Stir ON] --> ADD[ADD  
Add Yoduro]; ADD --> DETU[DET U  
Dynamic U titration 1]; DETU --> STIR2[STIR  
Stir OFF]; STIR2 --> CALC[CALC  
Carry out calculation 1]; CALC --> EXPORT[EXPORT  
Export determination data 1]; EXPORT --> REPORT[REPORT  
Create report 1]; REPORT --> FILL1[FILL  
Fill dosing cylinder 1]; REPORT --> FILL2[FILL  
Fill dosing cylinder 2];
```

Propiedades ? →

Parámetros ▾

- Condiciones de arranque
- Parámetros de titulación
- Condiciones de parada
- Evaluación potenciométrica
 - Selección del tipo
 - ☒ Normal
 - ☐ Basado en ventanas
 - Criterio de EP
 - 30 ▾
 - Reconocimiento EP
 - Mayor ▾
- Evaluación de punto fijo
- Evaluación de punto de ruptura
- Diagrama – Eje X
- Diagrama – Eje Y
- Diagrama – Eje Y2
- Simulación de curvas

File OMNIS Software (2.13.1) Share Comments

Procesos Analisis Cu

Método

Librería

Instrucciones

Introducción de término de búsqueda

- SOLVENT HANDLING
Transportar líquido
- STDADD ISE auto
Adición de patrón EIS (auto)
- STDADD ISE dos
Adición de patrón EIS (dos)
- STIR
Agitar
- STOP
Parar la secuencia
- SYNC
Sincronizar desarrollo
- TARE
Tara
- TEMP
Regular la temperatura
- TITER WRITE
Grabar título
- VALVE POS
Conectar la válvula
- WAIT
Esperar
- WEIGH
Consultar peso
- WRITE
Escritura mediante interfaz RS-232

Method

Analisis Cu

- STIR
Stir ON
- ADD
Add Yoduro
- DET U
Dynamic U titration 1
- STIR
Stir OFF
- CALC
Carry out calculation 1
- EXPORT
Export determination data 1
- REPORT
Create report 1
- FILL
Fill dosing cylinder 1
- FILL
Fill dosing cylinder 2

Propiedades

Parámetros

Condiciones de arranque

Parámetros de titulación

Condiciones de parada

Evaluación potenciométrica

Selección del tipo

☒ Normal

☐ Basado en ventanas

Criterio de EP

30

Reconocimiento EP

Mayor

Reconocimiento EP

Filtro para el reconocimiento de puntos de equivalencia.

- Todos:** se reconocen todos los puntos de equivalencia evaluados.
- Último:** de los puntos de equivalencia evaluados, solo se acepta el último.
- Mayor:** de los puntos de equivalencia evaluados, solo se acepta el que tenga el ERC mayor (es decir, con la sección de curva más pronunciada).
- Off:** la evaluación y el reconocimiento de los puntos de equivalencia están desactivados.

Simulación de curvas

File OMNIS Software (2.13.1) Analisis Cu

Método

Librería

Instrucciones

Introducción de término de búsqueda

- SOLVENT HANDLING
 - Transportar líquido
- STDADD ISE auto
 - Adición de patrón EIS (auto)
- STDADD ISE dos
 - Adición de patrón EIS (dos)
- STIR
 - Agitar
- STOP
 - Parar la secuencia
- SYNC
 - Sincronizar desarrollo
- TARE
 - Tarar
- TEMP
 - Regular la temperatura
- TITER WRITE
 - Grabar título
- VALVE POS
 - Conectar la válvula
- WAIT
 - Esperar
- WEIGH
 - Consultar peso
- WRITE
 - Escritura mediante interfaz RS-232

Method Analisis Cu

- STIR
 - Stir ON
- ADD
 - Add Yoduro
- DET U
 - Dynamic U titration 1
- STIR
 - Stir OFF
- CALC
 - Carry out calculation 1
- EXPORT
 - Export determination data 1
- REPORT
 - Create report 1
- FILL
 - Fill dosing cylinder 1
- FILL
 - Fill dosing cylinder 2

Propiedades

Parámetros

Condiciones de arranque

Parámetros de titulación

Deriva de señal

20.0 mV/min

Deriva de señal

El valor medido se acepta tan pronto como la deriva de señal cae por debajo del valor definido o, a más tardar, una vez transcurrido el tiempo máximo de espera. Con **Off** se desconecta el control de deriva y el valor medido solo se acepta después del tiempo de espera máximo.

