

Capítulo I

1.1 Validación de métodos analíticos

La validación de un método analítico es el proceso que permite demostrar que los resultados producidos por el mismo son fiables y repetibles, y que el método es adecuado para su respectiva aplicación en el laboratorio. Se trata de probar la calidad del procedimiento analítico y la capacidad del laboratorio determinando sus características sobre la base de ciertos parámetros estadísticos. Por lo tanto, se constituye en un componente esencial de las medidas que un laboratorio debe implementar para producir datos analíticos confiables.

La validación de métodos implica la adecuación del método analítico y sus parámetros de calidad, a las necesidades requeridas específicamente por el laboratorio en cuestión.

“Validación es la confirmación mediante el examen y la obtención de evidencias objetivas que aseguran el cumplimiento de una serie de requerimientos particularmente definidos para aplicaciones concretas” (ISO 8402-1994 o NCh2000-ISO 8402). Para la validación de un método analítico se determinan los siguientes criterios de calidad:

- Linealidad del método.
- Precisión del método.
- Repetibilidad del método.
- Robustez del método.
- Límite de detección.
- Límite de cuantificación.
- Intervalo de trabajo.
- Incertidumbre.
- Gráficas de control.
- Análisis de resultados.

La validación de métodos analíticos se realiza para cumplir con los requisitos de las normas internacionales. Norma ISO 17025 (Acreditación de laboratorios de ensayo y calibración), BPM (Industria Farmacéutica), Norma ISO 15189 (Acreditación de laboratorios clínicos) y organismos internacionales como FAO, USP, y otras farmacopeas.

Para realizar la validación se debe realizar tres etapas previas que son:

- Búsqueda Bibliográfica.
Esta búsqueda de información puede ser en textos oficiales y publicaciones.
- Definir las condiciones
Para definir las condiciones se debe tener claros los equipos a utilizar, reactivos y el muestreo que se va a realizar.
- Estandarizar el método.
Se debe encontrar las condiciones óptimas, practicidad e idoneidad.

Y los requisitos que se debe cumplir para realizar una validación son:

- Instrumentos calificados.
- Métodos documentados.
- Analistas calificados.
- Patrones de referencia confiables.
- Integridad de la muestra.
- Plan maestro de validación.

1.1.1 Criterios de validación de métodos analíticos

1.1.1.1 Linealidad del método

La linealidad se puede definir como la capacidad de un método para dar respuestas relacionadas linealmente con la concentración del analito dentro de un determinado intervalo o rango de concentraciones. Para estimar la bondad con la que los datos experimentales se ajustan a una línea recta se calcula el coeficiente de correlación. Un

valor de 1 corresponde a un ajuste perfecto a una línea recta mientras que un valor de cero indica que no hay correlación lineal alguna entre las respuestas y la concentración.

También puede utilizarse el coeficiente de correlación al cuadrado. Para un componente mayoritario un valor de correlación al cuadrado por encima de 0.995 se considera un buen ajuste para la mayoría de los fines. Si el valor disminuye lentamente o de repente con el tiempo entonces algo no funciona correctamente con el mismo.

Los criterios de aceptación para la linealidad de un método son:

- CV menor o igual a 2 % (Desviación estándar relativa o coeficiente de variación)
- R mayor o igual a 0.99 (el coeficiente de correlación es una medida del grado de asociación entre las mediciones y la concentración del analito)
- R² mayor o igual a 0.98 (el coeficiente de determinación mide la exactitud con que se ajusta la curva de regresión a los valores experimentales)
- b aproximadamente igual a 0 (Intercepto de la línea)
- m igual a la sensibilidad del sistema (pendiente de la línea)

1.1.1.2 Precisión del método

La precisión se define en términos simples como el grado de concordancia mutua entre los datos que se han obtenido de una misma forma. La precisión constituye una medida de error aleatorio.

La precisión es una medida de qué tan cercanos están los resultados unos con respecto a los otros y por lo general se expresa mediante medidas tales como la desviación estándar la cual describe la dispersión de los resultados. Adicionalmente, una expresión cada vez más común de exactitud es la “incertidumbre de medición”, la cual proporciona una figura única de expresión de la exactitud.

“La precisión depende solo de la distribución de los errores aleatorios y no se relaciona con el valor verdadero o valor referencia” (Desarrollo de Procedimiento para la Validación de Métodos de Análisis de Metales en agua por Espectrometría de Absorción Atómica, ARIAS, Cristina, 2008).

Las medidas de precisión más comunes son la repetibilidad y la reproducibilidad.

La repetibilidad es la cercanía entre sí de las medidas obtenidas con el mismo método, sobre idéntico material o muestra, en las mismas condiciones (operador, laboratorio, instrumentación, etc.) y un intervalo de tiempo pequeño, y puede medirse solamente dentro del laboratorio; mientras que la reproducibilidad, es la cercanía entre sí de las medidas obtenidas por el mismo método sobre idéntico material, bajo condiciones diferentes, y solo puede medirse en estudios interlaboratorios.

Usualmente, las medidas cuantitativas de la precisión son la desviación estándar o la desviación estándar relativa.

La precisión está relacionada con la disposición de las medidas alrededor de su valor medio o central y corresponde al grado de concordancia entre ensayos individuales cuando el método se aplica repetidamente a múltiples alícuotas de una muestra homogénea.

1.1.1.3 Repetibilidad del método

La repetibilidad es una medida estadística de la consistencia entre medidas repetidas de una misma muestra. Generalmente se la denomina como r_1 y su valor se expresa como una proporción. Un valor de repetibilidad de uno indica que la media es perfectamente consistente y repetible, y que el analista no comete ningún error en la medición de ese carácter. Un valor de cero indica que las medidas repetidas obtenidas de ese carácter son distintas como si se hubieran tomado a partir de muestras distintas tomadas al azar.

Para valorar el grado de repetibilidad de una determinada medición, el analista debe medir la misma muestra al menos dos veces. La segunda medición, evidentemente, debe realizarse sin recordar ni comprobar cuál era el valor obtenido en la primera medición. Un buen método puede ser medir una primera vez de 10 a 20 porciones de la muestra, guardarlas y al azar volver a medir las mismas muestras.

Los valores de repetibilidad de los distintos caracteres pueden ser muy variables. Los principales factores implicados en esta variabilidad son:

- La facilidad en tomar la muestra
- El tamaño de la muestra
- El rango de variación de la media

De acuerdo con el vocabulario Internacional de Metrología, la repetibilidad de resultados de mediciones es:

La proximidad de concordancia entre los resultados de mediciones sucesivas del mismo mensurado bajo las mismas condiciones de medición. Donde:

- Estas condiciones son llamadas condiciones de repetibilidad.
- Las condiciones de repetibilidad incluyen: el mismo procedimiento de medición, el mismo observador, el mismo instrumento de medición, utilizado bajo las mismas condiciones, el mismo lugar y la repetición en un periodo corto de tiempo.
- La repetibilidad puede ser expresada cuantitativamente en términos de la dispersión característica de los resultados.

1.1.1.4 Robustez del método

Es la capacidad del método analítico para no ser afectado por pequeños pero deliberados cambios en las condiciones experimentales. El estudio de la robustez del método trata de evaluar cómo la variación aleatoria de las condiciones experimentales repercute en la variabilidad de los resultados obtenidos, expresada como desviación

estándar absoluta, desviación estándar relativa o coeficiente de variación de los mismos.

La robustez es importante en métodos de rutina, que se van a aplicar durante largos periodos de tiempo, a fin de asegurar su fiabilidad. También es muy importante en aquellos métodos relativamente complejos, por estar las muestras sometidas a distintas etapas de tratamiento que tienden a romper la cadena de trazabilidad. Se recomienda que todo método analítico nuevo se someta a pruebas de robustez antes de ser aceptado como un método autorizado para un laboratorio.

Para evaluar la robustez del método hay que identificar cuáles son los factores experimentales críticos en dicho método. Estos test de robustez permiten además establecer los márgenes entre los que pueden variar los factores experimentales críticos para, de esta forma, mejorar la exactitud y la precisión de los resultados obtenidos con el método.

Todos los métodos, sea cual sea la técnica empleada, son susceptibles a ser sometidos a un estudio de robustez. Algunos pueden tener muchos parámetros sobre los que actuar y otros menos. Además estos no tienen por qué ser solo factores relacionados con la medida final, sino que pueden ser de cualquier etapa del procedimiento analítico. Por esto la primera etapa del estudio es precisamente analizar todo el método y definir qué factores son los que espera que influyan más en el resultado final. (AEFI, 2001).

1.1.1.5 Límite de detección

El límite de detección se define como la concentración menor del analito que puede detectarse con un grado especificado de certeza aplicando un determinado método de análisis.

“Para una apropiada validación y selección de un procedimiento o método analítico, es importante tener la información del menor límite al cual el analito puede ser detectado o determinado con suficiente confianza” (*Guía para la validación de los*

métodos de análisis de lodos y suelos, Comisión de Normalización y Acreditación (CNA) de la Sociedad Chilena de la Ciencia del Suelo, 2007)

Es un parámetro de mérito que nos proporciona información acerca de la presencia de un analito en una muestra dada. De hecho, se lo define como la menor concentración de un analito que puede ser detectado pero no necesariamente cuantificado, a un dado nivel de confianza.

La Guía Eurachem define al límite de detección como: “El menor contenido del analito, si está presente, que será detectado y que puede ser identificado”

La ISO utiliza como un término general “Valor mínimo detectable de la variable de estado definida”. La IUPAC (*International Union for Pure and Applied Chemistry*) es cautelosa en el uso de “límite de detección” prefiriendo definirlo como el “valor (verdadero) mínimo detectable”

La Guía Eurachem indica que normalmente, para propósitos de validación es suficiente proporcionar un indicativo del nivel al cual la detección resulta problemática.

Para este propósito la aproximación “blanco + 3 desviaciones estándar)” usualmente será suficiente; por lo tanto, el límite de detección (LoD) se expresa como la concentración del analito que corresponde al promedio de los valores de los blancos de la muestra + 3 desviaciones estándar.

1.1.1.6 Límite de cuantificación

Aunque un laboratorio puede detectar un producto químico a niveles por encima del límite de detección, el producto químico está todavía presente en una cantidad muy baja. Por esta razón, un laboratorio puede no sentirse como poniendo un valor numérico a ese nivel. Esto conduce a la necesidad de la cuantificación, que es mayor que el límite de detección.

El límite de cuantificación también llamado límite de determinación es la concentración mínima de analito que puede cuantificarse con una exactitud y precisión aceptable, puede considerarse como el límite inferior del intervalo lineal.

El límite de cuantificación, también se define por diversas convenciones como la concentración del analito correspondiente al valor del blanco de muestra más 5,6 o 10 desviaciones estándar de la media del blanco.

Es un parámetro que nos informa acerca de la menor cantidad de analito que puede ser determinada en una muestra con un nivel de incertidumbre aceptable, a un dado nivel de confianza.

La Guía Eurachem indica que el límite de cuantificación puede ser estimado como la concentración del analito que corresponde al promedio de los valores de los blancos de la muestra + k (5,6 o 10) desviaciones estándar. Donde k es un factor numérico elegido de acuerdo al nivel de confianza deseado.

1.1.1.7 Incertidumbre

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

La guía Eurachem define incertidumbre como el parámetro asociado con el resultado de una medida que caracteriza la dispersión de los valores que se pueden atribuir razonablemente al analizado. Según el VIM (Vocabulario Internacional de Metrología), el analizado es “la magnitud sujeta a medida”. Por tanto, un analizado se refiere al analito o a la propiedad fisicoquímica que estamos determinando. Sin embargo, el analizado debe interpretarse correctamente para considerar todas las fuentes de incertidumbre.

El parámetro de incertidumbre puede ser, por ejemplo, una desviación estándar (o múltiplo dado de ella) o la amplitud de un intervalo de confianza.

La incertidumbre de la medición no implica duda acerca de la validez de una medición; por el contrario, implica un incremento de la confianza en la validez del resultado de una medición.

- Fuentes de Incertidumbre

En la práctica la Incertidumbre puede ser el resultado de varias fuentes, como por ejemplo interferencias, muestreo, condiciones de almacenamiento, efectos instrumentales, pureza de los reactivos, condiciones ambientales, incertidumbre en el peso y volumen de reactivos, aproximaciones y suposiciones incorporadas al método de análisis y a procedimientos, y variaciones aleatorias.

-Componentes de la Incertidumbre

En la estimación de la incertidumbre puede ser necesario tomar cada fuente de incertidumbre y tratarla por separado para obtener la contribución de esa fuente. Cada una de estas contribuciones a la incertidumbre, se entiende como un componente de la incertidumbre.

- ***Incertidumbre Estándar.*** Este componente está expresado como una desviación estándar.
- ***Incertidumbre estándar combinada.*** Es una estimación de la desviación estándar igual a la raíz cuadrada positiva del total de la varianza obtenida por la combinación de todos los componentes de la incertidumbre.
- ***Incertidumbre expandida.*** Provee un intervalo dentro del cual el valor del analito es dado con un alto nivel de confianza. La incertidumbre expandida se obtiene multiplicando la incertidumbre estándar combinada por un factor k . La elección del factor k es en el nivel de confianza deseado.

1.1.1.8 Intervalo de trabajo

El intervalo de trabajo se define como el intervalo comprendido entre las concentraciones superior e inferior (incluyendo dichas concentraciones) y para las

que ha demostrado que el analito es cuantificado con un nivel satisfactorio de repetibilidad, recuperación y linealidad.

1.1.1.9 Gráficos de control

Un proceso de control es aquel cuyo comportamiento con respecto a variaciones es estable en el tiempo. Los gráficos de control se utilizan como técnica de diagnósticos estadísticos para supervisar procesos e identificar inestabilidad y circunstancias anormales.

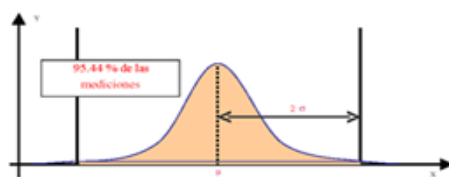
Un gráfico de control es un gráfico lineal en el que se han determinado estadísticamente un límite superior (límite de control superior) y un límite inferior (límite de control inferior) a ambos lados de la media o línea central. La media refleja el producto del proceso. Los límites de control proveen señales estadísticas que sirven para controlar la variabilidad o estabilidad de un proceso.

Estos límites surgen de la hipótesis de que la distribución de las observaciones es normal. En general, se utilizan los límites de 2 sigmas observaciones o de 3 sigmas alrededor de la media (Figura 1.1)

Una particularidad muy utilizada de la curva normal es que:

- Entre el valor de la media más sigma y el valor de la media menos sigma está comprendido el 68.26% de las mediciones.
- Entre el valor de la media más tres sigma y el valor de la media menos tres sigma está comprendido el 99.74 % de las mediciones.

Figura 1.1 Curva normal



Fuente: Estudio de Validación de métodos analíticos (Una guía práctica para laboratorios químicos) Swedish National Food administration

El objetivo de un gráfico de control no es lograr un estado de control estadístico como un fin, sino reducir la variación.

Las variaciones del proceso se pueden rastrear por dos tipos de causas:

- Común o (aleatoria), que es inherente al proceso.
- Especial (o asignable), que causa una variación excesiva.

Las causas asignables son de difícil identificación y eliminación. Las causas aleatorias sí pueden ser descubiertas y eliminadas, para alcanzar el objetivo de estabilizar el proceso.

Si todos los puntos del gráfico se encuentran entre los dos límites de control se considera que el proceso está controlado. Una señal fuera de control aparece cuando un punto trazado cae fuera de los límites, los cuales se atribuye a alguna causa asignable y entonces comienza la búsqueda de tales causas.

1.1.1.10 Análisis de resultados

El análisis de resultados consiste en explicar los resultados obtenidos y comparar estos con datos referenciales, es una evaluación crítica de los resultados desde la perspectiva del autor tomando en cuenta los valores determinados en guías de trabajo y autores experimentados en el tema.

Cabe señalar que el análisis de resultados se propone interpretar y analizar los resultados de la investigación de donde saldrán los elementos para plantear las conclusiones, teniendo cuidado de no caer en repeticiones de los resultados. Es una relación entre hechos y explicaciones, sin sintetizar todo lo que se ha dicho. Este espacio en el trabajo está destinado de un cierto modo a respaldar la hipótesis general o de discutirla, y explicar y comparar los resultados obtenidos con la teoría para así hallar las conclusiones.

1.2 Mediciones estadísticas utilizadas en la validación

1.2.1 Media

Conocida también como media aritmética o promedio, es la cantidad total de la variable (muestra o medida) distribuida a partes iguales entre cada observación. En términos matemáticos, es igual a la suma de todos sus valores dividida entre el número de sumandos.

$$X = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

Siendo:

x_i = valor de una lectura.

n = número de lecturas.

1.2.2 Desviación Estándar

La desviación estándar es el promedio de lejanía de los valores obtenidos (lecturas) respecto del promedio.

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

Siendo:

x_i = valor de una lectura.

X = promedio de la totalidad de lecturas.

n = número de lecturas

1.2.3 Coeficiente de variación

El coeficiente de variación es la Desviación estándar dividida por la media. También es conocida como desviación estándar relativa (RSD). El coeficiente de variación puede ser expresado en porcentaje:

$$\%CV = \frac{S}{X} \times 100$$

Siendo:

S = desviación estándar de las lecturas.

X = promedio de la totalidad de lecturas.

1.2.4 Varianza

La varianza es una medida de dispersión definida como el cuadrado de la desviación estándar.

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

Siendo:

x_i = valor de una lectura.

X = promedio de la totalidad de lecturas.

n = número de lecturas

1.3 Método por espectrometría de fluorescencia de rayos X

El método de fluorescencia de rayos X se basa en el estudio de las emisiones de fluorescencia generadas después de la excitación de una muestra mediante una fuente de rayos X. La radiación incide sobre la muestra excitando los átomos presentes en la misma, que emiten a su vez radiación característica denominada fluorescencia de rayos X. Esta radiación, convenientemente colimada incide sobre un cristal analizador que lo difracta en un ángulo dependiendo de su longitud de onda por la ley de Bragg.

Un detector que puede moverse sobre un determinado rango de dicho ángulo mide el valor de la intensidad de radiación en un ángulo determinado y por tanto para una longitud de onda específica, que es función lineal de la concentración del elemento en la muestra que produce tal radiación de fluorescencia.

La fluorescencia de rayos X permite medir hasta 84 elementos de la tabla periódica en muestras de diversas formas y naturaleza: sólidas o líquidas, conductoras o no conductoras. Las muestras típicas incluyen cristales, plásticos, aceites, todos los metales, minerales, materiales refractarios, cementos y materiales geológicos. Todas las muestras no deben reaccionar con los rayos X. Las muestras sólidas se deben someter al análisis en condiciones de vacío; las muestras líquidas se analizan en un entorno de helio. Algunas de las ventajas de la XRF sobre otras técnicas son la velocidad de análisis, la generalmente fácil preparación de las muestras, una estabilidad y una precisión muy buenas y un amplio rango dinámico.

En la industria del cemento desde hace más de 15 años se viene utilizando la fluorescencia por rayos X para el control de materias primas, producción de mezclas crudas, de crudos de alimentación a los hornos de Clinker y cemento.

La fluorescencia de rayos X ha contribuido en la investigación, control de la calidad y en el control de procesos en la industria del cemento, permitiendo obtener

productos de mayor calidad y performance, así también mejorar la productividad en el proceso de la fabricación de cemento.

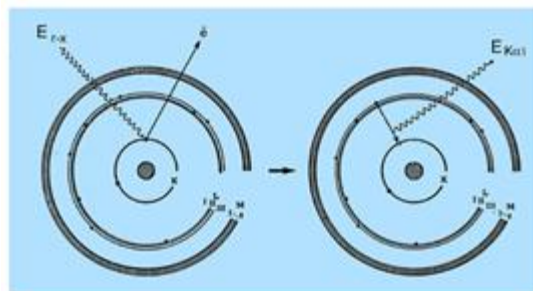
1.3.1 Fundamento de la fluorescencia de rayos X.

Los electrones se encuentran en el átomo distribuidos en los distintos niveles y subniveles de energía. Los electrones se sitúan en estos niveles ocupando primero aquéllos de menor energía hasta colocarse todos; a este estado de mínima energía del átomo se le denomina estado fundamental. Si ahora bombardeamos estos átomos con un haz de electrones o con fotones de rayos X, una pequeña parte de la energía se invierte en la producción del espectro característico de rayos X de los elementos que componen la muestra bombardeada. El proceso de producción de este espectro característico puede esquematizarse del modo siguiente:

Excitación: el choque de un electrón o fotón X incidente con un electrón de las capas internas del átomo, produce la expulsión de dicho electrón quedando el átomo en estado de excitado.

Emisión: este átomo en estado excitado tiende a volver inmediatamente a su estado fundamental, para lo cual se producen saltos de electrones de niveles más externos para cubrir el hueco producido. En este proceso hay un desprendimiento de energía, igual a la diferencia de energía de los niveles entre los que se produce el salto electrónico, en forma de radiación electromagnética correspondiente a la región de rayos X.

Figura 1.2 Excitación de átomos

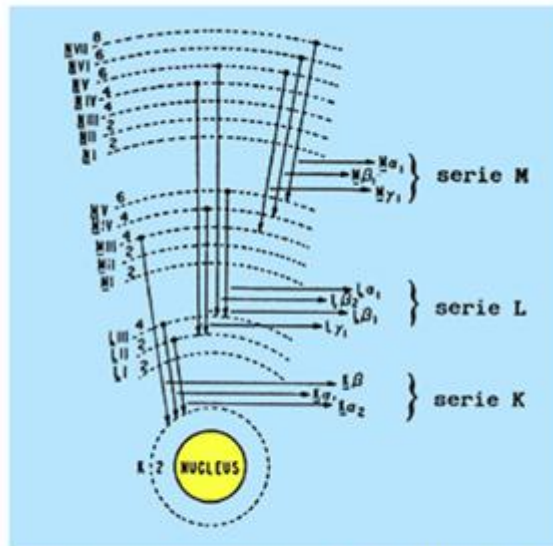


Fuente: Análisis instrumental de D.A Skoog y DM West

A la excitación producida por bombardeo de electrones se le denomina excitación primaria, y a la radiación así obtenida se le llama radiación X primaria. Los tubos de rayos X son fuentes de la radiación X primaria; la radiación X primaria se produce también en la microscopía electrónica, al ser irradiada una muestra por un haz de electrones, donde se utiliza para el análisis químico de la muestra (SEM+WDS, microsonda electrónica).

Al proceso de excitación con otra radiación X se le denomina excitación secundaria, y la radiación X producida por excitación de otra radiación X se denomina radiación X secundaria o radiación de fluorescencia. Es la radiación X secundaria característica la que se utiliza para el análisis químico en los espectrómetros de fluorescencia de rayos X. Al ser, las energías de los distintos niveles electrónicos características para cada tipo de átomos, la radiación X emitida será característica para cada elemento, y, en principio, no dependerá de la sustancia química en la que se encuentre, ya que, en general, estas radiaciones están originadas por transiciones entre los niveles electrónicos internos, cuyas energías no se ven afectadas por el tipo de enlace existente. Cuando la energía de los electrones que inciden sobre un átomo es igual o mayor que la energía del nivel K, puede producirse la expulsión de un electrón de dicha capa K, las transiciones desde niveles superiores dan lugar a una serie de radiaciones características de longitudes de ondas similares que constituyen la serie K (se denominan $K\alpha$, $K\beta$, ...). Es la serie de mayor energía (menor longitud de onda).

