

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA JUAN MISAEL SARACHO**  
**FACULTAD DE CIENCIAS Y TECNOLOGÍA**  
**CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE FLUORESCENCIA DE  
RAYOS X PARA LA DETERMINACIÓN DE SODIO Y POTASIO  
EN LA FÁBRICA DE CEMENTO EL PUENTE**

**Por:**

**PAMELA CABERO OLARTE**

**Modalidad de graduación Proyecto de grado presentado a consideración de la  
“UNIVERSIDAD AUTÓNOMA JUAN MISAEL SARACHO”, como requisito  
para optar el grado académico de Licenciatura en Ingeniería Química.**

**4 Agosto 2015**

**TARIJA-BOLIVIA**

### **Dedicatoria**

Este proyecto dedico a mis padres quienes me han apoyado para llegar a esta instancia de mis estudios ya que ellos siempre han estado presentes para apoyarme moral y psicológicamente. También le dedico a mi hermana quien ha sido mi ejemplo para nunca rendirme en los estudios y en todos los aspectos de la vida.

## ÍNDICE

<b>Advertencia</b> .....	i
<b>Dedicatoria</b> .....	ii
<b>Agradecimiento</b> .....	iii
<b>Pensamiento</b> .....	iv
<b>Resumen ejecutivo</b> .....	v

## INTRODUCCIÓN

<b>Antecedentes</b> .....	1
<b>Objetivos</b> .....	2
Objetivo General.....	2
Objetivos Específicos .....	2
<b>Justificación</b> .....	2
Justificación Técnica- Económica.....	3
Justificación Ambiental .....	3
Justificación Social .....	3
Justificación Personal .....	4

# Capítulo I

## Marco Teórico

<b>1.1 Validación de métodos analíticos .....</b>	<b>5</b>
1.1.1 Criterios de validación de métodos analíticos .....	6
1.1.1.1 Linealidad del método .....	6
1.1.1.2 Precisión del método .....	7
1.1.1.3 Repetibilidad del método .....	8
1.1.1.4 Robustez del método .....	9
1.1.1.5 Límite de detección .....	10
1.1.1.6 Límite de cuantificación .....	11
1.1.1.7 Incertidumbre .....	12
1.1.1.8 Intervalo de trabajo .....	13
1.1.1.9 Gráficos de control .....	14
1.1.1.10 Análisis de resultados .....	15
<b>1.2 Mediciones estadísticas utilizadas en la validación .....</b>	<b>16</b>
1.2.1 Media .....	16
1.2.2 Desviación estándar .....	16
1.2.3 Coeficiente de variación.....	17
1.2.4 Varianza.....	17
<b>1.3 Método por espectrometría de fluorescencia de rayos X.....</b>	<b>18</b>
1.3.1 Fundamento de la fluorescencia de rayos X .....	19
1.3.2 Aplicaciones de la fluorescencia de rayos X en la producción de cemento.....	23
1.3.3 Metodología del análisis por XRF .....	24
1.3.4 Análisis cuantitativo .....	25
1.3.5 Espectrómetro de fluorescencia de rayos X serie ARL-9990.....	26
1.3.5.1 Descripción del equipo.....	27
1.3.5.2 Interior del instrumento ARL-9900 .....	29
<b>1.4 Preparación de muestras .....</b>	<b>41</b>
1.4.1 Preparación de muestras sólidas .....	43
1.4.2 Preparación de muestras en polvo .....	45

1.4.3 Preparación de muestras líquidas .....	48
<b>1.5 Calibración del espectrómetro ARL-900 .....</b>	<b>49</b>
<b>1.6 Muestreo .....</b>	<b>50</b>
<b>1.7 Normas y guías de referencia .....</b>	<b>52</b>
1.7.1 Guía EURACHEM para la validación de métodos .....	52
1.7.1.1 Guía de laboratorio para la Validación de Métodos y Temas Relacionados. ..	52
1.7.1.2 Guía para la determinación de la Incertidumbre en Métodos Analíticos. ....	53
1.7.2 Norma Internacional ISO/IEC 17025 .....	55
1.7.3 Norma Internacional ISO 29581-2.....	56

