

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

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

**Por:**

**PAMELA CABERO OLARTE**

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

**4 Agosto 2015**

**TARIJA-BOLIVIA**

### **Dedicatoria**

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

## ÍNDICE

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

## INTRODUCCIÓN

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

## Capítulo I Marco Teórico

<b>1.1 Validación de métodos analíticos</b> .....	<b>5</b>
---	----------



<b>1.7 Normas y guías de referencia .....</b>	<b>52</b>
1.7.1 Guía EURACHEM para la validación de métodos.....	52
1.7.1.1 Guía de laboratorio para la Validación de Métodos y Temas Relacionados. ....	52
1.7.1.2 Guía para la determinación de la Incertidumbre en Métodos Analíticos. ....	53
1.7.2 Norma Internacional ISO/IEC 17025 .....	55
1.7.3 Norma Internacional ISO 29581-2 .....	56

## **Capítulo II**

### **Parte Experimental**

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

## **Capítulo III**

### **Resultados y discusión**

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

## **Capítulo IV**

### **Conclusiones y Recomendaciones**

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

## Índice de cuadros y/o Tablas

Tabla I.1 Datos de los cristales.....	34
Tabla I.2 Configuración fija del SmartGonio .....	35
Tabla I.3 Lista de filtros de haz primario .....	37
Tabla I.4 Métodos para la preparación de muestras .....	42
Tabla II.1 Análisis físicos de muestras patrones mandadas a validar .....	59
Tabla II.2 Diseño para calcular la robustez .....	66
Tabla II.3 Límite inferior y superior.....	67
Tabla III.1 Patrones certificados valores K <sub>2</sub> O.....	67
Tabla III.2 Lecturas de intensidades de muestra blanca .....	70
Tabla III.3 Resultados de los cálculos del límite de detección K <sub>2</sub> O .....	71
Tabla III.4 Resultados de los cálculos del límite de cuantificación K <sub>2</sub> O .....	72
Tabla III.5 Mediciones de intensidades para tres curvas de calibración distintas .....	73
Tabla III.6 Varianza residual de K <sub>2</sub> O curva 1 .....	75
Tabla III.7 Varianza residual de K <sub>2</sub> O curva 2 .....	75
Tabla III.8 Varianza residual de K <sub>2</sub> O curva 3 .....	76
Tabla III.9 Resultados de varianza residual para K <sub>2</sub> O curvas 1,2 y 3 .....	76
Tabla III.10 Resultados de comparaciones de curvas para K <sub>2</sub> O .....	78
Tabla III.11 Lectura de patrones.....	79
Tabla III.12 Repetibilidad del método .....	79
Tabla III.13 Cálculo de la robustez .....	80
Tabla III.14 Mediciones de intensidades para gráficos de control K <sub>2</sub> O.....	81
Tabla III.15 Lectura de diferentes laboratorios K <sub>2</sub> O .....	84
Tabla III.16 Resultados de validación del método para K <sub>2</sub> O.....	85
Tabla III.17 Patrones certificados valores de Na <sub>2</sub> O.....	87
Tabla III.18 Medición de intensidades muestra en blanco Na <sub>2</sub> O.....	88
Tabla III.19 Resultados de los cálculos del límite de detección .....	89
Tabla III.20 Resultados de los cálculos del límite de cuantificación .....	90
Tabla III.21 Mediciones de intensidades de calibración para tres curvas distintas .....	91
Tabla III.22 Valores residuales de Na <sub>2</sub> O curva1 .....	92
Tabla III.23 Valores residuales de Na <sub>2</sub> O curva2 .....	93
Tabla III.24 Valores residuales de Na <sub>2</sub> O curva3 .....	93
Tabla III.25 Resultados de comparaciones de curvas para Na <sub>2</sub> O .....	95
Tabla III.26 Lectura de patrones certificados de Na <sub>2</sub> O.....	96
Tabla III.27 Repetibilidad del método Na <sub>2</sub> O .....	96
Tabla III.28 Cálculo de la robustez Na <sub>2</sub> O .....	97
Tabla III.29 Mediciones para la elaboración de gráficas de control.....	98
Tabla III.30 Lectura de diferentes laboratorios Na <sub>2</sub> O.....	101
Tabla III.31 Resultado de validación del método para Na <sub>2</sub> O.....	102