Figura 1.3 Excitación con otra radiación



Fuente: Análisis instrumental de D.A Skoog y DM West

Si la vacante se produce en alguno de los subniveles de la capa L, las transiciones desde niveles superiores dan lugar a las radiaciones características de la serie L ($L\alpha$, $L\beta$, ...). Lo mismo puede decirse para la capa M. Aunque el número de radiaciones características posibles para cada elemento es grande, en la práctica la intensidad de muchas de ellas es muy pequeña (probabilidad muy pequeña de que se produzca la transición electrónica que las origina), y no se pueden registrar con los equipos de medida; además, el número de radiaciones que se registran se limita todavía más, debido a que la diferencia de energía entre algunas de ellas es tan pequeña que aparecen juntas. Esto hace que, en la práctica, el espectro característico de un elemento se deduzca a dos o tres a radiaciones de la serie K, y de cuatro a diez de la serie L. Las radiaciones de la serie M en la zona normal de trabajo únicamente suelen aparecer para los elementos más pesados.

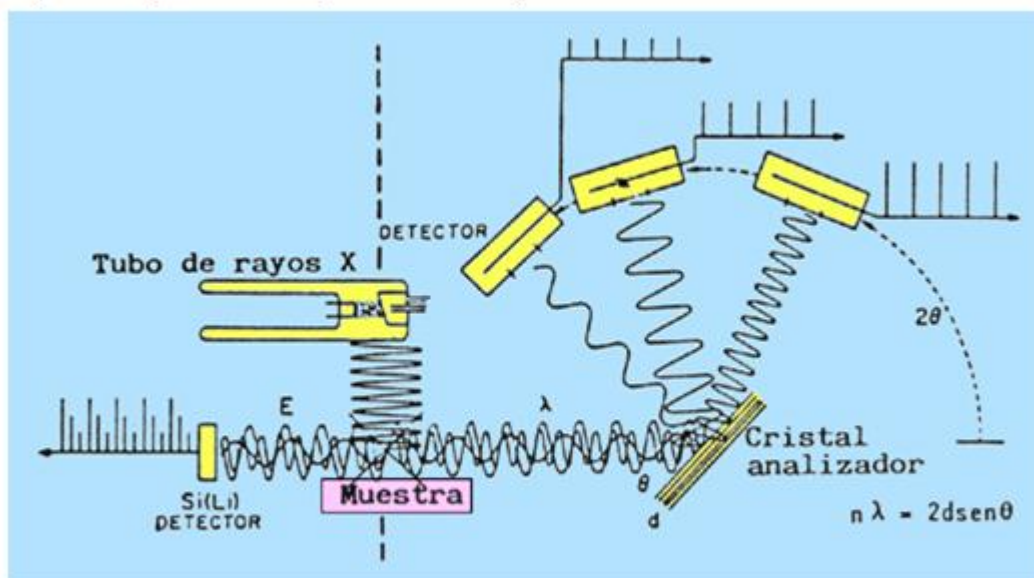
Esquema del equipo

Si podemos identificar la longitud de onda o energía de cada una de estas radiaciones características, podemos conocer los elementos que componen la muestra, y si podemos medir sus intensidades, podremos conocer sus respectivas concentraciones.

La técnica que se encarga de esta tarea recibe el nombre de espectrometría de fluorescencia de rayos X o, también, espectrometría de rayos X; los equipos instrumentales que se utilizan para este fin son los espectrómetros de fluorescencia de rayos X.

La figura I.4 muestra el esquema de un espectrómetro de fluorescencia de rayos X clásico o espectrómetro de rayos X de dispersión de longitudes de onda, llamado así porque el espectro de fluorescencia poli cromático emitido por la muestra, al ser excitada por un haz de radiación producido por un tubo de rayos X, es descompuesto en sus componentes monocromáticas en función de sus longitudes de onda, al difractarse en un mono cristal de espaciado conocido. El haz difractado para cada posición angular del mono cristal incide sobre un detector, generalmente un detector de gas proporcional de flujo o de centelleo, que convierte los fotones en impulsos eléctricos.

Figura I.4 Esquema de un espectrómetro de rayos X



Fuente: Análisis instrumental de D.A Skoog y DM West

De acuerdo con la ley de Bragg,

$$n\lambda = 2dsen\theta ,$$

Midiendo el valor del ángulo θ al que se difracta cada una de las radiaciones que constituyen el espectro emitido por la muestra, como el espaciado d del cristal analizador es conocido, se puede calcular el largo de onda λ de cada una. Del análisis de estas longitudes de onda se puede conocer la composición cualitativa de la muestra, mientras que la medida de su intensidad nos da la composición cuantitativa.

En los últimos años ha tenido un gran desarrollo una variante de ésta, que es la espectrometría de rayos X de dispersión de energías. Esta surge de la utilización de semiconductores, principalmente de Si(Li), como detectores de los rayos X. La relativamente elevada resolución de éstos (entre 160-180 eV) permite descomponer el espectro de fluorescencia en sus componentes monocromáticas en función de la diferencia entre sus energías. En este caso el propio detector actúa como agente separador.

En un espectrómetro de rayos X de dispersión de energías (figura I.4, parte izquierda), el detector recibe el espectro total emitido por todos los elementos de la muestra a la vez. Para cada fotón de rayos X incidente el detector genera un impulso eléctrico cuya altura será proporcional a la energía del fotón. Los distintos impulsos eléctricos generados son separados y almacenados en función de su valor con ayuda de un analizador de altura de impulsos multicanal.

1.3.2 Aplicación de la fluorescencia de rayos X en la producción de cemento.

El cemento es un material con propiedades hidráulicas, que está conformado principalmente por fases cristalizadas de Silicato Tricalcico ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), Silicato Dicálcico ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), Aluminato Tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) y Ferro Aluminato Tetracálcico ($4\cdot\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$). Para la formación de dichas fases los Óxidos que las conforman deben ser tomados de las materias primas que han sido seleccionadas en acuerdo con las características del tipo de cemento que se quiera producir.

La materia prima principal es la Caliza, dando el aporte de CaO , SiO_2 , Fe_2O_3 , y Al_2O_3 ; sin embargo, no todas las Calizas poseen dichos componentes (óxidos) en la cantidad adecuada para obtener un clínker deseado, siendo necesario el uso de materiales correctivos que puedan cubrir la deficiencia de algunos de estos óxidos.

La caliza con el uso de mineral de Hierro y yeso combinados en proporciones adecuadas darán lugar en primer lugar a la formación de harina cruda, que al ser calcinada y sinterizada en el horno producirá el Clinker y este, al molerse conjuntamente el yeso, formará el cemento.

1.3.3 Metodología del análisis por XRF para el control de los materiales en el proceso.

Cada material a analizarse dependiendo del punto de muestreo llegará hasta el laboratorio de análisis por XFR, por medio del personal de muestreo (sistema manual).

Se procede a la preparación de la muestra, la cual consta de un cuarteo, trituración, pulverización para luego por intermedio de una prensa preparar una pastilla compacta con la muestra pulverizada. Para lograr una mayor se le añade cera en polvo.

Una vez obtenida la muestra en forma de pastilla, se coloca en una de las 12 posiciones que contiene el porta muestras y estará a la espera de ingresar al equipo XRF (ARL9900) para su análisis.

Toda orden para el análisis desde un inicio hasta obtener el resultado se da por intermedio de una computadora conectada con el equipo de análisis XRF y por medio de un programa (OXAS) se puede realizar y controlar el análisis.

Se observa el aporte de elementos (expresados como óxidos) que brindan dichos materiales, y al combinarse, formarán los compuestos del cemento. Estos materiales son controlados por el método XRF con la finalidad de lograr una composición química óptima.

Antes de realizar análisis por XRF hay que tomar en cuenta algunas consideraciones para evitar resultados erróneos. En la actualidad los equipos XRF vienen implementados con un software que basado en la teoría de análisis por rayos X ayuda a encontrar soluciones a los problemas que son propios de este método de análisis. Además, a través del programa los diversos menús ofrecen ayuda en modo on-line y proporcionan mensajes de fallas lógicas cuando es pertinente; también son de uso común de las rutinas de gráficos interactivos.

1.3.4 Análisis Cuantitativo

Un análisis Cuantitativo requiere de un programa analítico tal que defina la lista de componentes a analizar, las características de las líneas de Rayos X a usar para la medición, curvas de calibración que describan las ruta de las concentraciones químicas de los compuestos para la medición de las intensidades, y otros parámetros más.

El programa cuantitativo hace posible la creación y modificación de un programa analítico, se pueden realizar mediciones de muestras estándares y desconocidas.

Para muestras estándares el programa mide las intensidades, mientras que para muestras desconocidas puede calcular las concentraciones basado en la curva de calibración hecha con los estándares, y que previamente ha sido guardada en el programa analítico.

Las curvas de calibración están basadas en ecuaciones teóricas y empíricas. El programa logra esto introduciendo factores de cálculo en las ecuaciones empíricas o evalúa los factores de corrección por técnicas de regresión. Es necesario que al momento de realizarse las mediciones de las muestras a analizar (desconocidas), se considere los siguientes aspectos:

- **El cómputo de las intensidades netas**

Las cuales son obtenidas por medio de tres correcciones:

Corrección de tiempo muerto.

Corrección del Background.

Corrección de Overlap.

- **Calibración del equipo para el análisis.**

La calibración es un paso muy importante para lograr resultados confiables; consiste en establecer una curva con muestras estándar, donde la concentración de los componentes son conocidas versus las Intensidades netas medidas a dichos componentes. La concentración química C es representada sobre el eje-X y la cuenta de la intensidad neta I está dada sobre el eje-Y.

La concentración calculada está dada por:

$$C_{comp} = a + b * I_{net}$$

Pero dicha relación entre intensidades netas y concentraciones químicas no siempre se aproxima a un modelo de calibración lineal. Esto debido a los efectos inter-elementos y de absorción. El programa cuantitativo hace posible corregir estos "efectos de matriz" por medio de varios modelos.

$$C_{comp} = a + b * I_{net} * M$$

Donde M actúa como una corrección por matriz. Los llamados modelos de corrección difieren por la forma matemática del coeficiente M.

Después de haber realizado las correcciones para medir las Intensidades Netas y obtenida la Curva de Calibración de cada material, el Equipo estará en condiciones para recibir las muestras desconocidas para determinar sus concentraciones por componentes.

1.3.5 Espectrómetro de fluorescencia de rayos X de la serie ARL 9900

El espectrómetro de fluorescencia de rayos X de la serie ARL 9900 permite realizar medidas de alto rendimiento en todo tipo de muestras. El núcleo del sistema ARL 9900 puede constar de varios módulos: monocromadores para realizar análisis

rutinarios dedicados rápidos. Un goniómetro Universal o Smart de franjas de Moire para flexibilizar los análisis elementales y un sistema de difracción de rayos X integrado para llevar a cabo análisis de fases específicas y de minerales. La combinación de canales fijos y goniómetros garantiza la realización de análisis rápidos, flexibles y fiables.

Existen tres versiones de esta serie:

- La ARL 9900 OASIS es la versión de potencia media, con un generador de 1,2 kW, sin refrigeración externa por agua.
- La ARL 9900 XP es la versión estándar, con un generador de 3,6 kW.
- La ARL 9900 XP+ es la versión de alto rendimiento, con un generador de 4,2 kW.

1.3.5.1 Descripción del equipo

El instrumento de la serie ARL 9900 necesita aproximadamente 1,5 metros cuadrados de superficie de suelo, por lo que está diseñado para colocarse en zonas de espacio reducido.

Las 4 pantallas del instrumento informan al usuario sobre el estado del espectrómetro, las condiciones del tubo de rayos X y el estado de los monocromadores, el goniómetro y el difractómetro con todos los parámetros relacionados con el elemento o la línea de compuestos medidos.

La pirámide amarilla situada en la parte superior del instrumento es la señal “Rayos X activados”. Esta lámpara está iluminada cuando la fuente de alimentación de rayos X está encendida. El botón rojo se utiliza para apagar la fuente de alimentación principal en casos de emergencia y el botón verde permite encender el instrumento.

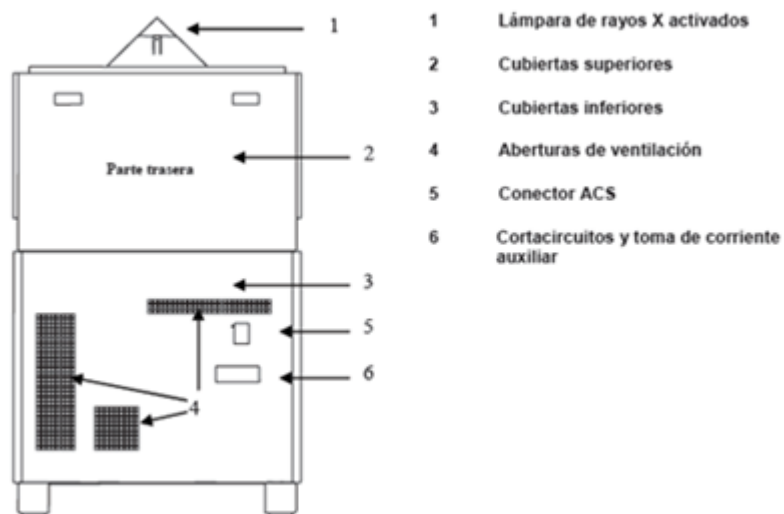
Figura I.5 Espectrómetro ARL-9900



Fuente: Manual del operador ARL 9900

- **Vista trasera del instrumento**

Figura I.6 Vista trasera del instrumento



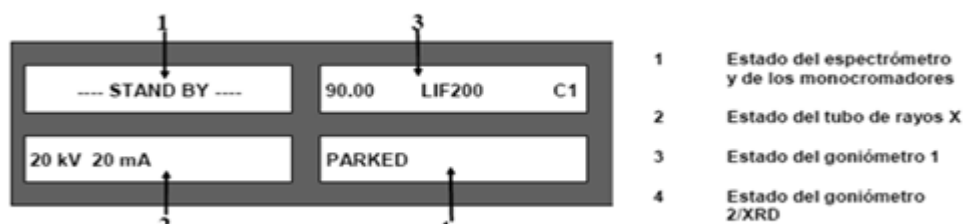
Fuente: Manual del operador ARL 9900

En el lado trasero del instrumento de la serie ARL 9900 se encuentran los siguientes elementos mostrados en la figura I-3;

1.3.5.1.1 Pantalla del instrumento

El instrumento de la serie ARL 9900 incorpora una pantalla. Cuatro líneas muestran mensajes sobre el estado del espectrómetro, las condiciones del tubo de rayos X y el estado del goniómetro. La siguiente figura muestra un ejemplo de la pantalla, con un goniómetro y un canal de XRD, justo después de encender el instrumento.

Figura I.7 Pantalla del instrumento



Fuente: Manual del operador ARL 9900

1.3.5.2 Interior del instrumento ARL 9900

A continuación se presenta las partes del instrumento:

Tanque del espectrómetro con dispositivos analíticos

Los dispositivos analíticos, tales como los canales fijos, el goniómetro, el sistema de difracción (XRD) y los dispositivos de haz primario, se encuentran en el tanque de vacío de control térmico. Los dispositivos analíticos están montados de manera concéntrica alrededor de la muestra.

Introducción de muestras.

Diferentes cargadores de muestras permiten el funcionamiento sin supervisión, así como preparar las muestras para la introducción en la cámara primaria y llevarla finalmente a la posición analítica donde es posible girarla.

Entorno analítico

Entorno (vacío o aire) del interior del tanque del espectrómetro, regulación térmica del instrumento y los dispositivos analíticos, regulación del gas de los detectores.

Excitación de muestras

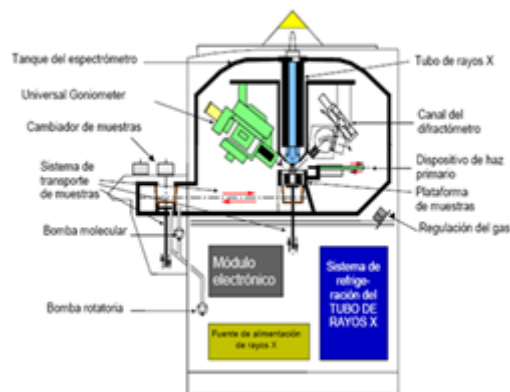
Tubo de rayos X, fuente de alimentación del tubo de rayos X y sistema de refrigeración del tubo de rayos X.

Dispositivos electrónicos

Bastidor y placas electrónicas, conexiones de la alimentación principal, distribución de alimentación para las fuentes de alimentación principal de bajo voltaje.

La siguiente figura muestra una vista general del instrumento equipado con un canal de difractómetro (XRD).

Figura 1.8 Vista general del instrumento ARL 9900

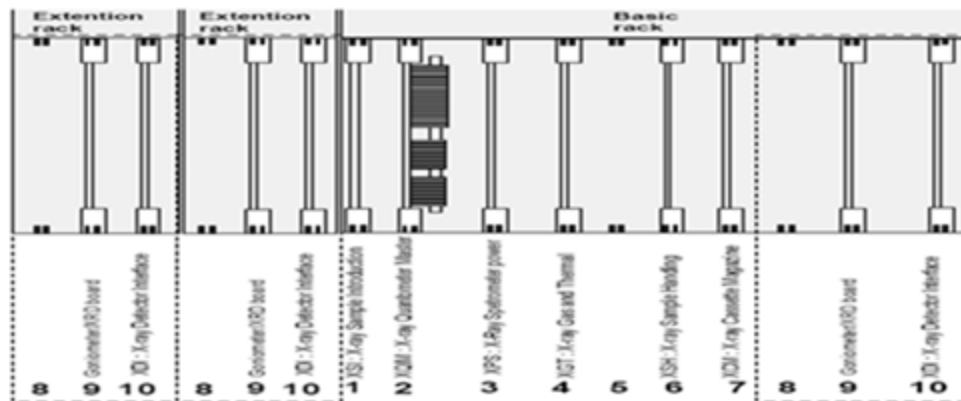


Fuente: Manual del operador ARL 9900

Bastidor electrónico

Todas las placas electrónicas se encuentran sobre este bastidor. La figura I-9 muestra la ubicación y el nombre de cada placa.

Figura 1.9 Ubicación y nombre de cada placa



Fuente: Manual del operador ARL 9900

1. XSI

Introducción de la muestra de rayos X. Esta placa controla la carga de la muestra desde el entorno atmosférico a la posición analítica, y viceversa.

2. XQIM

Placa maestra del cuantómetro de rayos X. Esta placa es la interfaz con el ordenador y gestiona todos los movimientos de la muestra, excepto los realizados por el cambiador de muestras. También controla el filtro de haz primario y el cambiador de abertura programable.

3. XPS

Esta placa electrónica es la interfaz de alimentación entre el XQM y sus dispositivos

4. XGT

Control térmico y del gas de los rayos X. Esta placa electrónica controla la regulación del gas del FPC y la regulación térmica del espectrómetro

5. No se utiliza

6. XSH

Interfaz de manipulación de los rayos X. Esta placa electrónica controla el cambiador de muestras grandes.

7. XCM

Cargador de cassettes de rayos X. Esta placa electrónica controla el cambiador de muestras de 12 posiciones.

8. No se utiliza

9.a XGBI: Universal Goniometer F45 o SmartGonio

Placa del goniómetro de rayos X. Esta placa electrónica controla los movimientos del conjunto de cristales y detectores del goniómetro, el calentamiento de los cristales, el cambiador de colimadores y el cambiador de cristales, y genera el alto voltaje de los detectores.

9.b. XGBD: Canal de XRD

Placa del goniómetro de rayos X. Esta placa electrónica controla los movimientos del conjunto de detectores del goniómetro y el calentamiento de los cristales, y genera el alto voltaje de los detectores.

10. XDI

Interfaz de los detectores de rayos X. Esta placa electrónica cuenta el número de fotones recibidos por los detectores del goniómetro.

11. XMI

Interfaz de los monocromadores de rayos X. Estas placas se encuentran dentro del tanque de vacío. Controlan todas las actividades dedicadas a los canales fijos.

Goniómetro

El goniómetro es el dispositivo de adquisición secuencial del instrumento de la serie ARL 9900.

El goniómetro es un dispositivo totalmente automático, sin engranajes y controlado por un microprocesador sobre el cual se colocan cristales, detectores y colimadores para cumplir la ley de Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$) y para cubrir las necesidades de diversas aplicaciones. Los dos sistemas de codificador aseguran una colocación totalmente independiente del cristal y del detector.

El goniómetro se utiliza para realizar análisis y barridos. El análisis se lleva a cabo colocando el cristal a una θ y el detector a 2θ , y dejando transcurrir cierta cantidad de tiempo. A continuación, el cristal y el detector se giran a un ángulo diferente para otra línea, etc. La exploración puede realizarse seleccionando un

pequeño incremento angular y un breve período de tiempo midiendo el tiempo por paso.

Hay disponibles dos tipos de goniómetro para el instrumento:

- El Universal Goniometer
- El SmartGonio

Universal Goniometer (tipo F45)

El goniómetro tiene tres partes:

El sistema detector

Se pueden montar dos detectores: el contador proporcional de flujo (FPC), utilizado para elementos ligeros (de B a Fe) y para líneas L y M, y el contador de centelleo (SC), utilizado para elementos de medios a pesados (de Fe a U).

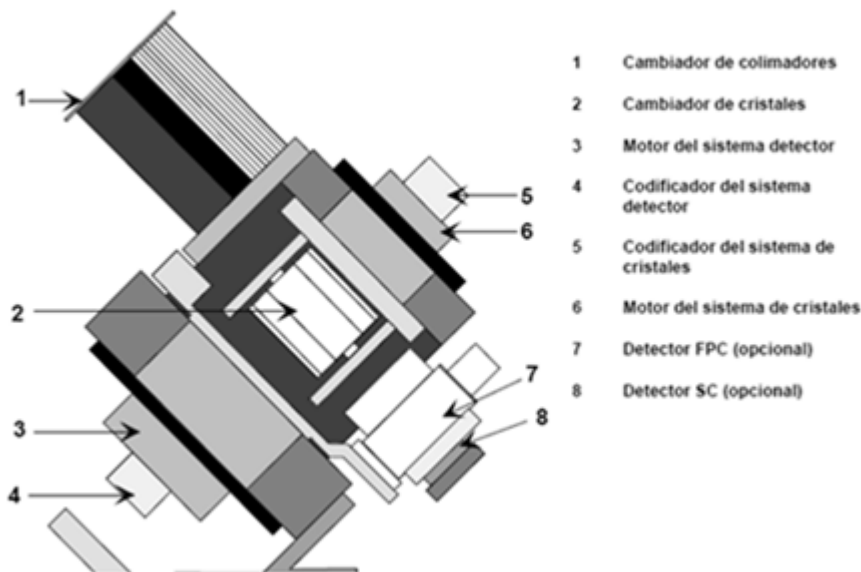
El cambiador de cristales

Este dispositivo tiene capacidad para nueve cristales.

Cambiador de colimadores

Este dispositivo tiene capacidad para cuatro colimadores.

Figura I.10 Cambiador de colimadores



Fuente: Manual del operador ARL 9900

Cristales y Colimadores

La distancia constante de los planos atómicos que forman el cristal se utiliza para poner la longitud de onda del elemento que se quiere medir en relación con el ángulo de reflexión del cristal (posición θ del cristal y 2θ del detector del goniómetro)

La tabla siguiente muestra la selección del cristal y del colimador según las diferentes líneas de elementos.

Hay que tener en cuenta que pueden montarse un máximo de nueve cristales y cuatro colimadores. Si hay posiciones libres disponibles, pueden colocarse cristales adicionales en cualquier momento.

Es muy importante elegir la combinación correcta de colimador, cristal y detector para cada análisis; las tablas siguientes ayudan a esta selección.