Valor mínimo	0.1	mV/min
Valor máximo	999.9	mV/min
Valor por defecto	50.0	mV/min

Incremento de volumen máximo

ilimitado

Velocidad de dosificación

Máxima

Velocidad de llenado

Máxima

Modo de medida de temperatura

☒ Automático

☐ Manual

☐ Continuo

Temperatura

20.0 °C

File OMNIS Software (2.13.1) Analisis Cu

Método

Librería

Instrucciones

Introducción de término de búsqueda

- SOLVENT HANDLING
 - Transportar líquido
- STDADD ISE auto
 - Adición de patrón EIS (auto)
- STDADD ISE dos
 - Adición de patrón EIS (dos)
- STIR
 - Agitar
- STOP
 - Parar la secuencia
- SYNC
 - Sincronizar desarrollo
- TARE
 - Tarar
- TEMP
 - Regular la temperatura
- TITER WRITE
 - Grabar título
- VALVE POS
 - Conectar la válvula
- WAIT
 - Esperar
- WEIGH
 - Consultar peso
- WRITE
 - Escritura mediante interfaz RS-232

Method

Analisis Cu

- STIR
 - Stir ON
- ADD
 - Add Yoduro
- DET U
 - Dynamic U titration 1
- STIR
 - Stir OFF
- CALC
 - Carry out calculation 1
- EXPORT
 - Export determination data 1
- REPORT
 - Create report 1
- FILL
 - Fill dosing cylinder 1
- FILL
 - Fill dosing cylinder 2

Propiedades

Parámetros

Condiciones de arranque

Parámetros de titulación

Deriva de señal

20.0 mV/min

Tiempo de espera mínimo

0 s

Tiempo de espera máximo

38 s

Distancia del punto de medida

2

Incremento de volumen mínimo

10.0 µL

Incremento de volumen mínimo

El incremento de volumen menor permitido que se dosifica al comienzo de la titulación y en curvas pronunciadas en el apartado del punto de equivalencia.

Un valor muy pequeño solo se recomienda si se espera un consumo de reactivo de titulación pequeño. De lo contrario, podrían aparecer puntos de equivalencia no deseados.