## **Capítulo II**

### **Parte Experimental**

<b>2.1 Definición de muestreo .....</b>	<b>57</b>
2.1.1 Tipos de muestreo.....	57
2.1.1.1 No aleatorio. ....	57
2.1.1.2 Aleatorio .....	57
2.1.2 Tipo de muestreo elegido para el trabajo .....	58
2.1.3 Propiedades fisicoquímicas de las muestras patrones .....	59
<b>2.2 Descripción del método de preparación de muestras .....</b>	<b>59</b>
<b>2.3 Metodología para la obtención de resultados .....</b>	<b>60</b>
2.3.1 Determinación del Límite de detección .....	60
2.3.2 Determinación del Límite de cuantificación .....	61
2.3.3 Determinación del Intervalo de trabajo .....	62
2.3.4 Determinación de la Precisión .....	64
2.3.5 Determinación de la Repetibilidad.....	65
2.3.6 Determinación de la Robustez .....	66
2.3.7 Determinación de la Incertidumbre .....	67
2.3.8 Elaboración de gráficos de control .....	67
2.3.9 Análisis de resultados .....	68

## **Capítulo III**

### **Resultados y discusión**

<b>3.1 Resultados para Óxido de Potasio .....</b>	<b>69</b>
3.1.1 Determinación del Límite de detección .....	69
3.1.2 Determinación del Límite de cuantificación .....	72
3.1.3 Determinación del Intervalo de trabajo y linealidad del método.....	73
3.1.4 Determinación de la Precisión .....	74
3.1.5 Determinación de la Repetibilidad .....	78
3.1.6 Determinación de la robustez.....	79
3.1.7 Elaboración de gráficos de control .....	81
3.1.8 Incertidumbre.....	84
3.1.9 Análisis de resultados.....	85
<b>3.2 Resultados para Óxido de Sodio .....</b>	<b>87</b>
3.2.1 Determinación del Límite de detección .....	87
3.2.2 Determinación del Límite de cuantificación .....	90
3.2.3 Determinación del Intervalo de trabajo y linealidad del método.....	91
3.2.4 Determinación de la Precisión .....	92
3.2.5 Determinación de la Repetibilidad .....	95
3.2.6 Determinación de la robustez.....	96
3.2.7 Elaboración de gráficas de control .....	98
3.2.8 Incertidumbre.....	101
3.2.9 Análisis de resultados.....	102

## **Capítulo IV**

### **Conclusiones y Recomendaciones**

<b>4.1 Conclusiones .....</b>	<b>104</b>
<b>4.2 Recomendaciones.....</b>	<b>105</b>
<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>106</b>
<b>ANEXOS</b>	

## Índice de cuadros y/o Tablas

<b>Tabla I.1 Datos de los cristales .....</b>	<b>34</b>
<b>Tabla I.2 Configuración fija del SmartGonio .....</b>	<b>35</b>
<b>Tabla I.3 Lista de filtros de haz primario .....</b>	<b>37</b>
<b>Tabla I.4 Métodos para la preparación de muestras .....</b>	<b>42</b>
<b>Tabla II.1 Análisis físicos de muestras patrones mandadas a validar .....</b>	<b>59</b>
<b>Tabla II.2 Diseño para calcular la robustez .....</b>	<b>66</b>
<b>Tabla II.3 Límite inferior y superior .....</b>	<b>67</b>
<b>Tabla III.1 Patrones certificados valores K2O .....</b>	<b>67</b>
<b>Tabla III.2 Lecturas de intensidades de muestra blanca .....</b>	<b>70</b>
<b>Tabla III.3 Resultados de los cálculos del límite de detección K2O .....</b>	<b>71</b>
<b>Tabla III.4 Resultados de los cálculos del límite de cuantificación K2O .....</b>	<b>72</b>
<b>Tabla III.5 Mediciones de intensidades para tres curvas de calibración distintas.....</b>	<b>73</b>
<b>Tabla III.6 Varianza residual de K2O curva 1 .....</b>	<b>75</b>
<b>Tabla III.7 Varianza residual de K2O curva 2 .....</b>	<b>75</b>
<b>Tabla III.8 Varianza residual de K2O curva 3 .....</b>	<b>76</b>
<b>Tabla III.9 Resultados de varianza residual para K2O curvas 1,2 y 3.....</b>	<b>76</b>
<b>Tabla III.10 Resultados de comparaciones de curvas para K2O.....</b>	<b>78</b>
<b>Tabla III.11 Lectura de patrones .....</b>	<b>79</b>
<b>Tabla III.12 Repetibilidad del método.....</b>	<b>79</b>
<b>Tabla III.13 Cálculo de la robustez.....</b>	<b>80</b>
<b>Tabla III.14 Mediciones de intensidades para gráficos de control K2O .....</b>	<b>81</b>
<b>Tabla III.15 Lectura de diferentes laboratorios K2O .....</b>	<b>84</b>
<b>Tabla III.16 Resultados de validación del método para K2O .....</b>	<b>85</b>