Tabla I.1 Datos de los cristales

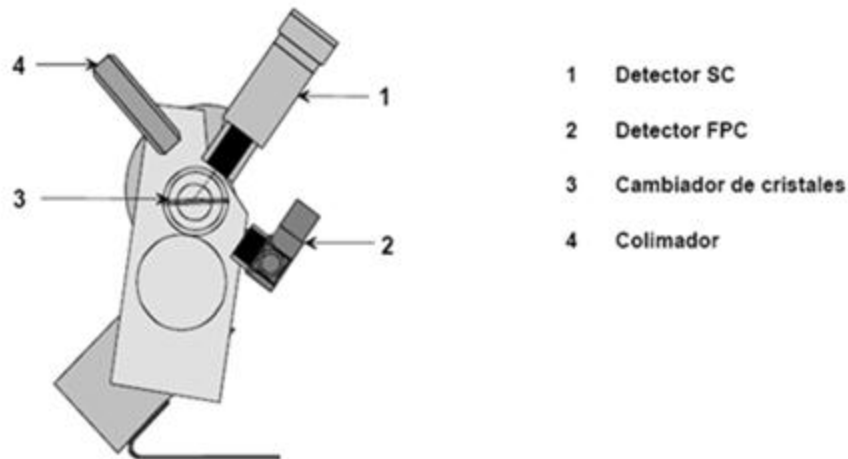
| FUNCIÓN | Sensibilidad | Resolución | Elementos | | | | | | | | | | | | | |
|---------------|--------------|------------|-----------|---|---|---|--------|----|----|----|--------|---|-----------------------|----------------------|--|----|
| | | | Be | B | C | N | O-F-Na | Mg | Al | Si | P-S-Cl | K | Ca..Ti...Fe Sn..Yb | Co..Zn...Sn Hf..U | | |
| Espectros K | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Espectros L | | | | | | | | | | | | | | | | |
| COLIMADOR | | | | | | | | | | | | | | | | |
| X-Grueso 2,6° | Mui alta | Baja | | | | | | | | | | | | | | |
| Grueso 0,6° | Alta | Regular | | | | | | | | | | | | | | |
| Medio 0,25° | Buena | Buena | | | | | | | | | | | | | | |
| Fino 0,15° | Baja | Alta | | | | | | | | | | | | | | |
| CRISTAL | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AXBeB | Alta | Baja | Be | | | | | | | | | | | | | |
| AX20 | Buena | Baja | | B | | | | | | | | | | | | |
| AX16 | Alta | Baja | | | C | | | | | | | | | | | |
| AX09 | Buena | Baja | | | | N | | | | | | | | | | |
| AX06 | Alta | Baja | | | | | O | | | | | | | | | |
| AX03 | Buena | Buena | | | | | O | | | | | | | | | |
| TLAP | Buena | Buena | | | | | O | | | | | | | | | |
| ADP | Baja | Alta | | | | | | Mg | | | | | | | | |
| PET | Buena | Regular | | | | | | | Al | | | | | | | |
| InSb | Alta | Alta | | | | | | | | Si | | | | | | |
| Ge111 | Buena | Alta | | | | | | | | | P | | | | | |
| LiF 200 | Buena | Buena | | | | | | | | | | K | | | | |
| LiF 220 | Regular | Alta | | | | | | | | | | | | Ti | | |
| LiF420 | Baja | Mui alta | | | | | | | | | | | | | | |
| DETECTOR | | | | | | | | | | | | | | | | |
| FPC | | | | | | | | | | | | | | | | Zn |
| Centelleo | | | | | | | | | | | | | | | | |

Fuente: Manual del operador ARL-9900

El Goniómetro SmartGonio

El goniómetro SmartGonio incorpora tres cristales, dos detectores y un colimador. La siguiente figura lo muestra.

Figura I.11 Goniómetro



Fuente: Manual del operador ARL 9900

La tabla siguiente muestra la configuración fija del SmartGonio.

Tabla I.2 Configuración fija del SmartGonio

| FUNCIÓN | Sensibilidad | Resolución | Elementos | | | | | | | | | | | | | |
|------------------|--------------|------------|-----------|----|----|----|----|---|---|----|---|--------------|--------------|--|----|----|
| | | | F | Na | Mg | Al | Si | P | S | Cl | K | Ca...Ti...Fe | Co...Zn...Sn | | | |
| Espectros K | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Espectros L | | | | | | | | | | | | | | | | |
| COLIMADOR | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Grueso 0,6° | Alta | Regular | | | | | | | | | | | | | | |
| Medio 0,29° | Buena | Buena | | | | | | | | | | | | | | |
| Fino 0,17° | Baja | Alta | | | | | | | | | | | | | | |
| CRISTAL | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AX06 | Alta | Baja | | | | | | | | | | | | | | |
| PET | Buena | Regular | | | | | | | | | | | | | | |
| LiF 200 | Buena | Buena | | | | | | | | | | | | | | |
| DETECTOR | | | | | | | | | | | | | | | | |
| FPC | | | | | | | | | | | | | | | | Zn |
| Centelleo | | | | | | | | | | | | | | | Fe | |

Fuente: Manual del operador ARL-9900

Difractómetro de XRD

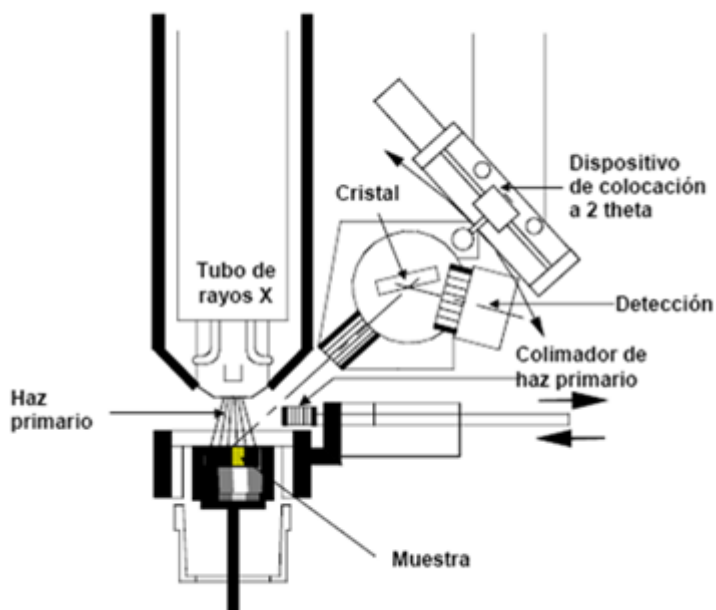
Análisis de fases integrado exclusivo

El análisis de XRF determina la composición elemental de una muestra, pero la información mineralógica solo puede obtenerse mediante difracción de rayos X (XRD), que permite el análisis de las fases o los compuestos en materiales cristalinos, p. ej., rocas, minerales, productos óxidos, etc. Como ejemplo, la XRF solo mide la concentración total de Ca de una muestra, mientras que la XRD puede ofrecer información sobre el contenido de CaO, CaCO₃ y Ca(OH)₂. Por lo general, para obtener datos estructurales cualitativos y cuantitativos se necesitan dispositivos de XRD independientes. Cuando sea necesario realizar ambos tipos de análisis, se deben mantener y utilizar dos instrumentos de rayos X independientes.

La integración de un innovador sistema de difracción de rayos X permite incorporar ambas técnicas en el mismo instrumento ARL 9900. Este sistema de difracción patentado es capaz de realizar exploraciones cualitativas y análisis cuantitativos gracias a su mecanismo de colocación de franjas de Moiré. Los elementos ópticos de difracción, acoplados muy cerca entre sí, producen una sensibilidad muy alta; permiten el uso en aplicaciones nuevas y aseguran análisis muy estables. Los problemas de alineación de muestras, frecuentes en la difracción, se evitan gracias a la colocación precisa de las muestras y a la geometría de rayos X de haces paralelos.

Hay disponibles fichas de datos que describen las ventajas de la aplicación de dicho instrumento combinado a la monitorización de procesos en muchos sectores, como los del cemento (analizador de cemento total), hierro y acero (analizador de rayos X de hierro total) y aluminio (analizador de rayos X de aluminio total), así como a otros procesos de minería relacionados con minerales de hierro, caliza, escorias, tobas y arenas de playas, entre otros.

Figura I.12 Difractómetro XRD



Fuente: Manual del operador ARL 9900

Filtro de haz primario

El filtro de haz primario (PBF) está insertado entre el tubo y la muestra para modificar la excitación de los rayos X. Si no hay presente un canal de XRD, pueden instalarse cuatro filtros de haz primario diferentes en el mecanismo del dispositivo de haz primario.

Lista de filtros de haz primario

Tabla I.3 Lista de filtros de haz primario

| Tipo de filtro | Nombre en la pantalla | Uso |
|----------------|-----------------------|---|
| Cu 0,25 mm | F1 | Para análisis de Ru, Rh, Pd, Ag y Cd (elementos en que interfieren las líneas de Rh emitidas desde el ánodo de Rh del tubo de rayos X) en matrices ligeras y variables. |
| Fe 0,01 mm | F2 | Para mejorar la relación pico-fondo de las líneas de NiK α y CuK α . |
| Al 0,5 mm | F3 | Para mejorar la relación pico-fondo de las líneas de PbL α , PbL β , AsK α y AsK β en matrices ligeras. |
| Be 0,127 mm | F1 | Este filtro es un escudo protector contra el polvo proveniente de la muestra. (No suele utilizarse en la serie ARL 9900) |

Fuente: Manual del operador ARL-9900

Regulación del gas

La serie ARL 9900 requiere un tipo de gas: argón-metano (gasP10) para el contador proporcional de flujo. Este detector está instalado en el goniómetro y en algunos monocromadores. El sistema de regulación del gas está controlado por la placa XGT. Además de estas funciones, esta placa electrónica controla la válvula de ventilación del tanque.

Regulación térmica

Los instrumentos de la serie ARL 9900 están diseñados para ofrecer resultados estables a largo plazo. Para conseguir esto, el instrumento también debe mostrar una estabilidad térmica a largo plazo. Por lo tanto, los componentes que generan calor están en una zona sin control térmico. Por otro lado, todos los componentes que tienen que tener una estabilidad térmica precisa se han colocado en una zona con control térmico y aislado.

Excitación de muestras

La excitación de las muestras se basa en un tubo de rayos X de ventana terminal energizado por una fuente de alimentación de estado sólido. El sistema de refrigeración del tubo de rayos X consiste en un circuito de agua. Para evitar problemas con los rayos X o con altos voltajes, el instrumento incorpora un sistema de interbloqueo de seguridad.

Tubo de rayos X

El tubo de rayos X está colocado a 90° respecto al plano horizontal, y la distancia entre el ánodo y la superficie de la muestra es de 30 mm.

El diseño de la ventana terminal permite una sensibilidad muy alta con elementos ligeros, lo que permite utilizar límites de detección bajos. El análisis de elementos ligeros es muy eficaz con la ventana de berilio de 75 micrómetros, que tiene una baja absorción en las longitudes de onda de los elementos ligeros.

Fuente de alimentación de rayos X

La fuente de alimentación de rayos X es un generador de estado sólido que suministra una potencia máxima que depende de la configuración (1200,3600 ó 4200 vatios).

Esta unidad controla el alto voltaje y la corriente aplicados al tubo. El voltaje puede seleccionarse con incrementos de 1KV, ya que no es físicamente posible conseguir por ejemplo, 0 KV y 120 Ma.

Sistema de refrigeración del tubo de rayos X.

La refrigeración del tubo de rayos X se lleva a cabo con un circuito interno que utiliza agua desionizada, que es enfriado mediante un intercambiador de calor aire-agua.

Sistema de manipulación de muestras

La manipulación de las muestras la realizan dos dispositivos principales:

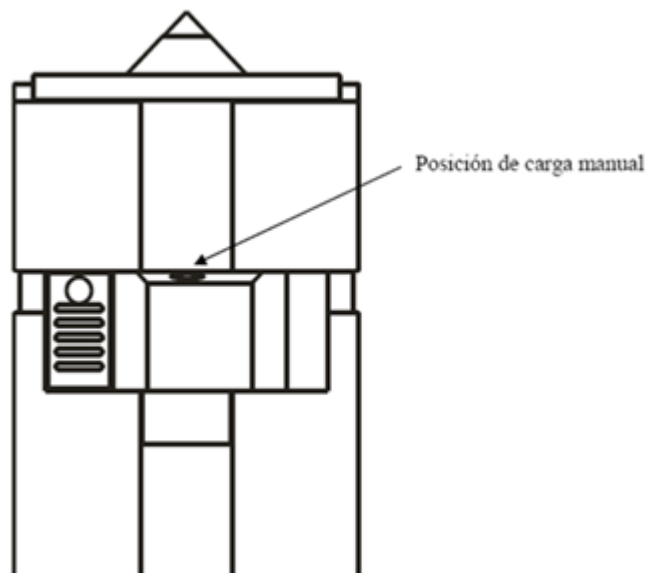
El cambiador de muestras. Lleva el cassette o la porta muestras y lo deposita sobre el elevador.

La cámara primaria. Sirve como bolsa de aire entre la presión atmosférica y el entorno de vacío. El elevador introduce el cassette en la cámara primaria y, a continuación, la muestra se lleva hasta la posición de análisis.

Carga manual de muestras

La figura siguiente muestra una vista detallada de la posición de carga de un instrumento con carga manual de las muestras.

Figura I.13 Carga manual de muestras



Fuente: Manual del operador ARL 9900

Carga de muestras con cambiador de 12 cassettes

Este cargador de muestras está diseñado para recibir hasta 12 cassettes estándar. Las posiciones del cambiador de muestras están codificadas y el tiempo de carga se reduce al mínimo gracias a su diseño bidireccional.

Porta muestras

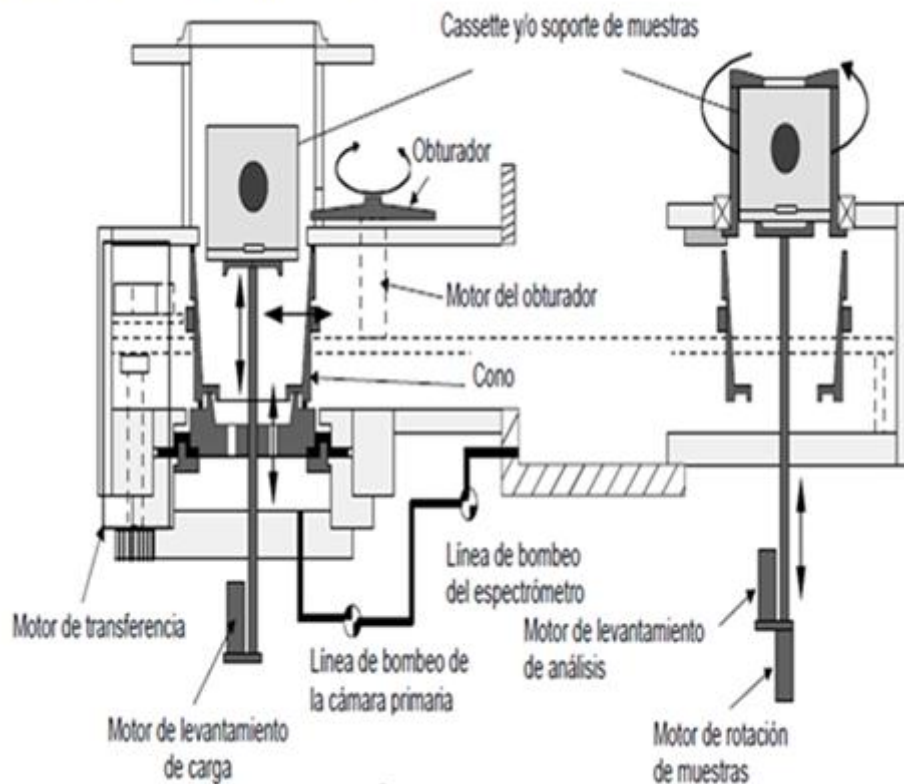
Todas las muestras se deben colocar en un porta muestras antes de poderlas introducir en la serie ARL 9900. La introducción de una muestra sin el porta muestras adecuado dañará el sistema de manipulación de las muestras.

La abertura del cassette estándar es de 29 a 31 mm de diámetro.

Sistema de carga de muestras

La figura siguiente muestra el principio del sistema de carga de muestras.

Figura I.14 Sistema de carga de muestra



Fuente: Manual del operador ARL 9900

- **Cambiador de muestras**
Permite mover o recoger el cassette desde una posición dedicada con una identificación numérica.
- **Obturador**
Sirve como bolsa de aire entre la presión atmosférica y el entorno de vacío.
- **Elevador de carga**
Es el mecanismo dedicado a transferir el cassette o el soporte de muestras desde el cambiador de muestras hasta el interior de la cámara primaria.
- **Cámara primaria**
Sirve como bolsa de aire entre la presión atmosférica y el entorno de vacío.
El elevador lleva el cassette de muestras o el soporte de muestras al interior de la cámara primaria.
- **Transferidor**
Es el mecanismo que lleva la muestra desde el elevador de carga al elevador de análisis.
- **Elevador de análisis**
Es el mecanismo que eleva el cassette de muestras o el soporte de muestras hasta la posición de análisis bajo el haz del tubo de rayos X.
- **Rotación de muestras**
El motor de rotación de muestras hace girar el cassette a 30 revoluciones por minuto durante el tiempo de análisis para promediar los recuentos en caso de que la muestra no sea homogénea o presente muescas en susuperficie.

1.4 Preparación de muestras

Como el análisis por espectrometría de fluorescencia X es principalmente un método comparativo, es indispensable que los patrones y las muestras desconocidas sean preparados de manera idéntica y reproducible.

La calidad de la preparación de las muestras en fluorescencia X es tan importante como la calidad de las medidas.

El método de preparación de muestras debe tener las características siguientes:

- Para una cierta gama de calibración, todos los métodos de preparación deben arrojar muestras reproducibles en las cuales las propiedades físicas son semejantes (coeficiente de absorción de masa, densidad y tamaño de las partículas).
- No debe introducir errores sistemáticos; como por ejemplo, la contaminación de un elemento rastro debido a un disolvente que no es lo suficientemente puro.
- Debe ser rápido y barato.

Para los análisis cuantitativos, las muestras se deben preparar de la misma manera que los patrones para la calibración.

Una muestra preparada de manera adecuada debe ser:

- Representativa del material
- Homogénea
- Si es posible, lo suficientemente espesa para ser considerada como una muestra de espesor infinito.

En la siguiente tabla se presenta los métodos más corrientes utilizados en la preparación de muestras.

Tabla I.4 Métodos para preparación de muestras

| Tipo | Muestra | Preparación | Objetivo | Cassette |
|--------|--|-------------|---|--------------------|
| Sólido | Hierro Acero Níquel Aleación de hierro | Fabricación | Pulido de la superficie con un papel abrasivo | Soporte o cassette |
| | Aleación -Cu Aleación -Al Aleación -Pb Aleación -Zn | Fabricación | Torneado de la superficie | |

| Tipo | Muestra | Preparación | | Objetivo | Cassette |
|---------|--|------------------------------------|----------|--|--------------------------------------|
| Polvo | Metálico | | | | |
| | Producto químico Polimero Orgánico | Moldeado | Prensado | Equilibrar la densidad y alisar la superficie | Soporte o cassette |
| | Cerámica Mineral Tierra Sedimento | Moldeado | Fusión | Eliminar las diferencias de mineralogía y de granulometría | Soporte o cassette |
| Líquido | Oxido | | | | |
| | Aceite | Como se reciba | | | Cassette con tapa especial o soporte |
| | Aceite, agua | Sobre un filtro | | Transformar los líquidos en sólidos | Cassette con soporte para filtro |
| | Agua | Intercambio de ion y precipitación | | Concentrar y transformar los líquidos en sólidos | Cassette con soporte para filtro |

Fuente: Manual del operador ARL-9900

1.4.1 Preparación de muestras sólidas

El objetivo primordial de la preparación de la muestra, es el de obtener una superficie de dicha muestra perfectamente lisa. Para la mayoría de los análisis una superficie exenta de ralladuras es indispensable. Cuando los elementos ligeros son importantes la superficie deberá presentar un pulido espejo. Para alcanzar este objetivo, dos métodos de preparación son empleados:

- Fresado o torneado: para los metales blandos
- Moldeado: para las aleaciones muy duras y los materiales quebradizos, como la cerámica.

El estado de la superficie es muy importante, ya que las asperezas creadas por los abrasivos aumentan el efecto de escudo provocando una disminución de intensidad (sobre todo para los elementos ligeros). Dicha disminución de intensidad es en función de la orientación del haz primario con respecto a las aristas superficiales provocadas por la abrasión, siendo importante cuando se encuentra perpendicular y menos importante cuando se encuentra paralela. Por esta razón los espectrómetros modernos están dotados de un sistema de rotación de muestras que suprime el efecto de orientación de la muestra.

Inclusive, si el efecto de escudo existe será compensado con el sistema de rotación de muestra, siempre y cuando la importancia del efecto sea la misma para los patrones y

las muestra de producción. Es entonces necesario que las rugosidades sean de la misma profundidad y que la composición de las muestras sean semejantes (misma longitud de onda eficaz).

A continuación, se presentan algunas remarques generales concernientes a la preparación de los metales duros y blandos.

Metales blandos (por ejemplo las bases Al, Cu, Mg, Zn o Sn)

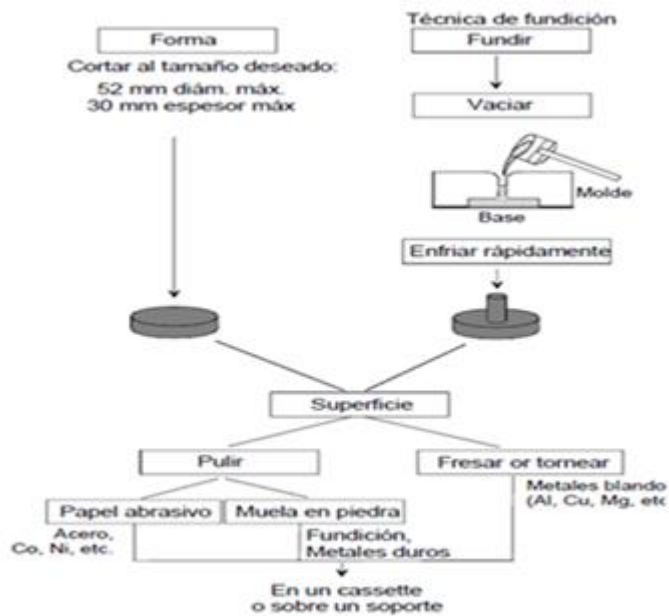
Rugosidades de varios μm pueden deteriorar de manera significativa la precisión del análisis. También existe el riesgo de repartir los elementos más blandos sobre la superficie de la muestra aumentando su intensidad con respecto a la de los elementos duros.

Durante un pulido final e inclusive durante el torneado, se deberán tomar precauciones especiales para dichas aleaciones.

Metales duros (por ejemplo las bases Fe, Ni y Co)

Rugosidades de $100\mu\text{m}$ son aceptables para los elementos donde las longitudes de onda de las líneas características son cortas. Para obtener la superficie deseada, papeles abrasivos finos (80 - 180) de Al_2O_3 , SiC , B_4C son comúnmente utilizados. Sin embargo, el pulido puede ser una fuente de contaminación ya que los abrasivos comúnmente utilizados, SiC y Al_2O_3 , contienen dos elementos analizados frecuentemente. Es por esta razón que la limpieza de la superficie podría ser necesaria eliminando así dicha contaminación, las manchas de grasa o las huellas digitales.