Valor mínimo	0.1	µL
Valor máximo	999.9	µL
Valor por defecto	10.0	µL

Continuo

Temperatura

20.0 °C

OMNIS Software (2.13.1)

Procesos Analysis Cu

Método

Librería

Instrucciones

Introducción de término de búsqueda

- SOLVENT HANDLING
Transportar líquido
- STDADD ISE auto
Adición de patrón EIS (auto)
- STDADD ISE dos
Adición de patrón EIS (dos)
- STIR
Agitar
- STOP
Parar la secuencia
- SYNC
Sincronizar desarrollo
- TARE
Tarar
- TEMP
Regular la temperatura
- TITER WRITE
Grabar título
- VALVE POS
Conectar la válvula
- WAIT
Esperar
- WEIGH
Consultar peso
- WRITE
Escritura mediante interfaz RS-232

Method

Analysis Cu

```
graph TD; STIR1[STIR  
Stir ON] --> ADD[ADD  
Add Yoduro]; ADD --> DETU[DET U  
Dynamic U titration 1]; DETU --> STIR2[STIR  
Stir OFF]; STIR2 --> CALC[CALC  
Carry out calculation 1]; CALC --> EXPORT[EXPORT  
Export determination data 1]; EXPORT --> REPORT[REPORT  
Create report 1]; REPORT --> FILL1[FILL  
Fill dosing cylinder 1]; REPORT --> FILL2[FILL  
Fill dosing cylinder 2];
```

Propiedades

Parámetros

Evaluación de punto fijo

Definir punto fijo

Evaluación de punto de ruptura

Selección del tipo

- ☒ Off
- ☐ Normal
- ☐ Basado en ventanas

Diagrama – Eje X

Cantidad

Volumen

Diagrama – Eje Y

Cantidad

Potencial

Diagrama – Eje Y2

☒ Mostrar eje Y2

Cantidad

ERC

Simulación de curvas

Selección de curvas

Ninguna

OMNIS Software (2.13.1)

Procesos Acidez

Método

Librería

Instrucciones ▾

Introducción de término de búsqueda 🔍

- ADD
• Añadir solución
- CAL CONC
• Calibración EIS
- CAL COND
• Calibrar célula de medida
- CAL pH
• Calibración pH
- CAL WRITE
• Grabar datos de calibración
- CALC
• Ejecutar cálculos
- CLOSE GRIPPER
• Cerrar dedos de pinza
- COLLECT
• Combinar valores medidos
- COND CHECK
• Monitorizar acondicionamiento
- COND OFF
• Salir del acondicionamiento
- COND ON
• Iniciar acondicionamiento
- CONSUME SUBSAMPLE
• Consumir submuestra
- DET Ipol
• Titulación dinámica Ipol

Method

Acidez

```

graph TD
    STIR[STIR  
• Stir ON] --> ADD[ADD  
• Add HCl 20 mL]
    ADD --> DETU[DET U  
• Dynamic U titration 1]
    DETU --> STIR2[STIR  
• Stir OFF]
    STIR2 --> CALC[CALC  
• Carry out calculation 1]
    CALC --> EXPORT[EXPORT  
• Export determination data 1]
    EXPORT --> REPORT[REPORT  
• Create report 1]
    REPORT --> FILL1[FILL  
• Fill dosing cylinder 1]
    REPORT --> FILL2[FILL  
• Fill dosing cylinder 2]
  
```

Propiedades

Parámetros ▾

- Condiciones de arranque
- Parámetros de titulación
- Condiciones de parada
- Evaluación potenciométrica
- Evaluación de punto fijo
- Evaluación de punto de ruptura
- Diagrama – Eje X
- Diagrama – Eje Y
- Diagrama – Eje Y2
- Simulación de curvas

Q

OMNIS Software (2.13.1)

...