<b>Tabla III.17 Patrones certificados valores de Na<sub>2</sub>O .....</b>	<b>87</b>
<b>Tabla III.18 Medición de intensidades muestra en blanco Na<sub>2</sub>O .....</b>	<b>88</b>
<b>Tabla III.19 Resultados de los cálculos del límite de detección.....</b>	<b>89</b>
<b>Tabla III.20 Resultados de los cálculos del límite de cuantificación.....</b>	<b>90</b>
<b>Tabla III.21 Mediciones de intensidades de calibración para tres curvas distintas.....</b>	<b>91</b>
<b>Tabla III.22 Valores residuales de Na<sub>2</sub>O curva1 .....</b>	<b>92</b>
<b>Tabla III.23 Valores residuales de Na<sub>2</sub>O curva2 .....</b>	<b>93</b>
<b>Tabla III.24 Valores residuales de Na<sub>2</sub>O curva3 .....</b>	<b>93</b>
<b>Tabla III.25 Resultados de comparaciones de curvas para Na<sub>2</sub>O .....</b>	<b>95</b>
<b>Tabla III.26 Lectura de patrones certificados de Na<sub>2</sub>O .....</b>	<b>96</b>
<b>Tabla III.27 Repetibilidad del método Na<sub>2</sub>O.....</b>	<b>96</b>
<b>Tabla III.28 Cálculo de la robustez Na<sub>2</sub>O.....</b>	<b>97</b>
<b>Tabla III.29 Mediciones para la elaboración de gráficas de control .....</b>	<b>98</b>
<b>Tabla III.30 Lectura de diferentes laboratorios Na<sub>2</sub>O .....</b>	<b>101</b>
<b>Tabla III.31 Resultado de validación del método para Na<sub>2</sub>O .....</b>	<b>102</b>



## Índice de figuras y Gráficas

Figura I.1 Curva normal.....	14
Figura I.2 Excitación de átomos.....	20
Figura I.3 Excitación con otra radiación .....	21
Figura I.4 Esquema de un espectrómetro de rayos X .....	22
Figura I.5 Espectrómetro ARL-9900 .....	28
Figura I.6 Vista trasera del instrumento .....	28
Figura I.7 Pantalla del instrumento.....	29
Figura I.8 Vista general del instrumento ARL 9900 .....	30
Figura I.9 Ubicación y nombre de cada placa .....	30
Figura I.10 Cambiador de colimadores.....	33
Figura I.11 Goniómetro .....	35
Figura I.12 Difractómetro XRD.....	37
Figura I.13 Carga manual de muestras .....	39
Figura I.14 Sistema de carga de muestra .....	40
Figura I.15 Preparación de muestras metales duros .....	45
Figura I.16 Preparación de muestras prensadas .....	46
Figura I.17 Preparación de muestras fundidas .....	47
Figura I.18 Preparación de muestras líquidas .....	48
Figura III.1 Prueba de Fisher.....	77
Gráfica III.1 Curva de calibración de K2O .....	70
Gráfica III.2 Resultados de residuales para K2O .....	74
Gráfica III.3 Gráficas de control blanco K2O .....	82

<b>Gráfica III.4 Gráficas de control 1,4 % K<sub>2</sub>O .....</b>	<b>82</b>
<b>Gráfica III.5 Gráficas de control 1,6 % K<sub>2</sub>O .....</b>	<b>83</b>
<b>Gráfica III.6 Gráficas de control 1,8 % K<sub>2</sub>O .....</b>	<b>83</b>
<b>Gráfica III.7 Gráficas de control 2 % K<sub>2</sub>O .....</b>	<b>84</b>
<b>Gráfica III.8 Curva de calibración de Na<sub>2</sub>O patrón.....</b>	<b>88</b>
<b>Gráfica III.9 Residuales de Na<sub>2</sub>O .....</b>	<b>92</b>
<b>Gráfica III.10 Gráfico de control blanco de Na<sub>2</sub>O.....</b>	<b>98</b>
<b>Gráfica III.11 Gráficas de control 0,4 % Na<sub>2</sub>O .....</b>	<b>99</b>
<b>Gráfica III.12 Gráficas de control 0,6 % Na<sub>2</sub>O .....</b>	<b>99</b>
<b>Gráfica III.13 Gráficas de control 0,8 % Na<sub>2</sub>O .....</b>	<b>100</b>
<b>Gráfica III.14 Gráficas de control 1 % Na<sub>2</sub>O .....</b>	<b>100</b>