Figura I.15 Preparación de muestras metales duros



Fuente: Manual del operador ARL 9900

1.4.2 Preparación muestras en polvo

El análisis de polvos es más complicado que el análisis de muestras metálicas, ya que aparte de las interferencias entre los elementos, la heterogeneidad macroscópica, el tamaño de las partículas y los efectos mineralógicos son importantes. Aunque los efectos de la falta de homogeneidad y granulometría se pueden minimizar frecuentemente a través del molido (< 50 micrones) y el prensado, a menudo, estos efectos no pueden ser eliminados totalmente debido a componentes muy duros que no son triturados. Estos efectos producen errores sistemáticos durante el análisis de algunos tipos de materiales, tales como las escorias, los aglomerados y algunos minerales que contienen óxidos de silicio.

Dos métodos de preparación de muestras en polvo están descritos a continuación:

- Técnica de pastillas
- Técnica de fusión

Técnica de pastillas

El método más rápido y simple para su preparación es el prensado directo del polvo, para así formar pastillas con una densidad constante. Este método puede ser empleado cuando el efecto, debido al tamaño de las partículas, tiene muy poca importancia. Cuando las fuerzas de aglomeración de los átomos del polvo son buenas y si el diámetro de las partículas es inferior a 50 micrones, la muestra se aglomerará a una presión de 10 a 30 toneladas.

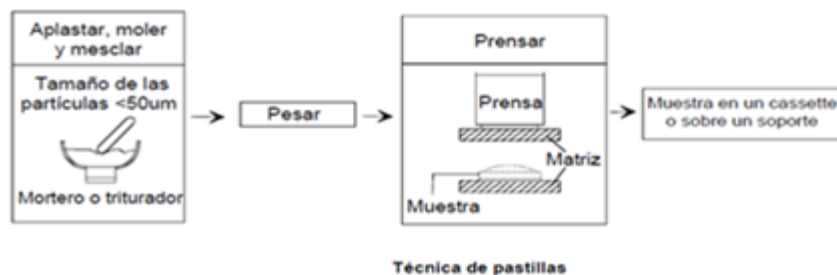
Cuando los factores de aglomeración de los átomos del polvo son muy débiles, deberá emplearse una presión más grande o adicionar un aglomerante antes de efectuar el prensado.

Si es necesario añadir un aglomerante, su elección deber hacerse con mucha prudencia, y deberá tener las siguientes propiedades:

- Deberá tener un gran poder aglomerante.
- Deberá estar exento de elementos contaminantes
- Ser más absorbente.
- Deberá también ser estable al vacío y soportar las radiaciones.
- Y no introducir interferencias importantes.

En la mayoría de los agentes aglomerantes que han sido empleados con éxito, los más prácticos son probablemente la cera y la celulosa metflica.

Figura I.16 Preparación de muestras prensadas



Fuente: Manual del operador ARL 9900

Técnica de Fusión

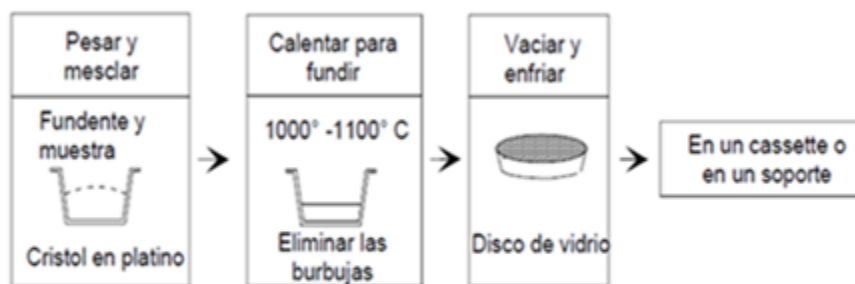
La manera más eficaz de eliminar los efectos de granulometría y de mineralogía es utilizando la técnica de fusión basada en el método del Dr. F. Claisse. La técnica de fusión consiste ante todo en calentar a alta temperatura (1000°-1200°) una mezcla de muestra y fundente para que éste último funda y disuelva la muestra. La dilución y las condiciones de enfriamiento deben ser elegidas de tal manera que el producto final, después del enfriamiento, sea una pastilla de vidrio homogénea. Dicha técnica de fusión tiene otras ventajas, a saber:

- Posibilidad de elegir la dilución disminuyendo así los efectos de matriz.
- Posibilidad de añadir componentes que contienen elementos pesados y un alto poder de absorción o elementos que sirven de estándar interno, disminuyendo o compensando así los efectos de matriz.
- Posibilidad de preparar los patrones sintéticos con la composición deseada.

El calentamiento de la mezcla muestra/solvente es realizado normalmente en un crisol en aleación de platino; cuando las condiciones lo permiten, es posible utilizar crisoles en grafito.

Los solventes más corrientemente utilizados son los boratos (tetraborato de sodio, tetraborato de litio y metaborato de litio), siendo el tetraborato de litio el más frecuentemente utilizado ya que satisface las necesidades más corrientes. Al mezclar estos solventes algunas veces se obtienen mejores resultados.

Figura I.17 Preparación de muestras fundidas



Técnica de fusión

Fuente: Manual del operador ARL 9900

1.4.3 Preparación de muestras líquidas

Técnicas para mejorar las muestras

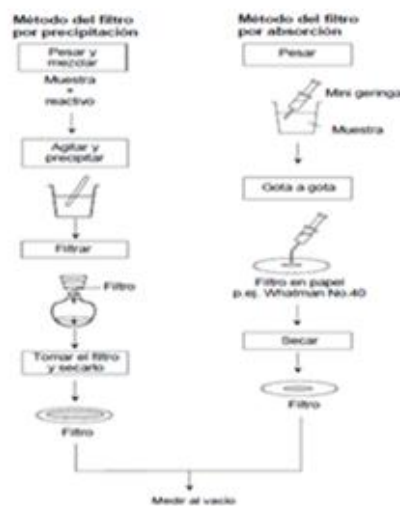
Cuando la concentración de un elemento de una muestra es muy baja para ser analizada a través de algunos de los métodos ya descritos, es necesario encontrar el medio de llevar dicha concentración por encima del límite de detección del espectrómetro.

Método por concentración

Cuando se tiene a disposición una cantidad suficiente de la muestra, es posible emplear un método de concentración. Por ejemplo, de los gases, del aire o de los líquidos que son contaminados por partículas sólidas que pueden ser concentradas a través de dos métodos simples:

- Por precipitación
Haciendo pasar los gases, el aire o el agua a través de un filtro, para luego analizarlos al vacío.
 - Por absorción
Evaporando la solución sobre un filtro en papel
- Las figuras siguientes muestran algunos métodos de preparación para líquidos:

Figura I.18 Preparación de muestras líquidas



Fuente: Manual del operador ARL 9900

1.5 Calibración del espectrómetro ARL 9900

Se deberá crear un programa analítico cuando no se ha efectuado la calibración del instrumento o cuando una extensión de las calibraciones existentes es necesaria para soportar otras aplicaciones analíticas. Los instrumentos Serie ARL 9900, son sistemas de medida comparativos. Para poder determinar las concentraciones de las muestras desconocidas, primero que todo se deberá calibrar el instrumento. Para esto será necesario una serie de patrones, dichos patrones deberán ser medidos y las intensidades de todos los elementos son grabadas automáticamente en la base de datos. Para cada elemento el sistema calculará un polinomio representativo de la relación entre la concentración y la respuesta instrumental, el cual será grabado en el programa analítico. El instrumento estará entonces listo para efectuar las medidas de las muestras desconocidas cuya matriz sea la misma de los patrones. En análisis por fluorescencia X, es posible que aparezcan errores físicos e instrumentales a saber:

- Los errores físicos son los efectos de matriz causados por la absorción y el realce. El sistema utiliza los modelos matemáticos para corregir dichos errores.
- En la mayoría de los casos los errores instrumentales son de solapamiento de líneas, debido a una insuficiente resolución y una desviación en el tiempo de la respuesta del instrumento. El solapamiento de líneas puede ser corregido matemáticamente; en cuanto a la corrección de la desviación, será posible efectuarla ajustando la respuesta del instrumento periódicamente y midiendo las muestras de referencia llamadas muestras de normalización.

El Asistente analítico ha permitido definir los tableros y los parámetros principales necesarios para el proceso de calibración del instrumento. La calibración se resume entonces en completar los datos y si es necesario en modificar los parámetros de defecto.

A continuación, se describen las etapas de una calibración:

- Completar la lista de los patrones.
- Definir las muestras de normalización.

- Atribuir las muestras de normalización a los canales del programa analítico.
- Definir las tareas analíticas.
- Efectuar la normalización inicial.
- Medir patrones.
- Calcular las curvas de calibración.
- Efectuar una normalización.

1.6 Muestreo

Uno de los factores que siempre debe tenerse en consideración al realizar cualquier determinación analítica, es la calidad de la muestra que se va a analizar, ya que de esto depende en gran parte la confiabilidad de los resultados obtenidos. Aun cuando la determinación analítica esté bien realizada, los resultados pueden no proporcionar la información requerida debido a incertidumbres en el procedimiento de muestreo, en el almacenamiento o preservación de la muestra, o en su tratamiento previo al análisis.

Para poder entender todo sobre el muestreo, a continuación se presentan algunas definiciones que son primordiales para esta actividad.

- Homogeneidad
Grado en que una propiedad o sustancia está distribuida uniformemente en un material; depende del tamaño de unidades en consideración. Así, una mezcla de dos minerales puede no ser homogénea a nivel atómico o molecular; pero sí a nivel macroscópico.
- Lote
Cantidad de material de composición similar, extraído o fabricado bajo las mismas condiciones y dentro de un determinado período, cuyas características están bajo estudio (en el muestreo de productos industriales, lote se usa como sinónimo de población o universo).
- Muestra

Porción de una población, universo o lote, formada por uno o varios especímenes.

- Muestra representativa

Conjunto de especímenes mezclados de tal manera que formen una muestra homogénea y cuyas características sean equivalentes a las del lote o población bajo estudio.

- Muestra de laboratorio

Parte de la muestra representativa reducida, en cantidad suficiente para realizar las mediciones de las propiedades físicas y químicas de interés. (Cuando no se realizan determinaciones físicas, como granulometría, ángulo de reposo, densidad aparente, etc., sino únicamente determinaciones analíticas, la muestra de laboratorio y la muestra de análisis son equivalentes).

- Muestra representativa reducida

Fracción de la muestra representativa obtenida por reducción.

- Muestra de análisis

Parte de la muestra de laboratorio molida a un tamaño de partícula adecuado para realizar las determinaciones analíticas de interés.

Todo el proceso de toma de muestra debe estar bien planificado, detallado y escrito. En el plan de muestreo se debe incluir dónde y quien ha de realizar la toma de muestra. Así como el procedimiento que se ha de seguir para su obtención. Debe tenerse en cuenta que por lo general este proceso tiene lugar fuera del laboratorio.

Existen dos grandes tipos de muestra.

- Muestreo de aceptación

Es el muestreo típicamente utilizado, cuando se tienen unidades discretas. Se trata de obtener una muestra de varias unidades de un conjunto, representativas del mismo respecto a la característica de ensayo o análisis.

- Muestreo de caracterización

Se pretende determinar la calidad media del lote, respecto a las variables a estudiar.

Este es el muestreo analítico. Se supone que se tiene una población que sigue una distribución normal o fácilmente normalizable, y se obtiene un valor medio de la variable.

1.7 Normas y guías de referencia

1.7.1 Guía EURACHEM para la validación de métodos

EURACHEM es una red de organizaciones en Europa cuyo objetivo es establecer un sistema internacional para asegurar la trazabilidad en mediciones analíticas y la promoción de prácticas de calidad. Esta organización provee una amplia lista de documentos con protocolos que se pueden establecer como guías en diferentes aspectos del trabajo de laboratorios analíticos.

Las guías Eurachem, para la validación de métodos de análisis y estimación de la incertidumbre, han demostrado ser aplicables en laboratorio alrededor del mundo y son aceptadas internacionalmente.

1.7.1.1 Guía de laboratorio para la Validación de Métodos y Temas Relacionados. (The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics.)

Uno de los principios que identificó una iniciativa en el Reino Unido para promover una buena práctica en mediciones analíticas, fue: “Las mediciones analíticas deben desarrollarse usando métodos y equipamiento los cuales hayan sido probados para garantizar que son aptos para el fin que se persigue”. Este documento está diseñado principalmente para asistir a los laboratorios en implementar este principio, proporcionando una guía sobre la evaluación de comprobación de métodos para demostrar que éstos son aptos para el propósito perseguido.

El concepto general de la validación que se presenta aquí va a ir desarrollándose en sus aspectos más particulares, como son:

- Grados de validación requeridos.
- Normas básicas de la validación.
- Parámetros de validación y cómo calcularlos.

- Herramientas de validación.
- Diseño de control de calidad

La guía pretende dirigir hacia estos protocolos establecidos si estos existen y cuando no, además de una introducción sencilla al proceso involucrado en la validación y proporciona algunas ideas básicas que permitan al lector diseñar sus propias estrategias de validación.

1.7.1.2 Guía para la determinación de la Incertidumbre en Métodos Analíticos. *(Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement)*

La guía EURACHEM, llamada *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, traducida al español como: “Cuantificando incertidumbre en medición analítica”, fue preparada por el grupo de trabajo “Incertidumbre de la medida” de EURACHEM en colaboración con miembros de la CITAC (Cooperación para la Trazabilidad Internacional en Química Analítica) y la AOAC Internacional (Asociación de Comunidades Analíticas).

Este documento proporciona una guía detallada para la evaluación de la incertidumbre en análisis químicos cuantitativos. Es aplicable a todos los niveles de precisión en todos los campos, desde análisis de rutina a investigaciones básicas y métodos empíricos.

Algunas áreas en las cuales mediciones químicas son requeridas y en donde los principios de la Guía son aplicables se enlistan a continuación:

- Control de la calidad y aseguramiento en industrias de manufactura.
- Pruebas para cumplimiento de regulaciones.
- Calibraciones de estándares y equipos.
- Mediciones asociadas al desarrollo y certificación de material de referencia.
- Investigación y desarrollo.

Además, la guía ha logrado una simplificación de los conceptos, el uso de modelos sencillos donde fue posible la implementación de procedimientos comunes para la estimación de incertidumbres, y ha ofrecido información acerca de:

- Validación y otros datos primarios: Se provee consulta sobre el uso de datos de:

Validación

Estudios interlaboratorios de aptitud.

Estudios interlaboratorios colaborativos.

Otras herramientas de gestión de la calidad, gráficos de control.

Planificación de estudios de validación con el fin que se obtengan datos para la estimación de la incertidumbre

- Recuperación: La guía discute el problema de recuperación.
- Efectos de matrices: Se provee consulta de cómo estimar e incluir incertidumbres asociadas con interferencias y variaciones causadas por las matrices de las muestras.
- Límite de detección: La guía contiene recomendaciones sobre la estimación de incertidumbres en la vecindad del límite de detección o, en otras palabras, sobre la documentación de incertidumbres dependientes del valor nivel del analito en la muestra.
- Otras consultas: La guía contiene informaciones de cómo averiguar incertidumbres en casos de análisis donde el laboratorio no dispone de datos de validación detallada y/o de gráficos de control de calidad comprensivos. Además, la guía aborda el problema del uso de materiales de referencia, “perfectos” y “menos perfectos” en la estimación de incertidumbre.

En general, la guía simplifica y armoniza el proceso de estimación de incertidumbres basándose en un diagrama de causa- efecto común con la ayuda del cual se puede visualizar y entender mejor las diferentes fuentes de incertidumbre y su impacto en el balance final.

De este modo se tiene una base para validar los métodos de ensayo empleados y para asegurar la calidad de los resultados obtenidos.

1.7.2 Norma Internacional ISO/IEC 17025

La norma internacional ISO/IEC 17025 “Requisitos generales relativos a la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración”, fue producida como resultado de experiencias extensivas en el implemento de la guía ISO/IEC guide 25:1990 y de la EN 45001:1989, por la cual ambas fueron reemplazadas. La norma contiene todos los requisitos que los laboratorio de calibración y de ensayo deben cumplir, en caso de que deseen demostrar que operan un sistema de gestión de calidad, tengan competencia técnica y sean capaces de generar resultados técnicamente válidos.

En esta norma internacional se especifican los requisitos generales de la competencia de realizar calibraciones y/o ensayos incluyendo toma de muestras (muestreo). La norma se refiere a calibración y ensayo utilizando métodos normalizados, no normalizados y métodos desarrollados en el laboratorio.

La norma se aplica a todos los organismos que efectúan calibraciones y/o ensayos. Eso incluye, por ejemplo, laboratorios de primera, segunda o tercera generación e igualmente laboratorios en los cuales la calibración y/o ensayo forma parte de la inspección o de la verificación de productos.

Está compuesta (además de los capítulos generales de alcance, referencias normativas, términos y definiciones) de dos capítulos centrales dedicados a:

- Requisitos de gestión, que consta de los temas de organización y gestión, sistema de calidad, control de documentos, (sub) contratación de ensayos y calibraciones, servicios de adquisición y proveedores, servicio al cliente, quejas, control de ensayos/calibraciones no conformes, acciones correctoras y preventivas, control de expedientes y auditorías internas.
- Requisitos técnicos, con los temas personales, acomodación y condiciones medio ambientales, métodos de ensayo/ calibración y validación de métodos, equipo, reactivos y materiales consumibles del laboratorio, trazabilidad de medición, toma de muestras, tratamiento de muestras de ensayo y calibración, aseguramiento de la calidad de resultados de ensayos y calibraciones, y reporte de resultados.

1.7.3 Norma Internacional ISO 29581-2

La norma ISO 29581-2:2010 describe un método basado en el rendimiento para el análisis químico de cemento de SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, SO₃, K₂O, Na₂O, TiO₂, P₂O₅, Mn₂O₃, SrO, Cl y Br utilizando fluorescencia de rayos X. Se puede aplicar a otros elementos pertinentes cuando se han establecido las calibraciones adecuadas.

Esta norma describe un método alternativo para el análisis de cemento para fines de la conformidad y de la información, con base en granos de la muestra fundida y la validación analítica utilizando materiales de referencia certificados, junto con los criterios de desempeño.

Un método basado en gránulos prensados, de la muestra, puede ser considerado como equivalente, siempre que el rendimiento analítico cumpla los mismos criterios.

Pastillas prensadas en general, mejoran la precisión de los análisis de elementos volátiles y pueden dar una precisión adecuada para análisis de rutina de elementos no volátiles.

Capítulo II

2.1 Definición de Muestreo

El muestreo en una planta de cemento es de vital importancia para el control del proceso y del producto final.

El muestreo es una herramienta de la investigación científica. Su función básica es determinar qué parte de una realidad en estudio debe examinarse con la finalidad de hacer inferencias sobre dicho universo. El error que se comete debido al hecho de que obtienen conclusiones sobre cierta realidad a partir de la observación de solo una parte de ella, se denomina error de muestreo. Obtener una muestra adecuada significa lograr una versión simplificada del universo, que reproduzca de algún modo sus rasgos básicos.

Un muestreo siempre debe ser representativo, aleatorio, nunca tendencioso y sin influencias del factor humano.

2.1.1 Tipos de Muestreo

2.1.1.1 No aleatorio

Se eligen los elementos, en función de que sean representativos, según la opinión del investigador.

2.1.1.2 Aleatorios

Todos los miembros de la muestra han sido elegidos al azar, de forma que cada miembro de la población tuvo igual oportunidad de salir en la muestra.

En los aleatorios existen varios tipos:

-Simple

Elegido el tamaño de la muestra, los elementos que la compongan se han de elegir aleatoriamente entre los N de la población.

Sistemático

Se ordenan previamente los individuos de la población; después se elige uno de ellos al azar, a continuación, a intervalos constantes, se elige todos los demás hasta completar la muestra.

Estratificado

Se divide la población total en clases homogéneas, llamados estratos. Hecho esto la muestra se escoge aleatoriamente en número proporcional al de los componentes de cada clase o estrato.

2.1.2 Tipo de muestreo elegido para el trabajo.

El tipo de muestreo que se va a utilizar en este trabajo es el muestreo aleatorio simple.

El muestreo se realiza en 20 días distintos y aleatorios para obtener una muestra común del día, cumpliendo muestreo de hora a hora (el muestreo de cada hora es automático por el muestreador que tiene incluido el molino), para obtener una muestra que sea representativa de las 24 horas de molienda. De ahí se realiza el cuarteo de cada muestra hasta obtener 500 g de cada una de las muestras, se las identifica y se realiza análisis de cada muestra de óxidos mayoritarios para así definir los 10 patrones que serán enviados a Colombia para la certificación (esto en base a tener curvas con R2 cerca de 1 de los óxidos mayoritarios.)

Luego, las muestras con identificación clara son enviadas a Colombia a laboratorios Holcim para ser analizados por fluorescencia de rayos X y poder contar con una certificación de las muestras y en base a esta realizar la calibración del equipo y la

validación del método. El método utilizado para la certificación de estas muestras en laboratorios de Holcim Colombia es perlas fundidas para evitar errores de granulometría y minerología.

Con estos patrones certificados en laboratorios Holcim Colombia se trabajará durante todo el proceso para la validación del método de fluorescencia de rayos X para la determinación de K₂O y Na₂O en la industria del cemento.

Esta forma de muestreo no tiene un procedimiento establecido por ser una nueva forma de muestreo en el área de laboratorio; es de vital importancia este paso ya que de estas muestras se va a comenzar a realizar las diferentes calibraciones para el equipo ARL-9900.

2.1.3 Propiedades fisicoquímicas de las muestras patrones

Tabla II.1 Análisis Físicos de muestras patrones enviadas a validar

| N° | F i n u r a | | Blaine | Fraguado | | Expan. Le Chat. | Prueba ebullición | % Exp. Autoelave | Relación a/c | Fluidez % | Consist Normal | Pruebas a la compresión | | | |
|------------|-------------|-------|--------|----------|-------|--------------------|----------------------|---------------------|-----------------|--------------|-------------------|-------------------------|--------|--------|---------|
| | 200 M | 325 M | | Inicial | Final | | | | | | | 1 día | 3 días | 7 días | 28 días |
| Cemento 1 | 1,21 | 7,35 | 4927 | 03:00 | 04:55 | 0 | Bien | 0,072 | 0,508 | 111 | 0,27 | 13,12 | 21,03 | 25,28 | 30,82 |
| Cemento 2 | 1,27 | 7,82 | 4973 | 02:55 | 04:50 | 0 | Bien | 0,086 | 0,508 | 112 | 0,27 | 14,64 | 21,56 | 25,60 | 31,23 |
| Cemento 3 | 1,23 | 7,95 | 4995 | 03:15 | 04:50 | 0 | Bien | 0,076 | 0,508 | 114 | 0,27 | 14,78 | 22,66 | 26,46 | 31,53 |
| Cemento 4 | 0,99 | 6,77 | 4950 | 02:56 | 04:30 | 0 | Bien | 0,091 | 0,505 | 105 | 0,27 | 13,91 | 22,16 | 25,33 | 30,60 |
| Cemento 5 | 1,01 | 6,63 | 4642 | 02:58 | 04:50 | 0 | Bien | 0,098 | 0,508 | 109 | 0,27 | 14,73 | 23,07 | 26,73 | 32,19 |
| Cemento 6 | 0,92 | 5,83 | 5018 | 02:55 | 04:45 | 0 | Bien | 0,074 | 0,508 | 105 | 0,27 | 14,46 | 22,27 | 25,80 | 31,05 |
| Cemento 7 | 0,97 | 6,43 | 4857 | 03:10 | 04:50 | 0 | Bien | 0,068 | 0,509 | 105 | 0,27 | 14,23 | 21,97 | 25,23 | 31,66 |
| Cemento 8 | 0,90 | 6,44 | 4691 | 03:05 | 04:55 | 0 | Bien | 0,071 | 0,509 | 107 | 0,27 | 12,62 | 21,90 | 26,73 | 30,97 |
| Cemento 9 | 1,02 | 6,61 | 4642 | 02:55 | 04:50 | 0 | Bien | 0,084 | 0,509 | 109 | 0,27 | 14,86 | 22,53 | 27,23 | 32,01 |
| Cemento 10 | 0,96 | 7,04 | 4468 | 02:54 | 04:55 | 0 | Bien | 0,092 | 0,509 | 110 | 0,27 | 13,67 | 22,36 | 26,50 | 31,23 |

Fuente: Elaboración propia

De la certificación de los patrones se tiene los resultados que se encuentran en el anexo 1.