_

□

×

Procesos

Lavado con Tiosulfato

×

Lavado 1

×

Cambio de posicion

×

Métodos

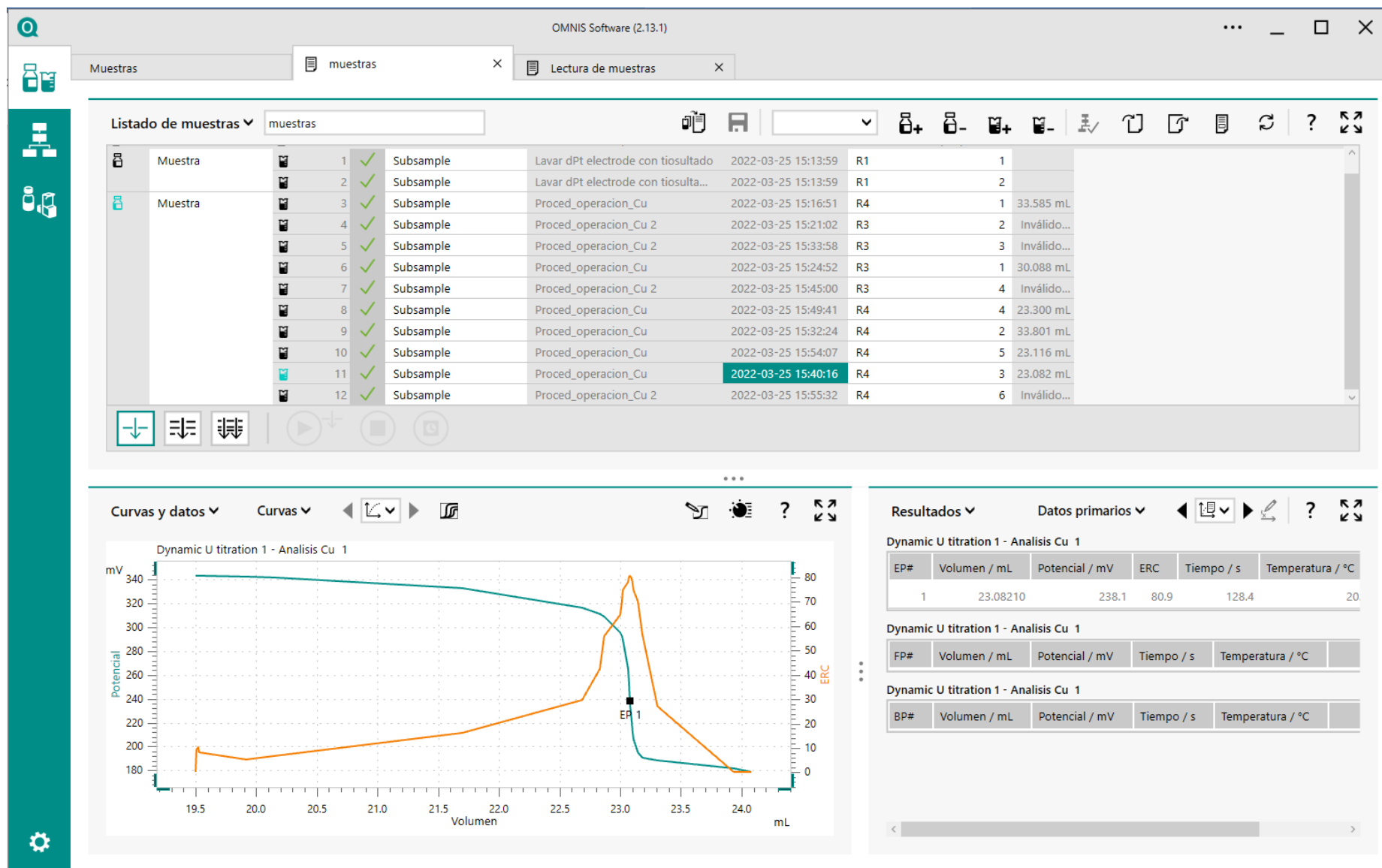
Introducir el nombre

Q

Introducción de palabras clave

Q

Nombre	Guardado	Versión	Palabras clave
Acidez	2022-03-24 11:31:09	7	
Analisis Cu	2022-03-24 13:08:13	4	
Analisis Cu 2	2022-03-25 15:36:00	6	
Cambio de posicion	2022-03-24 13:23:57	2	
Cambio de posicion 2	2022-03-25 08:16:48	5	
Lavado 1	2022-03-24 13:23:57	2	
Lavado 2	2022-03-25 08:16:07	6	
Lavado con Tiosulfato	2022-03-24 13:23:56	14	
Lavado con Tiosulfato 2	2022-03-25 08:15:09	6	
MEAS U Pt ring electrode	2022-03-24 08:50:45	7	
MEAS U Pt ring electrode 2	2022-03-24 11:13:24	3	
Retornar muestra a Sample Robot	2022-03-24 13:23:59	7	
Retornar muestra a Sample Robot 2	2022-03-25 08:08:47	8	
Tomar muestra de Sample Robot	2022-03-24 13:25:48	4	
Tomar muestra de Sample Robot 2	2022-03-25 08:12:57	11	



OMNIS Software (2.13.1)

Muestras muestras Lectura de muestras

Listado de muestras muestras

Muestra											
Muestra	1	✓	Subsample	Lavar dPt electrode con tiosultado	2022-03-25 15:13:59	R1	1				
	2	✓	Subsample	Lavar dPt electrode con tiosulta...	2022-03-25 15:13:59	R1	2				
Muestra	3	✓	Subsample	Proced_operacion_Cu	2022-03-25 15:16:51	R4	1	33.585 mL			
	4	✓	Subsample	Proced_operacion_Cu 2	2022-03-25 15:21:02	R3	2	Inválido...			
	5	✓	Subsample	Proced_operacion_Cu 2	2022-03-25 15:33:58	R3	3	Inválido...			
	6	✓	Subsample	Proced_operacion_Cu	2022-03-25 15:24:52	R3	1	30.088 mL			
	7	✓	Subsample	Proced_operacion_Cu 2	2022-03-25 15:45:00	R3	4	Inválido...			
	8	✓	Subsample	Proced_operacion_Cu	2022-03-25 15:49:41	R4	4	23.300 mL			
	9	✓	Subsample	Proced_operacion_Cu	2022-03-25 15:32:24	R4	2	33.801 mL			
	10	✓	Subsample	Proced_operacion_Cu	2022-03-25 15:54:07	R4	5	23.116 mL			
	11	✓	Subsample	Proced_operacion_Cu	2022-03-25 15:40:16	R4	3	23.082 mL			
	12	✓	Subsample	Proced_operacion_Cu 2	2022-03-25 15:55:32	R4	6	Inválido...			

Curvas y datos Curvas

Dynamic U titration 1 - Analisis Cu 1

Resultados Datos primarios

Dynamic U titration 1 - Analisis Cu 1

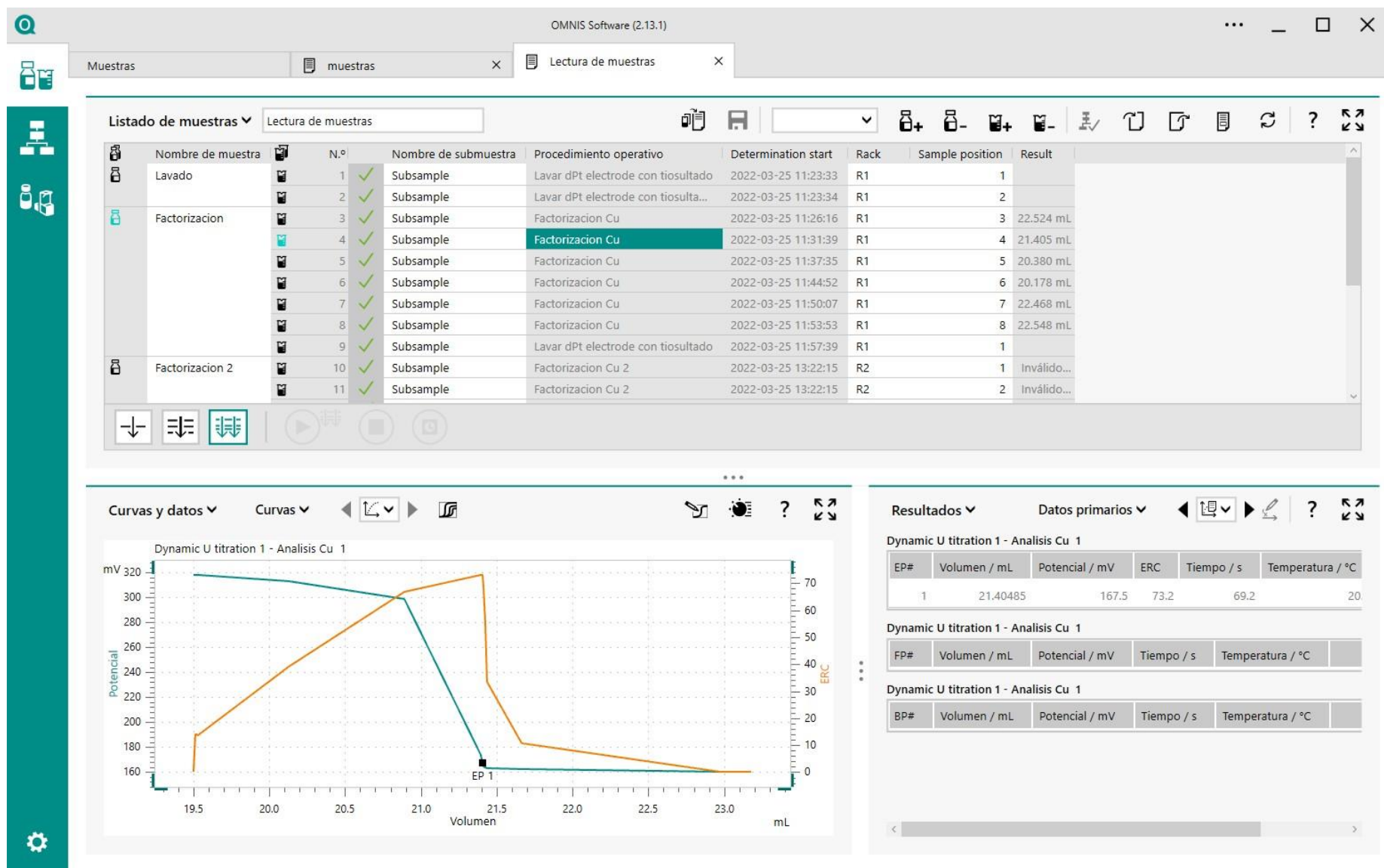
EP#	Volumen / mL	Potencial / mV	ERC	Tiempo / s	Temperatura / °C
1	33.80099	235.4	80.2	197.4	20

Dynamic U titration 1 - Analisis Cu 1

FP#	Volumen / mL	Potencial / mV	Tiempo / s	Temperatura / °C

Dynamic U titration 1 - Analisis Cu 1

BP#	Volumen / mL	Potencial / mV	Tiempo / s	Temperatura / °C



"DESARROLLO Y VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE TITULACIÓN POTENCIOMÉTRICO PARA LA CUANTIFICACIÓN DEL CONTENIDO DE COBRE EN MUESTRAS DE DESPACHO USANDO EL EQUIPO OMNIS SAMPLE ROBOT"

INFORME DE ORIGINALIDAD

17 %	17 %	1 %	7 %
INDICE DE SIMILITUD	FUENTES DE INTERNET	PUBLICACIONES	TRABAJOS DEL ESTUDIANTE

FUENTES PRIMARIAS

1	eurachem.org Fuente de Internet	2 %