2.2 Descripción del método de preparación de las muestras

Para la preparación de las pastillas prensadas se utiliza:

- Molino Herzog
- Prensa automática Herzog
- Balanza analítica
- Pastillas aglomerantes (Cera)

Los pasos que se deben cumplir para una óptima preparación de las pastillas de acuerdo a las calibraciones del equipo son:

- Se debe pesar 15 g de muestra y colocar este material en un cuerpo moledor.
- Colocar el cuerpo moledor al molino y moler la muestra por 90 seg.
- Luego añadir 5 pastillas aglomerantes y volver a moler ahora solo por 10 seg.
- Pesar 8 gr de la muestra molino y colocar en la prensa automática dentro del anillo y ésta debe tener una presión de 250 KN.
- Luego, la pastilla ya prensada es limpiada cuidadosamente para no dejar partículas libres (para no dañar al equipo).
- La pastilla es colocada a un cassette para ser introducida al equipo que, dependiendo de la calibración, la lectura dura entre 5 a 15 min.

Esta metodología se encuentra en el Manual de ensayos de control de calidad OMJ-CCL.001 (anexo 3), que es utilizado en la planta de cemento El Puente.

Para realizar el trabajo de preparación de muestras en el momento de la adquisición del equipo ARL-9900 técnicos realizaron la capacitación al personal de laboratorio.

La preparación de las muestras es un paso muy importante para evitar errores por granulometría en el análisis químico y mineralógico.

Este método se encuentra en el manual de ensayos de control de calidad (OMJ-CCL.CC.001) de la fábrica de cemento el Puente

2.3 Metodología para la obtención de resultados

2.3.1 Determinación del Límite de detección

El límite de detección se define habitualmente como la cantidad o concentración mínima de sustancia que puede ser detectada con fiabilidad por un método analítico determinado, sería la concentración mínima obtenida a partir de la medida de una muestra que sería capaz de discriminar de la concentración obtenida a partir de la medida de un blanco, es decir, de una muestra sin analito presente.

Para obtener el límite de detección se analizaron 10 blancos independientes de la muestra medidos una vez cada uno, y se calculó la desviación estándar con los valores obtenidos del análisis de dichos blancos.

El nivel de exactitud requerido en el laboratorio, suficiente para estimar la detección del analito, fue de 3 desviaciones estándar¹. De esta forma el valor $X_{(LoD)}$ está dado por la ecuación:

$$X_{(LoD)} = \bar{X}_{(B)} + 3s_{(B)} \quad (2.1)$$

Donde:

$X_{(B)}$ = Es el promedio de las mediciones de los blancos.

$s_{(B)}$ = Es la desviación estándar de las mediciones de los blancos.

Mediante interpolación de la ecuación de regresión, se calculó el valor del Límite de detección en valores de concentración (%) de la siguiente manera:

$$LoD_{conc} = \frac{X_{LoD} + b}{m} \quad (2.2)$$

Donde:

$X_{(LoD)}$ = Límite de detección en valores de intensidad

b = Intercepto con el eje.

m = Pendiente de la ecuación de regresión

2.3.2 Determinación del Límite de cuantificación

El límite de cuantificación es la cantidad más pequeña del analito en una muestra que puede ser cuantitativamente determinada con una exactitud aceptable. Es un parámetro del análisis cuantitativo para niveles bajos de compuestos en matrices.

¹ Guía de Laboratorio para la Validación de Métodos y Temas Relacionados, 1ª ed. EUCHAREM, 1998, pág. 18.

Para obtener el límite de cuantificación se analizaron 10 blancos independientes de la muestra medidos una vez cada uno, y se calculó la desviación estándar con los valores obtenidos del análisis de dichos blancos.

En función a resultados satisfactorios obtenidos de otros estudios de validación realizados y de acuerdo a las condiciones y requerimientos del mismo, el valor más confiable escogido para el factor numérico k fue de 5²; por lo tanto, el valor $X_{(LoQ)}$ está dado por la ecuación:

$$X_{(LoQ)} = \bar{X}_{(B)} + 5s_{(B)} \quad (2.3)$$

Donde:

$X_{(B)}$ = Es el promedio de las mediciones de los blancos.

$S_{(B)}$ = Es la desviación estándar de las mediciones de los blancos.

Mediante la interpolación de la ecuación de regresión, se calculó el valor del Límite de cuantificación en valores de concentración (%) con la ecuación (2.2), reemplazando el valor del Límite de cuantificación en valores de intensidad en lugar del valor del Límite de detección.

2.3.3 Determinación del Intervalo de trabajo

Es el intervalo entre el nivel más bajo y más alto de la concentración que ha sido demostrado que puede ser determinado con la precisión y la exactitud requeridas para los resultados obtenidos.

Para poder determinar el intervalo de trabajo se graficó la respuesta de la medición (eje y) contra la concentración del estándar (eje X) y se calculó la línea de regresión o curva de calibración y el coeficiente de determinación (R^2) por el método de mínimos cuadrados. La linealidad se expresó en términos de variación de la pendiente de la línea obtenida por regresión:

² Guía de Laboratorio para la Validación de Métodos y Temas Relacionados, 1ª ed. EUCHAREM, 1998, pág. 20.

$$y = mx + b \quad (2.4)$$

Donde:

y = Respuesta de la medición b = Intercepto

x = Concentración del analito

m = Pendiente

El intervalo de trabajo se estableció tomando el valor del Límite de cuantificación como límite inferior, y el valor de concentración donde la curva de calibración se desvía de la linealidad (Límite de linealidad, LoL) como límite superior del rango de concentraciones.

Para comprobar la linealidad se usó el coeficiente de determinación mínimo (R^2) especificado para el método. Si el coeficiente de determinación mínimo no está especificado, un valor igual o mayor a 0.995 es recomendado.

Por último, se calculó y graficó los valores residuales (diferencia entre los valores observados de “y” (y_i) y el valor predicho por la línea de regresión (y_I) para cada valor de “X”), mediante la siguiente ecuación

$$e_i = y_I - y_i \quad (2.5)$$

Donde:

e_i = Valores residuales

y_I = Valor predicho

y_i = valores observados de “y”

A su vez, el valor predicho (y_I) para cada concentración de la curva, se calculó utilizando la línea de regresión obtenida de la siguiente manera:

$$y_I = m\mu + b \quad (2.6)$$

Donde μ es el valor de “x”, es decir, la concentración conocida del analito a la cual están asociadas las lecturas observadas de “y” (y_i) con las que se elaboró la curva de calibración.

2.3.4 Determinación de la Precisión

La precisión se define como el grado de concordancia mutua entre los datos que se han obtenido de una misma forma. La precisión constituye una medida de error aleatorio.

La precisión se estimó haciendo un análisis de variación ANOVA, con los resultados obtenidos de los valores residuales de las líneas de ajustes por mínimos cuadrados, mediante la prueba de Fisher o prueba F.

De no existir diferencia significativa según la prueba F con un nivel de significancia del 5 % se establece que el método es repetible en el rango de concentraciones de trabajo.

Para ello se determinó un valor experimental que se calculó de la siguiente manera:

$$F_{\text{exp}} = \frac{Sr_1^2}{Sr_2^2} \quad (2.7)$$

Donde Sr_1^2 y Sr_2^2 son las varianzas de los valores residuales para las dos curvas de calibración que se están comparando, siendo necesario que el numerador sea mayor que el denominador, es decir, $Sr_1^2 > Sr_2^2$.

Para el cálculo de la varianza residual Sr^2 se aplicó la siguiente expresión

$$Sr^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_I - y_i)^2}{n-2} \quad (2.8)$$

Donde:

Sr^2 = Varianza residual del cálculo de regresión lineal

y_I = La lectura ajustada (valor predicho)

y_i = Las “i” lecturas observadas de las intensidades asociadas a las concentraciones conocidas con las que se elaboró la curva de calibración.

n = Número total de datos.

El valor de F experimental se compara con el valor de F de la tabla de distribución F anexo 2 que debe tener un nivel de significancia del 5 %.

El valor de F aparece en la tabla de Snedecor donde $F(v_1, v_2, \alpha)$ con grados de libertad $v_1=n_1-1$ $v_2= n_2 -1$ (n_1 y n_2 son los tamaños de las muestras respectivas), la muestra 1 será aquella que tenga mayor varianza.

Una vez que se tienen los valores de F_{exp} y F_{tab} se confirmó una de las hipótesis que establecen:

- H_0 (varianzas iguales): si $F_{exp} < F_{tab}$ se confirma la hipótesis nula, es decir, que no existen diferencias estadísticas entre las curvas de calibración que se compararon y el método cumple la condición de repetibilidad en las condiciones de trabajo.
- H_a (varianza diferentes): si $F_{exp} > F_{tab}$ se confirma la hipótesis alternativa, es decir, que existen diferencias estadísticas significativas entre las curvas de calibración que se compararon y el método no cumple con la condición de repetibilidad en las condiciones de trabajo.

2.3.5 Determinación de la repetibilidad

Una de las principales características de un método que se debe conocer es si el resultado refleja el valor “verdadero” para el analito o propiedad. Y, si no es así, si puede cuantificarse y posiblemente corregirse el sesgo.

El procedimiento directo se realizó mediante análisis repetidos (3 réplicas durante 3 días diferentes) del método sobre distintas muestras de diferentes concentraciones de analito.

Se comparó el promedio de los valores obtenidos (concentración calculada) con el valor de referencia (concentración conocida), y se calculó el sesgo o porcentaje de error como se expresa a continuación:

$$sesgo (\%) = \frac{X - \mu}{\mu} * 100 \quad (2.9)$$

Donde

X = Media de las concentraciones calculadas

μ = concentración conocida

El porcentaje de error no debe ser mayor a $\pm 1.5\%$ ³.

2.3.6 Determinación de la Robustez

Un método analítico es robusto si los resultados no son muy sensibles a las variaciones en las condiciones experimentales. Tales condiciones experimentales pueden ser: temperatura, contenido de humedad de la muestra, cantidad de aglomerante, etc.

Para determinar la robustez del método se utilizó el denominado “diseño factorial parcial de Youden y Steiner”, el cual con solo 4 lecturas se pueden variar y analizar 3 factores. La matriz del diseño es la siguiente:

Tabla II.2 Diseño para calcular la robustez

| Experimento | Factores | | | Resultados |
|-------------|----------|---|---|------------|
| | A | B | C | |
| 1 | + | + | + | Y1 |
| 2 | - | + | - | Y2 |
| 3 | + | - | + | Y3 |
| 4 | - | - | - | Y4 |

Fuente: Diseño factorial Youden y Steiner

Las 4 submuestras son analizadas y las variaciones de los factores se indican por los signos + o – que significan un nivel alto o bajo.

El efecto absoluto de los factores A,B y C se calculan como:

$$Efecto_A(absolute) = \frac{\sum Y_{A+} - \sum Y_{A-}}{2} \quad (3.0)$$

El efecto puede considerarse significativo si excede 2 veces la desviación estándar del método.

³ Guía de Laboratorio para la Validación de Métodos y Temas Relacionados, 1ª ed. EUCHAREM, 1998,

2.3.7 Determinación de la Incertidumbre

La estrategia utilizada por el Analytical Methods para la incertidumbre está basada en calcular la incertidumbre globalmente utilizando la información generada en los ejercicios interlaboratorio de tipo colaborativo. En estos ejercicios los laboratorios participantes deben analizar una muestra siguiendo, tan fielmente como sea posible, el método analítico propuesto.

La incertidumbre de resultados obtenidos con el método se obtiene a partir de la desviación estándar de los resultados obtenidos por los laboratorios participantes.

Esta desviación estándar corresponde a la reproducibilidad del método ya que los resultados se han obtenido por diferentes laboratorios.

En concreto, la incertidumbre debe obtenerse multiplicando la desviación estándar s_r por el factor de cobertura k , ($U=k \cdot s_r$), un factor de $k=2$ proporciona un intervalo donde hay aproximadamente un 95% de probabilidad de que contenga el valor verdadero.

Es importante resaltar que esta aproximación no considera fuentes de incertidumbre asociadas a la heterogeneidad de la muestra.

2.3.8 Elaboración de gráficos de control

Los gráficos de control se elaboran en primer lugar tomando varias mediciones con las cuales se calcula la media y la desviación estándar con las siguientes ecuaciones, respectivamente .

$$\bar{X} = \frac{\sum X_i}{N} \quad (3.1)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(\bar{X}-X_i)^2}{N}} \quad (3.2)$$

Luego se realiza el cálculo de los límites como se especifican en la siguiente tabla:

Tabla II.3 Límite inferior y superior

| | Límite inferior | Límite superior |
|--------------------|---------------------------|---------------------------|
| Límites de aviso | $\bar{X} - 2\sigma$ (3.3) | $\bar{X} + 2\sigma$ (3.5) |
| Límites de control | $\bar{X} - 3\sigma$ (3.4) | $\bar{X} + 3\sigma$ (3.6) |

Posteriormente se construye las gráficas, trazando una línea recta a lo largo del eje de ordenadas (eje Y), a la altura de la media y otras dos líneas rectas a la altura de los límites de control. En esta gráfica se coloca los datos de las lecturas realizadas y se hace un análisis de la posición de las lecturas con relación a los límites de aviso, control, tanto inferiores como superiores.

2.3.9 Análisis de resultados.

El análisis de resultados se realiza para interpretar los datos obtenidos durante toda la investigación y definir si estos cumplen con el objetivo del trabajo que es validar el método de fluorescencia de rayos X para la determinación de sodio y potasio en la planta de cemento El Puente.

En el análisis de resultados se recopilan los valores correspondientes a los parámetros de calidad obtenidos del proceso de validación en una tabla donde se coloca las unidades y se realiza en análisis correspondiente comparando los resultados con los límites presentados en la Guía de Laboratorio para la Validación de Métodos y Temas Relacionados, 1ª ed. EUCHAREM, 1998,

Capítulo III

Cálculos y Resultados

Los cálculos se realizan en base a las muestras obtenidas del proceso y enviadas al laboratorio de Holcim Colombia para su certificación (interlaboratorios); las tablas de los resultados obtenidos en este laboratorio se encuentran en el anexo 1.

3.1 Resultados para Óxido de Potasio

3.1.1 Determinación del Límite de detección

La ecuación de ajuste, línea de regresión o curva de calibración para el óxido de potasio se determinó mediante los resultados de las mediciones de intensidad vs. concentración y su respectivo coeficiente de determinación (R^2), que se realizaron a los patrones certificados a nivel industrial de cemento (se eligió estos patrones por ser el producto final); se muestra la gráfica a continuación:

Patrones certificados, valores obtenidos de la patrones anexo 1

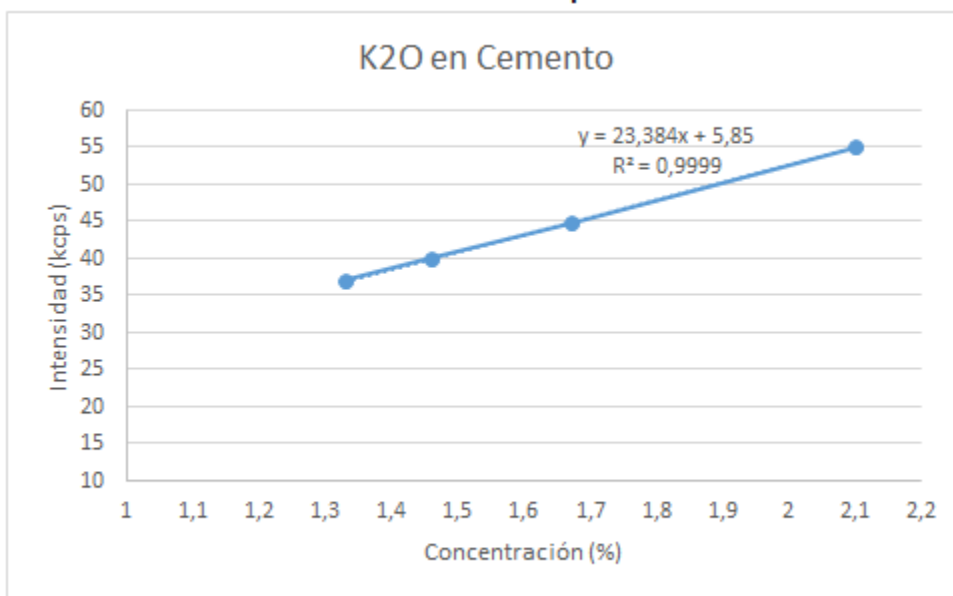
Tabla III.1 Patrones certificados valores de K₂O

| N° | Nombre patrón certificado en Holcim | K ₂ O concentración en % |
|----|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 1 | Cemento 4 | 0,40 |
| 2 | Cemento 1 | 0,47 |
| 3 | Cemento 6 | 1,3 |
| 4 | Cemento 5 | 1,31 |
| 5 | Cemento 7 | 1,33 |
| 6 | Cemento 8 | 1,46 |
| 7 | Cemento 10 | 1,46 |
| 8 | Cemento 9 | 1,67 |
| 9 | Cemento 2 | 1,94 |
| 10 | Cemento 3 | 2,10 |

Fuente: Elaboración propia

Curva de calibración con $R^2 = 0,9999$

Gráfica III.1 Curva de calibración de óxido de potasio



Fuente: Elaboración propia

- Como se puede ver en la gráfica, se anularon algunos patrones para que se pueda obtener mayor linealidad en la calibración. (**James N. Miller, Jane C. Miller. Pearson. 4a Edition. 2002.** Estadística y Quimiometría para Química Analítica)

Tabla III.2 Lecturas de intensidades de muestra blanca

| Conc. (K2O) | Mediciones (Intensidades) | | | | | | | | | | Media X(B) | Desv est. S(B) |
|-------------|---------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------------|----------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | | |
| 0 | 5,85 | 5,84 | 5,84 | 5,85 | 5,83 | 5,85 | 5,83 | 5,85 | 5,85 | 5,85 | 5,844 | 0,008 |

Fuente: Elaboración propia

Entonces tenemos, en primer lugar, la ecuación de ajuste $y = mx + b$, donde m es la pendiente de la curva y b es la intercepción en el eje de las ordenadas, que para el caso de K2O fue: $y = 23,384x + 5,85$, y mediante las 10 lecturas de los blancos se obtuvo el promedio de las lecturas en unidades de intensidad $X(B)$ y la desviación estándar $S(B)$.

El límite de detección (LoD) en unidades de intensidad se obtuvo reemplazando los resultados en la ecuación (2.1).

$$X_{(LoD)} = \overline{X}_{(B)} + 3S_{(B)} \quad (2.1)$$

$$X_{(LoD)} = 5,844 + (3 \cdot 0,008) = 5,868$$

Y el límite de detección (LoD) en unidades de concentración se obtuvo mediante interpolación de la ecuación de regresión, reemplazando $X_{(LoD)}$ en la ecuación (2.2), entonces tenemos que:

$$LoD_{conc} = \frac{X_{LoD} + b}{m} \quad (2.2)$$

$$LoD_{conc} = \frac{5,868 + 5,85}{23,384} = 0,5011 \text{ concentración en \%}$$

Resultados de los cálculos del Límite de detección para % de K₂O en el cemento.

Tabla III.3
Resultados de los cálculos
del límite de detección K₂O

| | |
|----------------------|--------|
| $\overline{X}_{(B)}$ | 5,844 |
| $S_{(B)}$ | 0,008 |
| $X_{(LoD)}$ | 5,868 |
| m | 23,384 |
| b | 5,85 |
| LoD (%) | 0,5011 |

Fuente: Elaboración propia

3.1.2 Determinación de límite de cuantificación

Reemplazando los valores de la media $X_{(B)}$ de las lecturas de los blancos y su desviación estándar $S_{(B)}$ ver tabla (III.3). Reemplazando en la ecuación (2.3) se tiene:

$$X_{(LoQ)} = \bar{X}_{(B)} + 5S_{(B)} \quad (2.3)$$

$$X_{(LoQ)} = 5,844 + (5 * 0,008) = 5,884$$

Reemplazando el valor de $X_{(LoQ)}$ en la ecuación (2.2) se tiene que :

$$LoQ_{conc} = \frac{X_{LoQ} + b}{m} \quad (2.2)$$

$$LoQ_{conc} = \frac{5,884 + 5,85}{23,384} = 0,5018 \text{ concentración en \%}$$

Resultados de los cálculos del límite de cuantificación

Tabla III.4
Resultados de los cálculos
del límite de cuantificación K2O

| | |
|-----------------|--------|
| $\bar{X}_{(B)}$ | 5,844 |
| $S_{(B)}$ | 0,008 |
| X_{LoQ} | 5,884 |
| m | 23,384 |
| b | 5,85 |
| LoQ (%) | 0,5018 |

Fuente: Elaboración propia

3.1.3 Determinación del intervalo de trabajo y Linealidad del método.

El coeficiente de determinación (R^2) obtenido de la curva calibración promedio fue de 0,9999, es decir, que se puede confirmar la linealidad del método ya que cumple con la condición de ser mayor o igual que 0,995.

Se estableció un intervalo de trabajo de 0,50- 2,10 (% K₂O)

Dentro de este rango se determinó la linealidad del método preparando 7 estándares de concentración 0,50- 0,60- 1- 1,20-1,40-2-2,10 % de concentración. Estas muestras se obtuvieron de buscar un cemento con el menor porcentaje de K₂O y este contaminarlo con cromato de potasio para poder aumentar la concentración y conseguir diferentes concentraciones para realizar la determinación.

Se realizaron tres réplicas de lecturas/día en tres días distintos para cada estándar, de las cuales se escogió una réplica distinta por cada día de trabajo, es decir, tres curvas de calibración cuyas lecturas de intensidad se muestran a continuación:

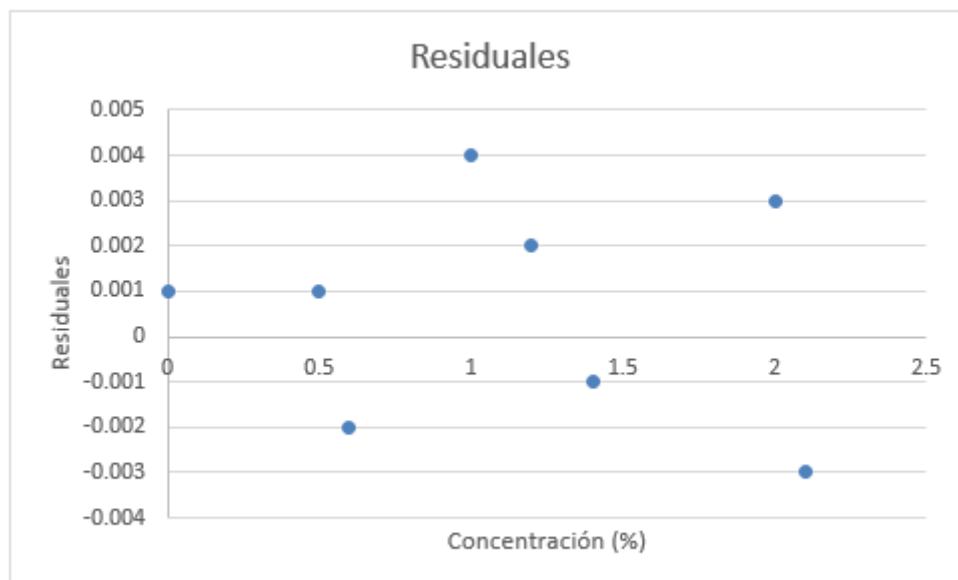
Tabla III.5 Mediciones de intensidades para tres curvas de calibración distintas

| Nº | Conc. Est. % K ₂ O | Intensidad kcps | | | Promedio Intensidades | Valores predichos | Residuales |
|----|----------------------------------|-----------------|---------|---------|--------------------------|----------------------|------------|
| | | Curva 1 | Curva 2 | Curva 3 | | | |
| 1 | 0 | 5,849 | 5,850 | 5,849 | 5,849 | 5,850 | 0,001 |
| 2 | 0.50 | 17,541 | 17,541 | 17,542 | 17,541 | 17,542 | 0,001 |
| 3 | 0.60 | 19,882 | 19,881 | 19,882 | 19,882 | 19,880 | -0,002 |
| 4 | 1.00 | 29,230 | 29,230 | 29,230 | 29,230 | 29,234 | 0,004 |
| 5 | 1.20 | 33,909 | 33,909 | 33,910 | 33,909 | 33,911 | 0,002 |
| 6 | 1.40 | 38,588 | 38,589 | 38,589 | 38,589 | 38,588 | -0,001 |
| 7 | 2.00 | 52,615 | 52,615 | 52,616 | 52,615 | 52,618 | 0,003 |
| 8 | 2.10 | 54,959 | 54,959 | 54,959 | 54,959 | 54,956 | -0,003 |

Fuente: Elaboración propia

Los datos residuales de la tabla III.5 se calculan restando los valores promedio a los valores predichos con la fórmula $y = mx + b$ de la curva promedio que se está utilizando para realizar los cálculos en todo el trabajo.