2	docplayer.es Fuente de Internet	2 %
3	qdoc.tips Fuente de Internet	1 %
4	repositorio.uncp.edu.pe Fuente de Internet	1 %
5	fr.scribd.com Fuente de Internet	1 %
6	pt.scribd.com Fuente de Internet	1 %
7	repositorio.unsa.edu.pe Fuente de Internet	1 %
8	vsip.info Fuente de Internet	1 %

9	1library.co Fuente de Internet	1 %
10	www.fao.org Fuente de Internet	1 %
11	hdl.handle.net Fuente de Internet	<1 %
12	www.inti.gov.ar Fuente de Internet	<1 %
13	cybertesis.uni.edu.pe Fuente de Internet	<1 %
14	www.cenam.mx Fuente de Internet	<1 %
15	www.codexalimentarius.org Fuente de Internet	<1 %
16	www.dspace.uce.edu.ec Fuente de Internet	<1 %
17	archive.org Fuente de Internet	<1 %
18	repositorio.unp.edu.pe Fuente de Internet	<1 %
19	Submitted to Universidad Continental Trabajo del estudiante	<1 %
20	repositorio.unprg.edu.pe Fuente de Internet	<1 %

21	infoleg.mecon.gov.ar Fuente de Internet	<1 %
22	prezi.com Fuente de Internet	<1 %
23	idoc.pub Fuente de Internet	<1 %
24	www.slideshare.net Fuente de Internet	<1 %
25	es.scribd.com Fuente de Internet	<1 %
26	docs.com Fuente de Internet	<1 %
27	edoc.pub Fuente de Internet	<1 %
28	http://tationslideshare.net/ , Fuente de Internet	<1 %
29	www.eca.or.cr Fuente de Internet	<1 %
30	repositorio.unprg.edu.pe:8080 Fuente de Internet	<1 %
31	www.dspace.uce.edu.ec:8080 Fuente de Internet	<1 %
32	www.emcali.com.co Fuente de Internet	<1 %

33	Submitted to Universidad Nacional Pedro Ruiz Gallo Trabajo del estudiante	<1 %
34	cicytac.cba.gov.ar Fuente de Internet	<1 %
35	idus.us.es Fuente de Internet	<1 %
36	repositorio.unac.edu.pe Fuente de Internet	<1 %
37	abello.dic.uchile.cl Fuente de Internet	<1 %
38	repositorio.uladech.edu.pe Fuente de Internet	<1 %
39	sedici.unlp.edu.ar Fuente de Internet	<1 %
40	upc.aws.openrepository.com Fuente de Internet	<1 %
41	jdsupply.deere.com Fuente de Internet	<1 %
42	repositorio.lamolina.edu.pe Fuente de Internet	<1 %
43	dergipark.org.tr Fuente de Internet	<1 %
44	repositorio.umsa.bo	



Fuente de Internet

<1 %

45

revistas.up.ac.pa

Fuente de Internet

<1 %

46

Shayesteh Dadfarnia, Ali Mohammad Haji Shabani, Ellahe Kamranzadeh. "Selective cloud point extraction and preconcentration of trace amounts of cadmium prior to flame atomic absorption spectrometric determination", Journal of the Brazilian Chemical Society, 2010

Publicación

<1 %

47

ebin.pub

Fuente de Internet

<1 %

48

repositorio.unfv.edu.pe

Fuente de Internet

<1 %

49

riul.unanleon.edu.ni:8080

Fuente de Internet

<1 %

50

www.dm.uba.ar

Fuente de Internet

<1 %

51

www.repositorioacademico.usmp.edu.pe

Fuente de Internet

<1 %

52

Submitted to Universidad Nacional del Centro del Peru

Trabajo del estudiante

<1 %



Recibo digital

Este recibo confirma que su trabajo ha sido recibido por Turnitin. A continuación podrá ver la información del recibo con respecto a su entrega.

La primera página de tus entregas se muestra abajo.