Gráfica III.2 Resultados de residuales para K20



Fuente: Elaboración propia

Esta gráfica es elaborada con los datos de la tabla III.5, que para este caso, indica que no existen tendencias sistemáticas alrededor de la línea de regresión, lo cual da una prueba de la linealidad en el rango establecido.

3.1.4 Determinación de la Precisión

Se trabajó con las tres curva de calibración (una por día de trabajo), que se escogieron para comprobar la linealidad del método en el sub título 3.1.3, y se calcularon los valores residuales al cuadrado para cada estándar.

Curva 1

Tabla III.6 Varianza residual de K2O curva 1

| Nº | % K2O | Intensidad Y_i | Valores Predichos Y_f | Residuales al cuadrado $e_i^2 (Y_f - Y_i)^2$ |
|----|-------|---------------------|----------------------------|---|
| 1 | 0 | 5,849 | 5,850 | 1E-06 |
| 2 | 0,50 | 17,541 | 17,542 | 1E-06 |
| 3 | 0,60 | 19,882 | 19,880 | 4E-06 |
| 4 | 1,00 | 29,230 | 29,234 | 1,6E-05 |
| 5 | 1,20 | 33,909 | 33,911 | 4E-06 |
| 6 | 1,40 | 38,588 | 38,588 | 0 |
| 7 | 2,00 | 52,615 | 52,618 | 9E-06 |
| 8 | 2,10 | 54,959 | 54,956 | 9E-06 |

Fuente: Elaboración propia

Con los valores de la tabla III.6, en la ecuación 2.8 obtenemos la varianza residual para la curva 1 de K2O.

$$Sr^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_f - y_i)^2}{n-2} \quad (2.8)$$

$$Sr_{curva1}^2 = 7,333E - 06$$

Curva 2

Tabla III.7 Varianza residual de K2O curva 2

| Nº | % K2O | Intensidad Y_i | Valores Predichos Y_f | Residuales al cuadrado $e_i^2 (Y_f - Y_i)^2$ |
|----|-------|---------------------|----------------------------|---|
| 1 | 0 | 5,850 | 5,850 | 0 |
| 2 | 0,50 | 17,541 | 17,542 | 1E-06 |
| 3 | 0,60 | 19,881 | 19,880 | 1E-06 |
| 4 | 1,00 | 29,230 | 29,234 | 1,6E-05 |
| 5 | 1,20 | 33,909 | 33,911 | 4E-06 |
| 6 | 1,40 | 38,589 | 38,588 | 1E-06 |
| 7 | 2,00 | 52,615 | 52,618 | 9E-06 |
| 8 | 2,10 | 54,959 | 54,956 | 9E-06 |

Fuente: Elaboración propia

Con los valores de la tabla III.7 en la ecuación 2.8 obtenemos la varianza residual para la curva 2 de K2O.

$$Sr^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_I - y_i)^2}{n-2} \quad (2.8)$$

$$Sr_{curva2}^2 = 6,833E - 06$$

Curva 3

Tabla III.8 Varianza residual de K2O curva 3

| Nº | % K2O | Intensidad Y_i | Valores Predichos Y_I | Residuales al cuadrado $e_i^2 (Y_I - Y_i)^2$ |
|----|-------|---------------------|----------------------------|---|
| 1 | 0 | 5,849 | 5,850 | 1E-06 |
| 2 | 0,50 | 17,542 | 17,542 | 0 |
| 3 | 0,60 | 19,882 | 19,880 | 4E-06 |
| 4 | 1,00 | 29,230 | 29,234 | 1,6E-05 |
| 5 | 1,20 | 33,910 | 33,911 | 1E-06 |
| 6 | 1,40 | 38,589 | 38,588 | 1E-06 |
| 7 | 2,00 | 52,616 | 52,618 | 4E-06 |
| 8 | 2,10 | 54,959 | 54,956 | 9E-06 |

Fuente: Elaboración propia

Reemplazando los valores de la tabla III.8 en la ecuación 2.8 obtenemos la varianza residual para la curva 3 de K2O.

$$Sr^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_I - y_i)^2}{n-2} \quad (2.8)$$

$$Sr_{curva3}^2 = 6,00E - 06$$

Resultados

Tabla III.9 Resultados de varianza residual para K2O curvas 1,2 y 3

| Curva | Sr^2 Varianza |
|-------|-----------------|
| 1 | 7,333E-06 |
| 2 | 6,833E-06 |
| 3 | 6,000E-06 |

Fuente: Elaboración propia

Prueba F de Fisher

Se calcula el valor de F experimental F_{exp} , mediante la ecuación 2.7, tomando en cuenta que el numerador sea mayor que el denominador. Comparando las curvas 1 y 2 tenemos que:

$$F_{exp} = \frac{Sr_1^2}{Sr_2^2} \quad (2.7)$$

$$F_{exp1} = \frac{7,333E - 06}{6,833E - 06} = 1,073$$

Para un nivel de confianza del 95% el valor de F de la tabla de la ley de Fisher – SNEDEDOR (anexo 2) es de 5.05. Entonces comparamos F_{exp} y F_{tab} tal como se ve en la figura III.1

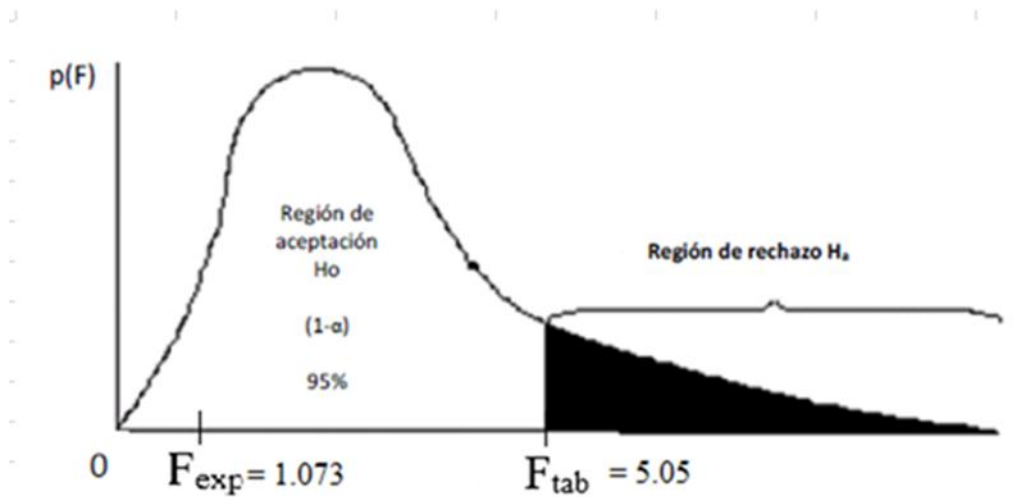


Figura III.1 Prueba de Fisher

Fuente: SNEDEDOR

Utilizando la misma ecuación 2.7 se realiza la comparación de las curvas 1 y 3 entonces tenemos que:

$$F_{exp2} = \frac{7,333E - 06}{6,000E - 06} = 1,22$$

Comparación de las cruvas 2 y 3 tenemos que:

$$F_{exp3} = \frac{6,833E - 06}{6,000E - 06} = 1,14$$

Los resultado de la pueba de Fisher son:

Tabla III.10 Resultados de comparaciones de curvas para K2O

| Nº | Comparación entre curvas | Si ² | F _{exp} | F _{tab} |
|----|--------------------------|-----------------|------------------|------------------|
| 1 | 1/2 | 7,333E-06 | 1,07 | 5,05 |
| | | 6,833E-06 | | |
| 2 | 1/3 | 7,333E-06 | 1,22 | 5,05 |
| | | 6,000E-06 | | |
| 3 | 2/3 | 6,833E-06 | 1,14 | 5,05 |
| | | 6,000E-06 | | |

Fuente: Elaboración propia

Para todos los casos de comparaciones entre curvas se cumple que $F_{exp} < F_{tab}$, por lo tanto se confirma la hipótesis nula, es decir, que no existen diferencias estadísticas entre las curvas de calibración que se están comparando y el método cumple con la condición de precisión en el rango de concentraciones de trabajo.

3.1.5 Determinación de la repetibilidad

Para la determinación de la veracidad se realizaron análisis a los patrones certificados de la tabla III.1; para cada patrón se preparó una muestra y esta fue letrada 5 veces en la misma calibración consiguiendo los siguientes resultados:

Tabla III.11 Lecturas de patrones

| Muestra | % K ₂ O | | | | | Promedio de las lecturas | Valor certificado |
|-----------|--------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|--------------------------|-------------------|
| | Lectura 1 | Lectura 2 | Lectura 3 | Lectura 4 | Lectura 5 | | |
| Blanco | 0,00 | 0,01 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| cemento 6 | 1,28 | 1,29 | 1,28 | 1,29 | 1,29 | 1,29 | 1,30 |
| cemento 8 | 1,44 | 1,44 | 1,45 | 1,44 | 1,45 | 1,44 | 1,46 |
| cemento 9 | 1,66 | 1,65 | 1,65 | 1,66 | 1,65 | 1,65 | 1,67 |
| cemento 2 | 1,90 | 1,91 | 1,90 | 1,89 | 1,90 | 1,90 | 1,94 |

Fuente: Elaboración propia

Con los datos de la tabla III-11 se realiza el cálculo de la repetibilidad de las muestras con la siguiente ecuación:

$$sesgo (\%) = \frac{X - \mu}{\mu} * 100 \quad (2.9)$$

Tabla III.12 Repetibilidad del método

| Muestra | %Na ₂ O | | Sesgo (%) |
|-----------|------------------------------|-----------------------|-----------|
| | Promedio de las lecturas (X) | Valor certificado (μ) | |
| Blanco | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| cemento 6 | 1,29 | 1,30 | -0,7692 |
| cemento 8 | 1,44 | 1,46 | -1,3699 |
| cemento 9 | 1,65 | 1,67 | -1,1976 |
| cemento 2 | 1,90 | 1,94 | -2,0618 |

Fuente: Elaboración propia

Para decir que el método tiene repetibilidad se debe tener un sesgo de +/- 1.5%. El método tiene un 75% de repetibilidad, 1 de 4 muestras no cumple.

3.1.6 Determinación de la Robustez

Para la determinación de la robustez del método se tomó una muestra y se realizó la lectura de la misma variando tres factores que intervienen en el método: temperatura, tiempo de molienda y cantidad de ayuda molienda (cera), obteniendo los siguientes resultados:

Tabla III.13 Cálculo de la robustez

| Experimento | Factores | | | % K2O | | | Promedio de diferencia de lecturas |
|-------------|-------------|----------------------------|--------------------|------------|------------------------------------|--------------------------|------------------------------------|
| | Temperatura | Cantidad de ayuda molienda | Tiempo de molienda | Resultados | Resultados en condiciones normales | Diferencia de resultados | |
| 1 | 30°C | 6 past | 110 seg | 1,24 | 1,22 | 0,02 | 0,017 |
| 2 | 30°C | 6 past | 110 seg | 1,24 | 1,22 | 0,02 | |
| 3 | 30°C | 6 past | 110 seg | 1,23 | 1,22 | 0,01 | |
| 4 | 15°C | 7 past | 90 seg | 1,20 | 1,22 | -0,02 | -0,017 |
| 5 | 15°C | 7 past | 90 seg | 1,21 | 1,22 | -0,01 | |
| 6 | 15°C | 7 past | 90 seg | 1,20 | 1,22 | -0,02 | |
| 7 | 32°C | 4 past | 120 seg | 1,19 | 1,22 | -0,03 | -0,023 |
| 8 | 32°C | 4 past | 120 seg | 1,2 | 1,22 | -0,02 | |
| 9 | 32°C | 4 past | 120 seg | 1,20 | 1,22 | -0,02 | |
| 10 | 17°C | 3 past | 80 seg | 1,21 | 1,22 | -0,01 | -0,007 |
| 11 | 17°C | 3 past | 80 seg | 1,22 | 1,22 | 0,00 | |
| 12 | 17°C | 3 past | 80 seg | 1,21 | 1,22 | -0,01 | |

Fuente: Elaboración propia

Entonces con los resultados de las 4 lecturas y las tres repeticiones de cada lectura se calcula el promedio de la diferencia de resultados y con estos valores el efecto de cada factor con la ecuación 3.0 y se obtienen los siguientes resultados.

$$Efecto_A(absolute) = \frac{\sum Y_{A+} - \sum Y_{A-}}{2} \quad (3.0)$$

$$Efecto_{Temperatura}(absolute) = \left(\frac{(0,017-0,023)-(-0,017-0,007)}{2} \right) = 0,009$$

$$Efecto_{Ayuda molienda}(absolute) = \left(\frac{(0,017-0,017)-(-0,023-0,007)}{2} \right) = 0,015$$

$$Efecto_{tiempo molienda}(absolute) = \left(\frac{(0,017-0,023)-(-0,017-0,007)}{2} \right) = 0,009$$

Como se puede ver en los resultados, el efecto de la variación de estos tres factores es menor a 2 veces la desviación estandar⁴ del método es de 0,016.

⁴ Guía de Laboratorio para la Validación de Métodos y Temas Relacionados, 1ª ed. EUCHAREM, 1998

3.1.7 Elaboración de gráficos de control.

Los gráficos de control para el óxido de potasio se determinaron preparando 5 muestras estándar con concentraciones conocidas de 0 - 1,4 - 1,6 - 1,8 - 2 % realizando tres lecturas en tres días distintos; entonces se obtiene 9 lecturas en total de cada muestra. Las muestras se prepararon todas comenzando del blanco y contaminando para obtener los porcentajes deseados de potasio.

Tabla III.14 Mediciones de intensidades para gráficas de control K2O

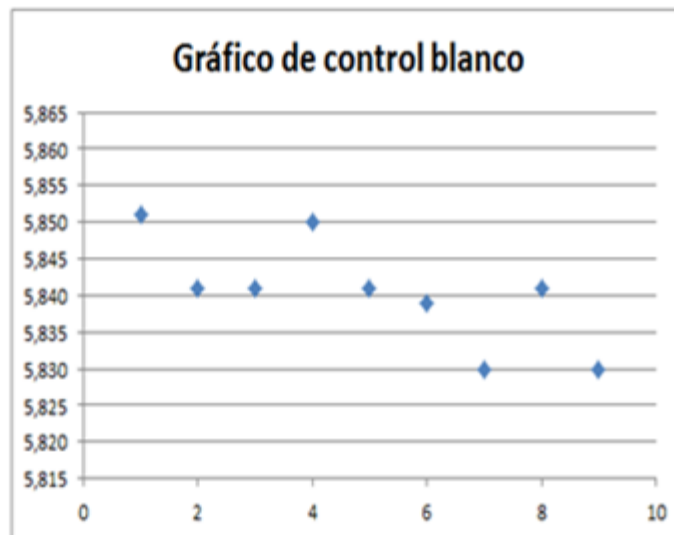
| Nº | % K2O | Mediciones (Intensidad) | | | | | | | | | Media | Desvest |
|----|-------|-------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-----------|----------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | \bar{X} | σ |
| 1 | 0 | 5,851 | 5,841 | 5,841 | 5,850 | 5,841 | 5,839 | 5,830 | 5,841 | 5,830 | 5,840 | 0,0073 |
| 2 | 1,40 | 38,589 | 38,571 | 38,571 | 38,571 | 38,589 | 38,571 | 38,580 | 38,589 | 38,571 | 38,578 | 0,0087 |
| 3 | 1,60 | 43,242 | 43,260 | 43,250 | 43,250 | 43,260 | 43,242 | 43,260 | 43,242 | 43,242 | 43,250 | 0,0083 |
| 4 | 1,80 | 47,938 | 47,933 | 47,938 | 47,935 | 47,938 | 47,929 | 47,936 | 47,938 | 47,931 | 47,935 | 0,0034 |
| 5 | 2,00 | 52,620 | 52,610 | 52,620 | 52,600 | 52,630 | 52,620 | 52,630 | 52,620 | 52,620 | 52,619 | 0,0093 |

Fuente: Elaboración propia

Valores de los límites y gráfico de control para el blanco

Gráfico III.3 Gráfica de control blanco K2O

| Dato | Blanco |
|---------------------|--------|
| \bar{X} | 5,840 |
| σ | 0,0073 |
| $\bar{X} + 3\sigma$ | 5,862 |
| $\bar{X} - 3\sigma$ | 5,818 |
| $\bar{X} + 2\sigma$ | 5,855 |
| $\bar{X} - 2\sigma$ | 5,825 |

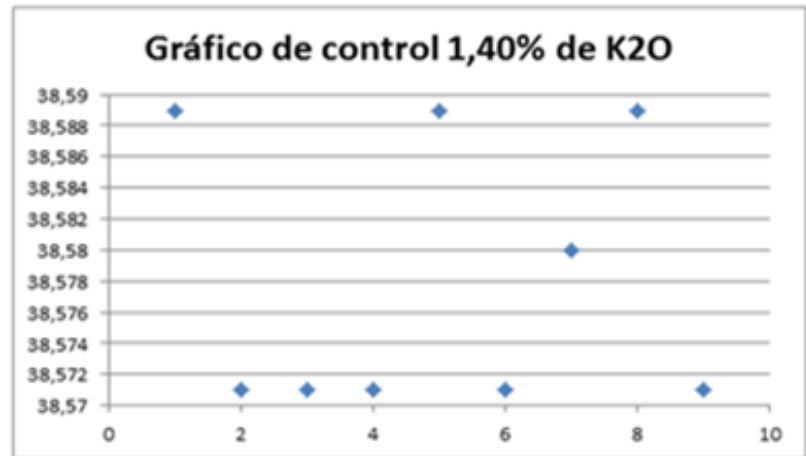


Fuente: Elaboración propia

Valores de los límites y gráfico de control para la muestra con 1,40 % de K2O

Gráfico III.4 Gráfica de control con 1,40% de K2O

| Dato | 1,40 % K2O |
|---------------------|------------|
| \bar{X} | 38,578 |
| σ | 0,0087 |
| $\bar{X} + 3\sigma$ | 38,604 |
| $\bar{X} - 3\sigma$ | 38,552 |
| $\bar{X} + 2\sigma$ | 38,595 |
| $\bar{X} - 2\sigma$ | 38,561 |

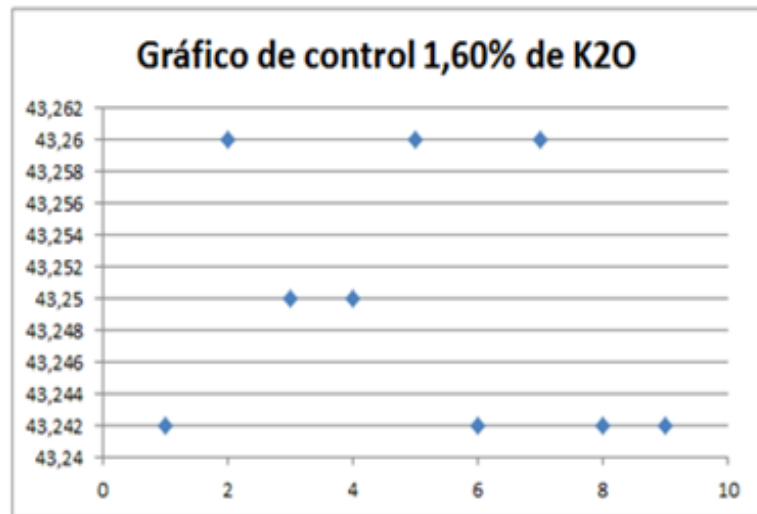


Fuente:Elaboración propia

Valores de los límites y gráfico de control para la muestra con 1,60 % de K2O

Gráfico III.5 Gráfica de control con 1,60% de K2O

| Dato | 1,60 % K2O |
|---------------------|------------|
| \bar{X} | 43,250 |
| σ | 0,0083 |
| $\bar{X} + 3\sigma$ | 43,275 |
| $\bar{X} - 3\sigma$ | 43,225 |
| $\bar{X} + 2\sigma$ | 43,267 |
| $\bar{X} - 2\sigma$ | 43,233 |

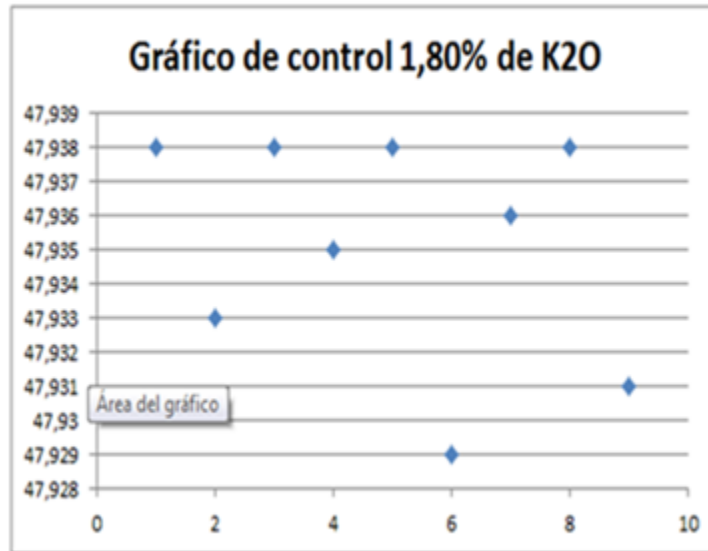


Fuente: Elaboración propia

Valores de los límites y gráfico de control para la muestra con 1,80 % de K2O

| Dato | 1,80 % K2O |
|---------------------|------------|
| \bar{x} | 47,935 |
| σ | 0,0034 |
| $\bar{x} + 3\sigma$ | 47,945 |
| $\bar{x} - 3\sigma$ | 47,925 |
| $\bar{x} + 2\sigma$ | 97,942 |
| $\bar{x} - 2\sigma$ | 97,928 |

Gráfico III.6 Gráfica de control con 1,80% de K2O

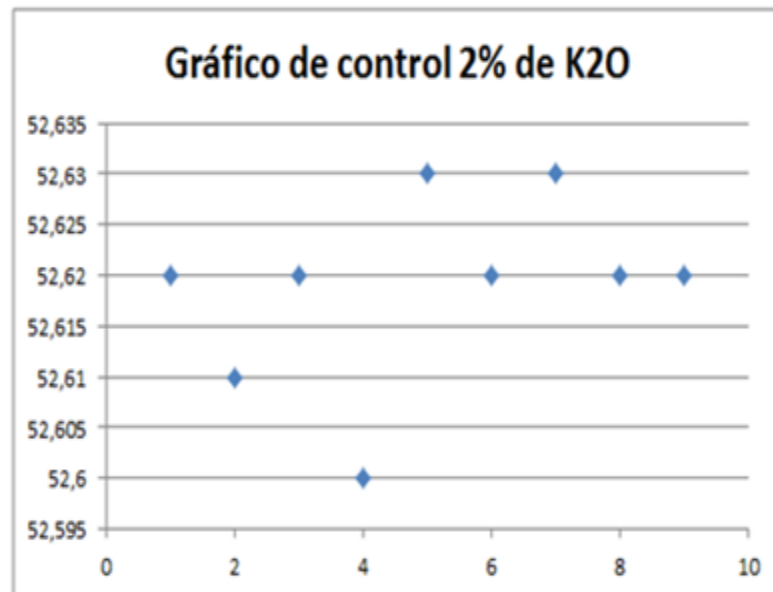


Fuente: Elaboración propia

Valores de los límites y gráfico de control para la muestra con 2,0 % de K2O

| Dato | 2,0 % K2O |
|---------------------|-----------|
| \bar{x} | 52,619 |
| σ | 0,0093 |
| $\bar{x} + 3\sigma$ | 52,647 |
| $\bar{x} - 3\sigma$ | 52,591 |
| $\bar{x} + 2\sigma$ | 52,638 |
| $\bar{x} - 2\sigma$ | 52,600 |

Gráfico III.7 Gráfica de control con 2,00% de K2O



Fuente:Elaboración propia

3.1.8 Incertidumbre

Para calcular la incertidumbre del método se ha enviado el patrón certificado cemento N°8 por Holcim Colombia (Anexo 1) a los otros laboratorios de la sociedad Boliviana de cemento para así poder calcular la incertidumbre del método.