Autor de la entrega: **Sindy Narani**
Título del ejercicio: **DESARROLLO Y VALID**
Título de la entrega: **TESIS DESARROLLO Y VALIDACION**
Nombre del archivo: **aaAATESIS_FINAL_OCTUBRE_29.docx**
Tamaño del archivo: **4.2M**
Total páginas: **76**
Total de palabras: **11,699**
Total de caracteres: **63,057**
Fecha de entrega: **29-oct.-2022 02:02p. m. (UTC-0500)**
Identificador de la entre... **1938732927**

 **UNIVERSIDAD NACIONAL**
PEDRO RUIZ GALLO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
E INDUSTRIAS ALIMENTARIAS


ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA

TESIS

**Desarrollo y validación del método de titulación potenciométrica
para la cuantificación del contenido de cobre en muestras de
despacho usando el equipo OMNIS SAMPLE ROBOT.**

**PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE
INGENIERA QUÍMICA**

AUTORA:
BACH. SINDY NARANI MARTINEZ GUILLEN
ASESOR:
Dr. CESAR ALBERTO GARCIA ESPINOZA - <https://orcid.org/0000-0003-2883-2127>

LAMBATEQUE - PERU
2022



ACTA DE SUSTENTACIÓN

ACTA DE SUSTENTACIÓN VIRTUAL N°066-UINV-FIQIA

Siendo las 09:00 am del día 31 de Agosto del 2022, se reunieron vía plataforma virtual, <https://meet.google.com/ohf-xqau-pny?authuser=0>, los miembros de jurado evaluador de la Tesis Titulada: **“Desarrollo y validación del método de titulación potenciométrico para la cuantificación del contenido de cobre en muestras de despacho usando el equipo OMNIS SAMPLE ROBOT”** designados por Decreto N° 014-2020-VIRTUAL-UINV-FIQIA. de fecha 19 de octubre del 2020 con la finalidad de Evaluar y Calificar la sustentación de la tesis antes mencionada, conformados por los siguientes docentes:

- Dr. José Luis Venegas Kemper..... Presidente
- Dr. Luis Antonio Pozo Suclupe Secretario
- Msc. Manuel Antonio Diaz Paredes..... Vocal.

La tesis fue asesorada por el Dr. Cesar Alberto García Espinoza nombrado por Decreto N° 009-2020- VIRTUAL-UINV-FIQIA de fecha 27 de agosto del 2020. El acto de sustentación fue autorizado por Decreto N° 263-2022-D-FIQIA-VIRTUAL de fecha 16 de agosto del 2022. La Tesis fue presentada y sustentada por la Bachiller: **MARTINEZ GUILLEN SINDY NARANI** y tuvo una duración de 30 minutos.


Después de la sustentación, y absueltas las preguntas y observaciones de los miembros del jurado; se procedió a la calificación respectiva, otorgándole el calificativo de (20) (veinte) en la escala vigesimal, mención Excelente. Por lo que quedan APTO (s) para obtener el Título Profesional de Ingeniera Química de acuerdo con la Ley Universitaria 30220 y la normatividad vigente de la Facultad de Ingeniería Química e Industrias Alimentarias y la Universidad Nacional Pedro Ruiz Gallo.

Siendo las 10:10 am. se dio por concluido el presente acto académico, dándose conformidad al presente acto, con la firma de los miembros del jurado.

Firmas


.....
Dr. José Luis Venegas Kemper
Presidente


.....
Dr. Luis Antonio Pozo Suclupe
Secretario


.....
Msc. Manuel Antonio Diaz Paredes
Vocal


.....
Dr. Cesar Alberto García Espinoza
Asesor

"AÑO DEL FORTALECIMIENTO DE LA SOBERANÍA NACIONAL"

CONSTANCIA DE SIMILITUD

Por el presente documento se deja constancia, que se ha revisado el Informe de Tesis, titulado "DESARROLLO Y VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE TITULACIÓN POTENCIOMÉTRICO PARA LA CUANTIFICACIÓN DEL CONTENIDO DE COBRE EN MUESTRAS DE DESPACHO USANDO EL EQUIPO OMNIS SAMPLE ROBOT", elaborado por la autora:

Bachiller: Sindy Narani Martínez Guillen

La revisión se realizó con el programa anti plagio TURNITIN, registrado con el identificador N° 1847481149, de fecha 30 de mayo del 2022, dando el siguiente resultado:

PORCENTAJE DE SIMILITUD: 17 %

Se adjunta copia del resumen de coincidencias, y se firma dando constancia del porcentaje de similitud, y pueda ser utilizado para los fines que considere conveniente.

Lambayeque, 03 de agosto del 2022


Dr. Cesar Alberto Garcia Espinoza
Asesor