Se cálculo la desviación estandar con la siguiente ecuación:

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

Donde:

X_i = Promedio de las lecturas realizadas en los distintos laboratorios.

\bar{X} = Promedio de las lecturas de todos los laboratorios.

En la tabla III.15 se muestra los resultados obtenidos

Tabla III.15 Lecturas de diferentes laboratorios K2O

| Laboratorio | % de K2O en muestra N°8 | $(x_i - \bar{x})^2$ | $s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}$ | Desviación estandar s |
|-------------------|-------------------------|---------------------|--|-----------------------|
| Holcim Colombia | 1,46 | 1,00E-04 | 5,00E-05 | 0,00701 |
| Viacha La Paz | 1,45 | 0 | | |
| Emisa Oruro | 1,44 | 1,00E-04 | | |
| Warnes Santa Cruz | 1,45 | 0 | | |
| El Puente Tarija | 1,45 | 0 | | |

Fuente Elaboración propia

Los certificados se encuentran en el anexo 4.

Con la desviación estandar que es $s_r = 0,00701$ se calcula la incertidumbre con:

$U = k * s$ donde $k = 2^5$ entonces:

$U = 2 * 0,00701$

$U = 0,01402$

⁵ Guía de Laboratorio para la Validación de Métodos y Temas Relacionados, 1ª ed. EUCHAREM, 1998

El valor de la incertidumbre es de 0,01402; este valor tiene que ser menor/o igual a 5 veces la desviación estandar⁶ (La desviación estandar de referencia es la de la tabla III.2 que tiene el valor de 0,008) para que el método tenga una incertidumbre aceptada.

3.1.9 Análisis de resultados.

Tabla III.16 Resultados de la validación del método para K₂O

| Parámetro | Valor | Expresado como | Unidad |
|--------------------------|---|---------------------------------|--------|
| Límite de Detección | 0,5011 | % de K ₂ O | % |
| Límite de Cuantificación | 0,5018 | % de K ₂ O | % |
| Linealidad del método | 0,9999 | Coefficiente de determinación | - |
| Intervalo de trabajo | 0,50 - 2,10 | % de K ₂ O | % |
| Precisión curva 1/2 | 1,07 | Valor de la ley de Fisher | - |
| Precisión curva 1/3 | 1,22 | Valor de la ley de Fisher | - |
| Precisión curva 2/3 | 1,14 | Valor de la ley de Fisher | - |
| Repetibilidad | El 75 % de los sesgos cumplen con estar entre +/- 1,5 | | |
| Robustez | 0,011 | Promedio de efectos variados | - |
| Gráficos de control | No se tiene comportamiento sistemático | | |
| Incertidumbre | 0,01402 | Incertidumbre en base a desvest | - |

Fuente: Elaboración propia

Con los cálculos para la validación del método de fluorescencia de rayos X para la determinación de óxido de potasio se reportó un límite de detección de 0,5011 % y un límite de cuantificación de 0,5018% que son aceptables para el trabajo en planta productora de cemento. Para que un método de fluorescencia de rayos X sea lineal se debe evidenciar que no tiene tendencia sistemática alrededor de la línea de regresión y esto se ha podido ver en la gráfica III.2 además que se tiene un valor de 0,999 del coeficiente de variación cumpliendo con ser mayor a 0,995.

El intervalo de trabajo determinado en este proyecto es de 0,50- 2,10 que es el óptimo para los materiales que intervienen en la elaboración de cemento.

⁶ Guía de Laboratorio para la Validación de Métodos y Temas Relacionados, 1ª ed. EUCHAREM, 1998

La precisión del método se ha calculado con la prueba de Fisher que da un un valor de F máximo en sus tablas de 5,05 y según lo calculado con las tres curvas que se realizo se tiene valores menores a este que son: 1,07 – 1,22 – 1,14.

Para determinar si el método tiene repetibilidad se ha realizado 5 lecturas a cada muestra y calculado el sesgo, se debe tener un valor menor de +/- 1.5%, el 75% de las lecturas cumplen con este rango. La robustez se determina variando tres parámetros y calculando su efecto que debe ser menor a 2 veces la desviación estandar que se cumple obteniendo los valores de 0,009 – 0,015 – 0,009.

La incertidumbre del método cumple con ser menor a 5 veces la desviación estandar (La desviación estandar de referencia es la de la tabla III.2 que tiene el valor de 0,008).

3.2 Resultados para Óxido de Sodio

3.2.1 Determinación del Límite de detección

La ecuación de ajuste, línea de regresión o curva de calibración para el óxido de Sodio se determinó mediante los resultados de las mediciones de intensidad vs concentración y su respectivo coeficiente de determinación (R^2), que se realizaron a los patrones certificados a nivel industrial de cemento (se eligió estos patrones por ser el producto final); se muestra la gráfica a continuación:

Patrones certificados:

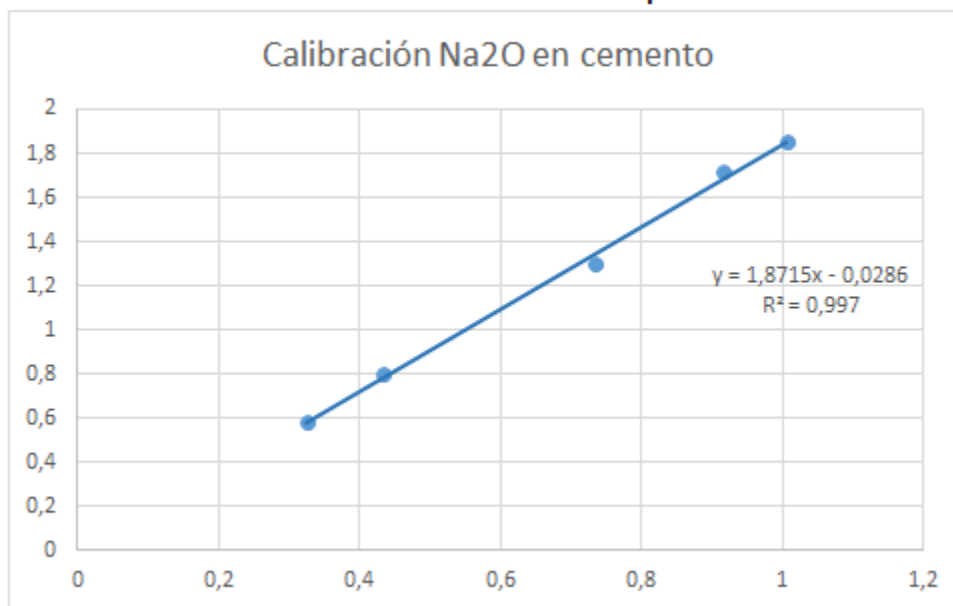
Tabla III.17 Patrones certificados valores de Na₂O

| N° | Nombre patrón certificado en Holcim | Na ₂ O concentración en % |
|----|-------------------------------------|--------------------------------------|
| 1 | Cemento 1 | 0,325 |
| 2 | Cemento 2 | 1,006 |
| 3 | Cemento 3 | 0,916 |
| 4 | Cemento 4 | 0,219 |
| 5 | Cemento 5 | 0,461 |
| 6 | Cemento 6 | 0,298 |
| 7 | Cemento 7 | 0,434 |
| 8 | Cemento 8 | 0,314 |
| 9 | Cemento 9 | 0,735 |
| 10 | Cemento 10 | 0,299 |

Fuente: Elaboración propia

Se presenta la curva de calibración del óxido de sodio (Na₂O)

Gráfica III.8 Curva de calibración de óxido de sodio patrón



Fuente: Elaboración propia

Como se puede ver en la gráfica, se anulaban algunos patrones para que se pueda obtener mayor linealidad en la calibración. (James N. Miller, Jane C. Miller. Pearson. 4a Edition. 2002. Estadística y Quimiometría para Química Analítica).

Entonces tenemos, en primer lugar, la ecuación de ajuste $y = mx + b$, donde m es la pendiente de la curva y b es la intercepción en el eje de las ordenadas, que para el caso de Na₂O fue: $y = 1,8715x - 0,0286$, y mediante realizar 10 lecturas de blancos diferentes se obtuvo el promedio de las lecturas en unidades de intensidad $X(B)$ y la desviación estándar $S(B)$.

Tabla III.18 Medición de intensidades muestra blanco

| Conc. (Na ₂ O) | Mediciones (Intensidades) | | | | | | | | | | Media | Desv est. |
|---------------------------|---------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|-----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | X(B) | S(B) |
| 0 | -0,0286 | -0,0288 | -0,0286 | -0,0288 | -0,0282 | -0,0286 | -0,0287 | -0,0288 | -0,0288 | -0,0286 | -0,0287 | 0,0002 |

Fuente: Elaboración propia

El límite de detección (LoD) en unidades de intensidad se obtuvo reemplazando los resultados de la tabla III.18 en la ecuación (2.1).

$$X_{(LoD)} = \bar{X}_{(B)} + 3S_{(B)} \quad (2.1)$$

$$X_{(LoD)} = -0,0287 + (3 \cdot 0,0002) = -0,0281$$

Y el límite de detección (LoD) en unidades de concentración se obtuvo mediante interpolación de la ecuación de regresión, reemplazando $X_{(LoD)}$ en la ecuación (2.2); entonces tenemos que:

$$LoD_{conc} = \frac{X_{LoD} + b}{m} \quad (2.2)$$

$$LoD_{conc} = \frac{-0,0281 - 0,0286}{1,8715} = -0,0300 \text{ concentración de Na}_2\text{O en \%}$$

Tabla III.19 Resultados de los cálculos del Límite de detección para % de Na₂O en el cemento.

Tabla III.19
Resultados de los cálculos
del límite de detección

| | |
|-----------------|----------|
| $\bar{X}_{(B)}$ | -0,0287 |
| $S_{(B)}$ | 0,0002 |
| X_{LoD} | -0,0281 |
| m | 1,8715 |
| b | -0,0286 |
| LoD (%) | -0,03000 |

Fuente: Elaboración propia

El límite de detección da un valor negativo por las intensidades lecturadas por el equipo que dan valor negativo, esto se debe a que el umbral del equipo llega hasta la detección de valor 0 del componente, esto por la configuración de fábrica del equipo, puesto que este es preparado específicamente para cada planta⁷.

3.2.2 Determinación del límite de cuantificación

Reemplazando los valores de la media $X_{(B)}$ de las lecturas de los blancos y su desviación estándar $S_{(B)}$ ver tabla (III.18). Reemplazando en la ecuación (2.3) se tiene:

$$X_{(LoQ)} = \bar{X}_{(B)} + 5s_{(B)} \quad (2.3)$$

$$X_{(LoQ)} = -0,0287 + (5 * 0,0002) = -0,0277$$

Reemplazando el valor de $X_{(LoQ)}$ en la ecuación (2.2) se tiene que :

$$LoD_{conc} = \frac{X_{LoD} + b}{m} \quad (2.2)$$

$$LoQ_{conc} = \frac{-0,0277 - 0,0286}{1,8715} = -0,030 \text{ concentración de Na2O en \%}$$

La siguiente tabla muestra los resultados de los cálculos del límite de cuantificación

Tabla III.20
Resultados de los cálculos
del límite de cuantificación

| | |
|-----------------|---------|
| $\bar{X}_{(B)}$ | -0,0287 |
| $S_{(B)}$ | 0,0002 |
| X_{LoQ} | -0,0277 |
| m | 1,8715 |
| b | -0,0286 |
| LoQ (%) | -0,0300 |

Fuente: Elaboración propia

⁷ Guía de Laboratorio para la Validación de Métodos y Temas Relacionados, 1ª ed. EUCHAREM, 1998

El valor negativo se debe a que el equipo tiene el umbral de cero, esto viene de fábrica.

3.2.3 Determinación del intervalo de trabajo y Linealidad del método.

El coeficiente de determinación (R^2) obtenido de la curva calibración promedio fue de 0,997, es decir, que se puede confirmar la linealidad del método ya que cumple con la condición de ser mayor o igual que 0,995.

Se estableció un intervalo de trabajo de 0,31- 1,85 (% Na₂O)

Dentro de este rango se determinó la linealidad del método preparando 7 estándares de 0,40- 0,60-0,80,-1,20-1,40-1,60 y 1,85 % de concentración. Estas muestras se obtuvieron de buscar un cemento con el menor porcentaje de Na₂O y este contaminarlo con cromato de sodio para poder aumentar la concentración y conseguir diferentes concentraciones para realizar la determinación.

Se realizaron tres réplicas de lecturas/día en tres días distintos para cada estándar, de las cuales se escogió una réplica distinta por cada día de trabajo, es decir, tres curvas de calibración cuyas lecturas de intensidad se muestran a continuación:

Tabla III.21 Mediciones de intensidades para tres curvas de calibración distintas para Na₂O

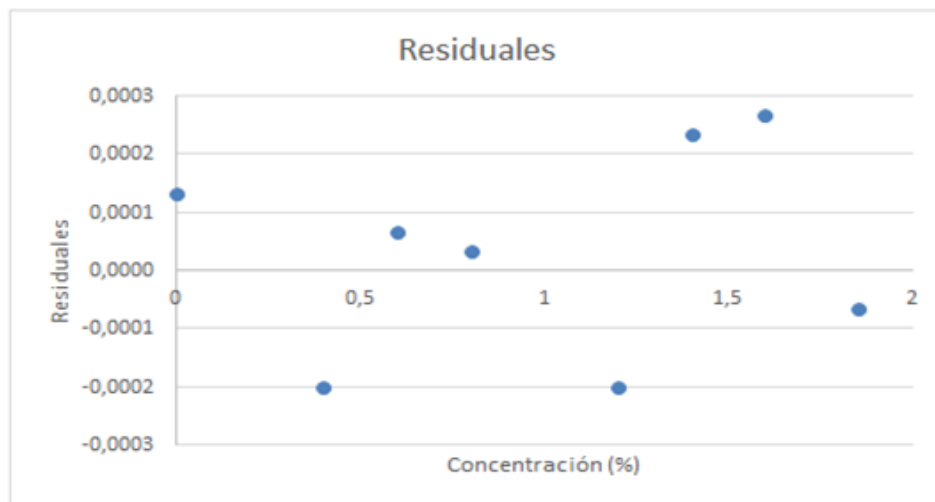
| Nº | Conc. Est. % Na ₂ O | Intensidad kcps | | | Promedio Intensidades | Valores predichos | Residuales |
|----|-----------------------------------|-----------------|---------|---------|--------------------------|----------------------|------------|
| | | Curva 1 | Curva 2 | Curva 3 | | | |
| 1 | 0 | -0,0288 | -0,0288 | -0,0286 | -0,0287 | -0,0286 | 0,0001 |
| 2 | 0,40 | 0,7204 | 0,7201 | 0,7201 | 0,7202 | 0,7200 | -0,0002 |
| 3 | 0,60 | 1,0943 | 1,0942 | 1,0942 | 1,0942 | 1,0943 | 6,667E-05 |
| 4 | 0,80 | 1,4687 | 1,4685 | 1,4685 | 1,4686 | 1,4686 | 3,333E-05 |
| 5 | 1,20 | 2,2175 | 2,2175 | 2,2172 | 2,2174 | 2,2172 | -2,000E-04 |
| 6 | 1,40 | 2,5913 | 2,5912 | 2,5913 | 2,5913 | 2,5915 | 2,333E-04 |
| 7 | 1,60 | 2,9656 | 2,9655 | 2,9655 | 2,9655 | 2,9658 | 2,667E-04 |
| 8 | 1,85 | 3,4337 | 3,4338 | 3,4338 | 3,4338 | 3,4337 | -6,667E-05 |

Fuente: Elaboración propia

Los datos residuales de la tabla III.21 se calculan restando los valores promedio a los valores predichos con la fórmula $y = mx + b$ de la curva promedio que se está utilizando para realizar los cálculos en todo el trabajo.

Se muestra el gráfico de los datos residuales con la concentración de sodio:

Gráfica III.9 Residuales de Na₂O



Fuente: Elaboración propia

Esta gráfica es elaborada con los datos de la tabla III.21, que para este caso, indica que no existen tendencias sistemáticas alrededor de la línea de regresión, lo cual da una prueba de la linealidad en el rango establecido.

3.2.4 Determinación de la Precisión

Se trabajó con las tres curvas de calibración (una por día de trabajo), que se escogieron para comprobar la linealidad del método en el sub título 3.2.3, y se calcularon los valores residuales al cuadrado para cada estándar.

Curva 1

Tabla III.22 Valores residuales de Na₂O curva 1

| Nº | % Na ₂ O | Intensidad Y_i | Valores Predichos Y_f | Residuales al cuadrado $e_i^2 (Y_i - Y_f)^2$ |
|----|---------------------|------------------|-------------------------|--|
| 1 | 0 | -0,0288 | -0,0286 | 4E-08 |
| 2 | 0,40 | 0,7204 | 0,7200 | 1,6E-07 |
| 3 | 0,60 | 1,0943 | 1,0943 | 0 |
| 4 | 0,80 | 1,4687 | 1,4686 | 1E-08 |
| 5 | 1,20 | 2,2175 | 2,2172 | 9E-08 |
| 6 | 1,40 | 2,5913 | 2,5915 | 4E-08 |
| 7 | 1,60 | 2,9656 | 2,9658 | 4E-08 |
| 8 | 1,85 | 3,4337 | 3,4337 | 0 |

Fuente: Elaboración propia

Con los valores de la tabla III.22, en la ecuación 2.8 obtenemos la varianza residual para la curva 1 de Na₂O.

$$Sr^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2} \quad (2.8)$$

$$Sr_{curva1}^2 = 6,333E - 08$$

Curva 2

Tabla III.23 Valores residuales de Na₂O curva 2

| Nº | % Na ₂ O | Intensidad Y_i | Valores Predichos \hat{Y}_i | Residuales al cuadrado $e_i^2 (Y_i - \hat{Y}_i)^2$ |
|----|---------------------|---------------------|----------------------------------|---|
| 1 | 0 | -0,0288 | -0,0286 | 4E-08 |
| 2 | 0,40 | 0,7201 | 0,7200 | 1E-08 |
| 3 | 0,60 | 1,0942 | 1,0943 | 1E-08 |
| 4 | 0,80 | 1,4685 | 1,4686 | 1E-08 |
| 5 | 1,20 | 2,2175 | 2,2172 | 9E-08 |
| 6 | 1,40 | 2,5912 | 2,5915 | 9E-08 |
| 7 | 1,60 | 2,9655 | 2,9658 | 9E-08 |
| 8 | 1,85 | 3,4338 | 3,4337 | 1E-08 |

Fuente: Elaboración propia

Con los valores de la tabla III.23 en la ecuación 2.8 obtenemos la varianza residual para la curva 2 de Na₂O.

$$Sr^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2} \quad (2.8)$$

$$Sr_{curva2}^2 = 5,833E - 08$$

Curva 3

Tabla III.24 Valores residuales de Na₂O curva 3

| Nº | % Na ₂ O | Intensidad | Valores Predichos | Residuales al cuadrado e_i^2 |
|----|---------------------|------------|----------------------|-----------------------------------|
| 1 | 0 | -0,0286 | -0,0286 | 0 |
| 2 | 0,40 | 0,7201 | 0,7200 | 1E-08 |
| 3 | 0,60 | 1,0942 | 1,0943 | 1E-08 |
| 4 | 0,80 | 1,4685 | 1,4686 | 1E-08 |
| 5 | 1,20 | 2,2172 | 2,2172 | 0 |
| 6 | 1,40 | 2,5913 | 2,5915 | 4E-08 |
| 7 | 1,60 | 2,9655 | 2,9658 | 9E-08 |
| 8 | 1,85 | 3,4338 | 3,4337 | 1E-08 |

Fuente: Elaboración propia

Reemplazando los valores de la tabla III.24 en la ecuación 2.8 obtenemos la varianza residual para la curva 3 de Na₂O.

$$Sr_{curva3}^2 = 2,833E - 08$$

Prueba F de Fisher

Se calcula el valor de F experimental F_{exp} , mediante la ecuación 2.7, tomando en cuenta que el numerador sea mayor que el denominador. Comparando las curvas 1 y 2 tenemos que:

$$F_{exp} = \frac{Sr_1^2}{Sr_2^2} \quad (2.7)$$

$$F_{exp1} = \frac{6,333E - 08}{5,833E - 08} = 1,08$$

Para un nivel de confianza del 95% el valor de F de la tabla de la ley de Fisher – SNEDEDOR anxo3 es de 5,05. Entonces comparamos F_{exp} y F_{tab} tal como se ve en la figura III.1

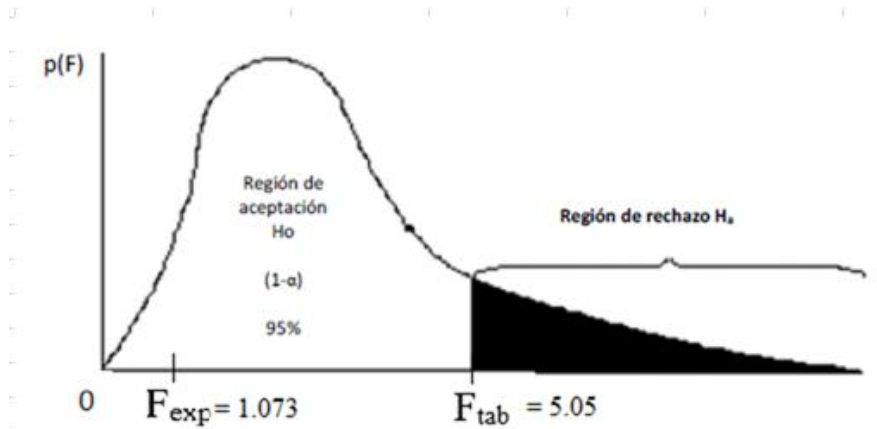


Figura III.1 Prueba de Fisher

Fuente: SNEDEDOR

Utilizando la misma ecuación 2.7 se realiza la comparación de las curvas 1 y 3; entonces tenemos que:

$$F_{\text{exp}} = \frac{S_{r1}^2}{S_{r2}^2} \quad (2.7)$$

$$F_{\text{exp2}} = \frac{6,333E - 08}{2,833E - 08} = 2,2$$

Comparación de las cruvas 2 y 3 tenemos que:

$$F_{\text{exp3}} = \frac{5,833E - 08}{2,833E - 08} = 2,06$$

Entonces se tiene los siguientes resultados:

Tabla III.25 Resultados de comparaciones de curvas para Na2O

| Nº | Comparación entre curvas | St ² | F _{exp} | F _{tab} |
|----|--------------------------|-----------------|------------------|------------------|
| 1 | 1/2 | 6,330E-08 | 1,08 | 5,05 |
| | | 5,833E-08 | | |
| 2 | 1/3 | 6,330E-08 | 2,20 | 5,05 |
| | | 2,833E-08 | | |
| 3 | 2/3 | 5,833E-08 | 2,06 | 5,05 |
| | | 2,833E-08 | | |

Fuente: Elaboración propia

Para todos los casos de compraciones entre curvas se cumple que $F_{\text{exp}} < F_{\text{tab}}$, por lo tanto, se confirma la hipótesis nula, es decir, que no existen diferencias estadísticas entre las curvas de calibración que se están comparando y el método cumple con la condición de precisión en el rango de concentraciones de trabajo.

3.2.5 Determinación de la Repetibilidad

Para la determinación de la repetibilidad se realizaron análisis a los patrones certificados de la tabla III.17; para cada patrón se preparó una muestra y esta fue lecturada 5 veces en la misma calibración consiguiendo los siguientes resultados:

Tabla III.26 Lecturas de patrones certificados de Na₂O

| Muestra | %Na ₂ O | | | | | | |
|-----------|--------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|--------------------------|-------------------|
| | Lectura 1 | Lectura 2 | Lectura 3 | Lectura 4 | Lectura 5 | Promedio de las lecturas | Valor certificado |
| Blanco | 0,00 | 0,001 | 0,00 | 0,001 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| cemento 7 | 0,431 | 0,434 | 0,434 | 0,434 | 0,433 | 0,433 | 0,434 |
| cemento 9 | 0,732 | 0,733 | 0,733 | 0,732 | 0,733 | 0,733 | 0,735 |
| cemento 3 | 0,916 | 0,914 | 0,916 | 0,914 | 0,914 | 0,915 | 0,916 |
| cemento 2 | 1,003 | 1,003 | 1,003 | 1,006 | 1,006 | 1,004 | 1,006 |

Fuente: Elaboración propia

Con los datos de la tabla III.26 se realiza el cálculo del sesgo utilizando la siguiente ecuación:

$$\text{sesgo (\%)} = \frac{X - \mu}{\mu} * 100 \quad (2.9)$$

Tabla III.27 Repetibilidad del método

| Muestra | %Na ₂ O | | |
|-----------|------------------------------|-----------------------|-----------|
| | Promedio de las lecturas (X) | Valor certificado (μ) | Sesgo (%) |
| Blanco | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| cemento 7 | 0,433 | 0,434 | -0,230 |
| cemento 9 | 0,733 | 0,735 | -0,272 |
| cemento 3 | 0,915 | 0,916 | -0,109 |
| cemento 2 | 1,004 | 1,006 | -0,199 |

Fuente: Elaboración propia

El valor del sesgo debe ser +/- 1.5%⁸. Se puede observar en la tabla que todos los valores cumplen con este requisito.

⁸ Guía de Laboratorio para la Validación de Métodos y Temas Relacionados, 1ª ed. EUCHAREM, 1998

3.2.6 Determinación de la Robustez

Para la determinación de la robustez del método se tomó una muestra y se realizó la lectura de la misma variando tres factores que intervienen en el método: temperatura tiempo de molienda y cantidad de ayuda molienda (cera); obteniendo los siguientes resultados:

Tabla III.28 Cálculo de la Robustez

| Experimento | Factores | | | % Na ₂ O | | | Promedio de diferencia de lecturas |
|-------------|-------------|----------------------------|--------------------|---------------------|------------------------------------|--------------------------|------------------------------------|
| | Temperatura | Cantidad de ayuda molienda | Tiempo de molienda | Resultados | Resultados en condiciones normales | Diferencia de resultados | |
| 1 | 30°C | 6 past | 110 seg | 0,733 | 0,735 | -0,002 | -0,0017 |
| 2 | 30°C | 6 past | 110 seg | 0,733 | 0,735 | -0,002 | |
| 3 | 30°C | 6 past | 110 seg | 0,734 | 0,735 | -0,001 | |
| 4 | 15°C | 7 past | 90 seg | 0,735 | 0,735 | 0 | 0 |
| 5 | 15°C | 7 past | 90 seg | 0,735 | 0,735 | 0 | |
| 6 | 15°C | 7 past | 90 seg | 0,735 | 0,735 | 0 | |
| 7 | 32°C | 4 past | 120 seg | 0,733 | 0,735 | -0,002 | -0,0017 |
| 8 | 32°C | 4 past | 120 seg | 0,734 | 0,735 | -0,001 | |
| 9 | 32°C | 4 past | 120 seg | 0,733 | 0,735 | -0,002 | |
| 10 | 17°C | 3 past | 80 seg | 0,735 | 0,735 | 0 | -0,0003 |
| 11 | 17°C | 3 past | 80 seg | 0,734 | 0,735 | -0,001 | |
| 12 | 17°C | 3 past | 80 seg | 0,735 | 0,735 | 0 | |

Fuente: Elaboración propia

Entonces, con los resultados de las 4 lecturas se calcula el efecto de cada factor con la ecuación 3.0 y se obtienen los siguientes resultados

$$Efecto_A(absolute) = \frac{\sum Y_{A+} - \sum Y_{A-}}{2} \quad (3.0)$$

$$Efecto_{Temperatura}(absolute) = \left(\frac{(-0,0017 - 0,0017) - (0 - 0,0003)}{2} \right) = -0,00015$$

$$Efecto_{Ayuda molienda}(absolute) = \left(\frac{(-0,0017 + 0) - (-0,0017 - 0,0003)}{2} \right) = 0,00015$$

$$Efecto_{tiempo molienda}(absolute) = \left(\frac{(-0,0017 - 0,0017) - (0 - 0,0003)}{2} \right) = -0,00015$$

Como se puede ver en los resultados, el efecto de la variación de estos tres factores es menor a 2 veces la desviación estandar del método que es 0.0002. Los valores negativos se deben al umbral del equipo.

3.2.7 Elaboración de gráficos de control.

Los gráficos de control para el óxido de sodio se determinaron preparando 5 muestras estándar con concentraciones conocidas de 0 - 0,4 - 0,6 - 0,8 - 1 % realizando tres lecturas en tres días distintos; entonces se obtiene 9 lecturas en total de cada muestra. Las muestras se prepararon todas comenzando del blanco y contaminando para obtener los porcentajes deseados de sodio.

Tabla III.29 Mediciones para la elaboración de gráficos de control

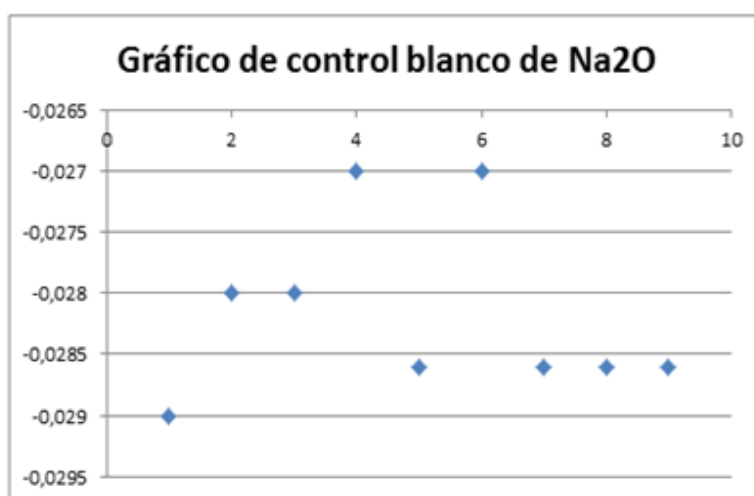
| N° | % Na ₂ O | Mediciones (Intensidad) | | | | | | | | | Media | Desvest |
|----|---------------------|-------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-----------|----------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | \bar{X} | σ |
| 1 | 0 | -0,029 | -0,028 | -0,028 | -0,027 | -0,029 | -0,027 | -0,029 | -0,029 | -0,029 | -0,028 | 0,0007 |
| 2 | 0,4 | 0,720 | 0,721 | 0,720 | 0,721 | 0,720 | 0,720 | 0,720 | 0,721 | 0,721 | 0,720 | 0,0005 |
| 3 | 0,60 | 1,094 | 1,093 | 1,093 | 1,093 | 1,094 | 1,094 | 1,094 | 1,094 | 1,093 | 1,094 | 0,0005 |
| 4 | 0,80 | 1,469 | 1,468 | 1,468 | 1,468 | 1,468 | 1,468 | 1,469 | 1,469 | 1,469 | 1,468 | 0,0005 |
| 5 | 1,00 | 1,843 | 1,844 | 1,843 | 1,843 | 1,844 | 1,844 | 1,843 | 1,845 | 1,845 | 1,844 | 0,0008 |

Fuente. Elaboración propia

Valores de los límites y gráfico de control para el blanco

Gráfica III.10 Gráfico de control blanco de Na₂O

| Dato | Blanco |
|---------------------|---------|
| \bar{X} | -0,028 |
| σ | 0,0007 |
| $\bar{X} + 3\sigma$ | -0,0259 |
| $\bar{X} - 3\sigma$ | -0,0301 |
| $\bar{X} + 2\sigma$ | -0,0266 |
| $\bar{X} - 2\sigma$ | -0,0294 |

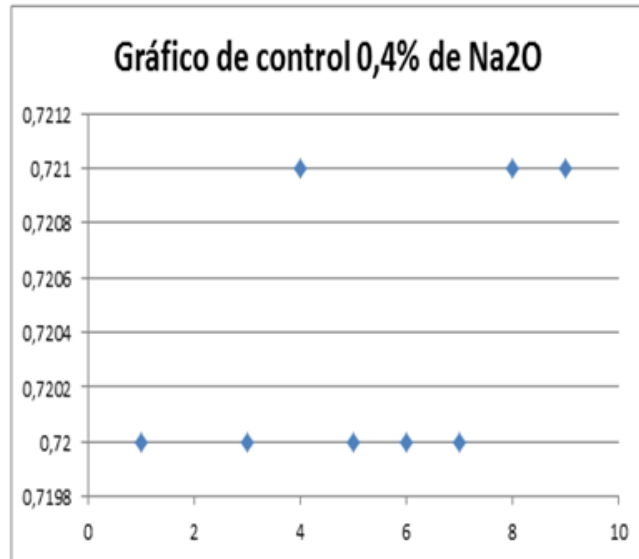


Fuente: Elaboración propia

Valores de los límites y gráfico de control para el 0,4 % de Na2O

Gráfica III.11 Gráfico de control 0,4% de Na2O

| Dato | 0,4% Na2O |
|---------------------|-----------|
| \bar{X} | 0,720 |
| σ | 0,0005 |
| $\bar{X} + 3\sigma$ | 0,7220 |
| $\bar{X} - 3\sigma$ | 0,7185 |
| $\bar{X} + 2\sigma$ | 0,7210 |
| $\bar{X} - 2\sigma$ | 0,7190 |

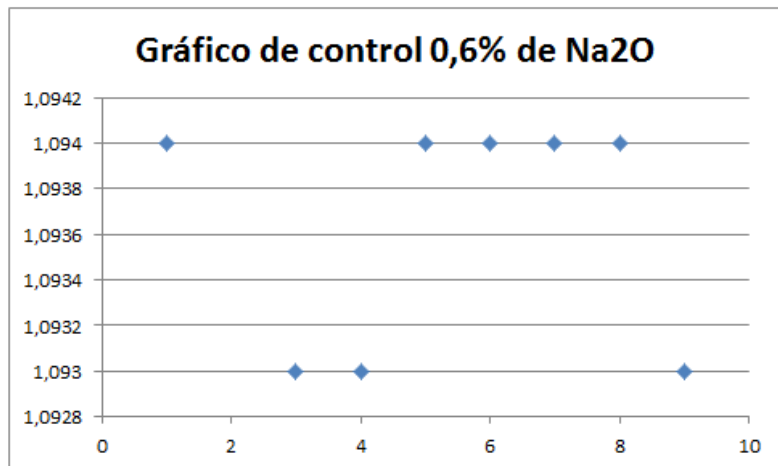


Fuente: Elaboración propia

Valores de los límites y gráfico de control para el 0,6 % de Na2O

Gráfica III.12 Gráfico de control 0,6% de Na2O

| Dato | 0,6% Na2O |
|---------------------|-----------|
| \bar{X} | 1,094 |
| σ | 0,0005 |
| $\bar{X} + 3\sigma$ | 1,0955 |
| $\bar{X} - 3\sigma$ | 1,0925 |
| $\bar{X} + 2\sigma$ | 1,0950 |
| $\bar{X} - 2\sigma$ | 1,0930 |

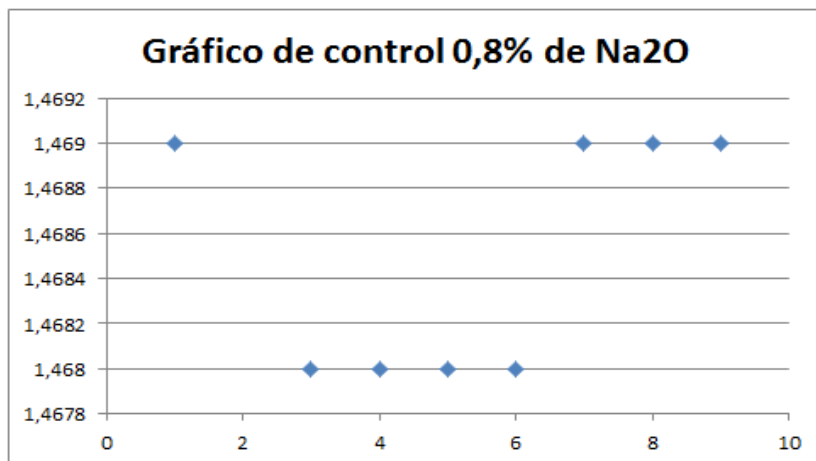


Fuente: Elaboración propia

Valores de los límites y gráfico de control para el 0,8 % de Na₂O

Gráfica III.13 Gráfico de control 0,8% de Na₂O

| Dato | 0,8% Na ₂ O |
|---------------------|------------------------|
| \bar{X} | 1,468 |
| σ | 0,0005 |
| $\bar{X} + 3\sigma$ | 1,4695 |
| $\bar{X} - 3\sigma$ | 1,4665 |
| $\bar{X} + 2\sigma$ | 1,4690 |
| $\bar{X} - 2\sigma$ | 1,4670 |

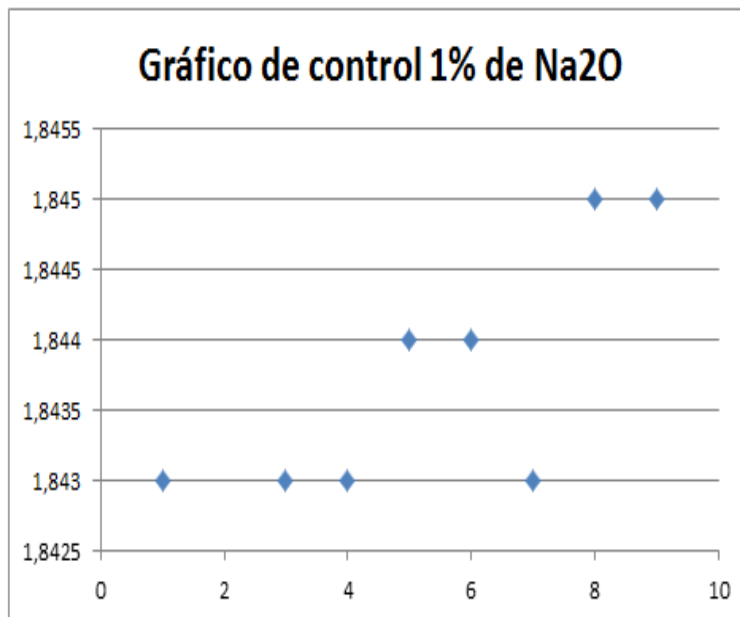


Fuente: Elaboración propia

Valores de los límites y gráfico de control para el 1,0 % de Na₂O

Gráfica III.14 Gráfico de control 1,0% de Na₂O

| Dato | 1,0% Na ₂ O |
|---------------------|------------------------|
| \bar{X} | 1,844 |
| σ | 0,0008 |
| $\bar{X} + 3\sigma$ | 1,8464 |
| $\bar{X} - 3\sigma$ | 1,8416 |
| $\bar{X} + 2\sigma$ | 1,8456 |
| $\bar{X} - 2\sigma$ | 1,8424 |



Fuente: Elaboración propia

3.2.8 Incertidumbre

Para calcular la incertidumbre del método se ha enviado el patrón certificado por Holcim Colombia nombrado cemento 9 en tabla III.17 a los otros laboratorios de la sociedad Boliviana de cemento para así poder calcular la incertidumbre del método para la determinación del Na₂O.

Se calculó la desviación estandar con la siguiente ecuación:

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

Donde:

X_i = Promedio de las lecturas realizadas en los distintos laboratorios.

\bar{X} = Promedio de las lecturas de todos los laboratorios.

En la tabla III.30 se muestra los resultados obtenidos

Tabla III.30 Lecturas de diferentes laboratorios Na₂O

| Laboratorio | % de Na ₂ O en muestra N°9 | $(x_i - \bar{x})^2$ | $s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}$ | Desviación estandar s |
|-------------------|---------------------------------------|---------------------|--|-----------------------|
| Holcim Colombia | 0,735 | 1,60E-07 | 3,00E-07 | 0,0005 |
| Viacha La Paz | 0,734 | 3,60E-07 | | |
| Emisa Oruro | 0,734 | 3,60E-07 | | |
| Warnes Santa Cruz | 0,735 | 1,60E-07 | | |
| El Puente Tarija | 0,735 | 1,60E-07 | | |

Fuente Elaboración propia

Con la desviación estandar que es $s_r = 0,0005$ se calcula la incertidumbre con:

$U = k * s_r$ donde $k = 2^9$ entonces:

$U = 2 * 0,0005$

$U = 0,001$

El valor de la incertidumbre es de 0,0010 cumpliendo con ser menor/o igual 5 veces la desviación estandar¹⁰ (La desviación estandar de referencia es la de la tabla III.2 que tiene el valor de 0,008)

⁹ Guía de Laboratorio para la Validación de Métodos y Temas Relacionados, 1ª ed. EUCHAREM, 1998

3.2.9 Análisis de resultados

Tabla III.31 Resultados de la validación del método para Na₂O

| Parámetro | Valor | Expresado como | Unidad |
|--------------------------|---|-----------------------------------|--------|
| Límite de Detección | -0,0300 | % de Na ₂ O | % |
| Límite de Cuantificación | -0,0300 | % de Na ₂ O | % |
| Linealidad del método | 0,097 | Coefficiente de determinación | - |
| Intervalo de trabajo | 0 - 1,85 | % de Na ₂ O | % |
| Precisión curva 1/2 | 1,08 | Valor de la ley de Fisher | - |
| Precisión curva 1/3 | 2,20 | Valor de la ley de Fisher | - |
| Precisión curva 2/3 | 2,06 | Valor de la ley de Fisher | - |
| Repetibilidad | -0,302 | Promedio de los sesgos calculados | % |
| Robustez | -0,00005 | Promedio de efectos variados | - |
| Gráficos de control | No se tinene comportamiento sistemático | | |
| Incertidumbre | 0,00100 | Incertidumbre en base a desvest | - |

Fuente: Elaboración propia

Con los cálculos para la validación del método de fluorescencia de rayos X para la determinación de óxido de sodio se reportó un límite de detección de -0,0300 % y un límite de cuantificación de -0,0300% , estos dan un valor negativo por el umbral con el que se trabaja en el equipo¹¹. Esto se debe a que las concentraciones de este compuesto son mínimas en materiales para la producción de cemento y el producto mismo.

Para que un método de fluorescencia de rayos X sea lineal se debe evidenciar que no tiene tendencia sistematica alrededor de la línea de regresión y esto se ha podido ver en la gráfica III.9 residuales de Na₂O, además que se tiene un valor de 0,997 del coeficiente de variación cumpliendo con ser mayor a 0,995.

¹⁰ Guía de Laboratorio para la Validación de Métodos y Temas Relacionados, 1ª ed. EUCHAREM, 1998

¹¹ ARL-9900 serie Manual del operador por THERMO ELECTRON CORPORATION.

El intervalo de trabajo determinado en este proyecto es de 0,40- 1,85 que es el óptimo para los materiales que intervienen en la elaboración de cemento.

La precisión del método se calcula con la prueba de Fisher que da un valor de F máximo en sus tablas de 5,05 y según lo calculado con las tres curvas que se realizó se tiene valores menores a este que son: 1,08 – 2,20 – 2,06.

Para determinar si el método tiene repetibilidad se ha realizado 5 lecturas a cada muestra y calculado el sesgo, se debe tener un valor menor de +/- 1.5%, todos los cálculos de sesgo cumplen en ser menores a este dato.

La robustez se determina variando tres parámetros y calculando su efecto que debe ser menor a 2 veces la desviación estándar que se cumple obteniendo los valores de -0,00015 – 0,00015 – - 0,00015.

La incertidumbre del método cumple con ser menor o igual a 5 veces la desviación estándar, se evidencia en la tabla III.31.

Capítulo IV

4.1 Conclusiones

- En los rangos de trabajo establecidos para el óxido de sodio y óxido de potasio, se comprobó la linealidad del método, ya que en todos los casos se obtuvo una relación lineal al graficar los valores promedio de intensidad y concentración con un coeficiente de determinación mayor a 0.995.
- Los datos de los límites de detección y límites de cuantificación obtenidos en el proceso de validación del método de fluorescencia de rayos X para la determinación de sodio y potasio son adecuados para su aplicación en la planta de cemento El Puente.
- Los valores de repetibilidad expresados como porcentaje de error no excede de +/- 1,5%, lo que implica que se encuentran bajo un porcentaje de error aceptable. Porque este método es considerado exacto en las condiciones normales de trabajo.
- Los datos obtenidos de calcular la robustez, nos dice que variando esos tres factores los efectos son bajos por lo que el método es robusto.
- El análisis de varianza que se realizó comparando entre sí tres curvas de calibración efectuadas en días de trabajo distintos, demostró que el método de fluorescencia de rayos x cumple con la condición de repetibilidad en las condiciones de trabajo y en el rango de concentraciones establecido con un nivel de confianza del 95% para cada óxido, debido a que no existen diferencias estadísticas entre las curvas de calibración comparadas.

4.2 Recomendaciones

- Para realizar las calibraciones de cualquier óxido en el equipo ARL-9900 se debe contar con patrones certificados por otro laboratorio para tener la certeza de que se está trabajando con una base confiable.
- Para la acreditación de la ISO 17025 se debe trabajar realizando la validación a todas las curvas de los óxidos para tener evidencias documentadas.
- Trabajar con otras plantas del grupo SOBOCE para poder intercambiar experiencias y trabajar en conjunto por un mismo objetivos.
- El ambiente y las personas encargadas de realizar la validación deben ser capacitados para poder obtener resultados eficaces.