## Índice de figuras y Gráficas

Figura I.1 Curva normal .....	14
Figura I.2 Excitación de átomos .....	20
Figura I.3 Excitación con otra radiación .....	21
Figura I.4 Esquema de un espectrómetro de rayos X.....	22
Figura I.5 Espectrómetro ARL-9900 .....	28
Figura I.6 Vista trasera del instrumento.....	28
Figura I.7 Pantalla del instrumento .....	29
Figura I.8 Vista general del instrumento ARL 9900.....	30
Figura I.9 Ubicación y nombre de cada placa .....	30
Figura I.10 Cambiador de colimadores .....	33
Figura I.11 Goniómetro .....	35
Figura I.12 Difractómetro XRD.....	37
Figura I.13 Carga manual de muestras.....	39
Figura I.14 Sistema de carga de muestra.....	40
Figura I.15 Preparación de muestras metales duros .....	45
Figura I.16 Preparación de muestras prensadas .....	46
Figura I.17 Preparación de muestras fundidas .....	47
Figura I.18 Preparación de muestras líquidas .....	48
Figura III.1 Prueba de Fisher .....	77
Gráfica III.1 Curva de calibración de K <sub>2</sub> O.....	70
Gráfica III.2 Resultados de residuales para K <sub>2</sub> O.....	74
Gráfica III.3 Gráficas de control blanco K <sub>2</sub> O .....	82
Gráfica III.4 Gráficas de control 1,4 % K <sub>2</sub> O .....	82
Gráfica III.5 Gráficas de control 1,6 % K <sub>2</sub> O .....	83
Gráfica III.6 Gráficas de control 1,8 % K <sub>2</sub> O .....	83
Gráfica III.7 Gráficas de control 2 % K <sub>2</sub> O .....	84
Gráfica III.8 Curva de calibración de Na <sub>2</sub> O patrón .....	88
Gráfica III.9 Residuales de Na <sub>2</sub> O.....	92
Gráfica III.10 Gráfico de control blanco de Na <sub>2</sub> O .....	98
Gráfica III.11 Gráficas de control 0,4 % Na <sub>2</sub> O .....	99
Gráfica III.12 Gráficas de control 0,6 % Na <sub>2</sub> O .....	99

**Gráfica III.13 Gráficas de control 0,8 % Na<sub>2</sub>O .....100**  
**Gráfica III.14 Gráficas de control 1 % Na<sub>2</sub>O .....100**

## **RESUMEN EJECUTIVO**

El objetivo del presente estudio es validar el método de fluorescencia de rayos X para la determinación de sodio y potasio en la fábrica de cemento El Puente, con el fin de poder realizar un control de calidad mucho más minucioso tanto el proceso de producción como en el producto final.

La planta recién adquirió el equipo ARL-9900 que cuenta con fluorescencia y difracción de rayos X, que es el método más utilizado en la industria del cemento ya hace más de 15 años. Es por esto que se realiza este trabajo de validación ya que es un método nuevo en este laboratorio.

Para el proceso de validación se utilizó como referencia las Guías Eurachem: Guía de Laboratorio para la Validación de Métodos y temas relacionados, y Guía para la determinación de la Incertidumbre en métodos analíticos.

La validación se realizó con el objetivo de cumplir con los requisitos técnicos señalados en la Norma ISO 17025 para la acreditación de laboratorios; la fábrica de cemento el Puente está trabajando en todos los puntos para poder cumplir con esta norma y generar datos técnicamente respaldados.

La confiabilidad y la repetibilidad del método validado se comprobaron mediante el cálculo de los siguientes criterios de calidad: linealidad del método, precisión, veracidad, robustez, límite de detección, límite de cuantificación e intervalo de trabajo.

## **1. Antecedentes**

El surgimiento de las buenas prácticas de fabricación y del término validación, se debe a una historia de reacciones a lamentables accidentes y fraudes en la industria que parten desde inicios del pasado siglo. En la actualidad todos los sistemas de aseguramiento de calidad están obligados a establecer un programa de validación para demostrar con evidencias documentadas que cualquier procedimiento, proceso, equipamiento, material actividad o sistema conducen realmente a los resultados esperados.

La validación ha sido un concepto amplio y comúnmente definido. Sin embargo, los múltiples artículos publicados por expertos y estudiosos, poco han aportado a las ideas de Nash, quien en 1979 concluía en un artículo pionero, donde hacía mención en que la validación tendría su apogeo y reconocimiento dentro de al menos 15 años. Hoy, después de 20 años, resulta que ha sido así: la validación es una actividad que se sobreentiende cuando se desarrolla cualquier procedimiento, ya sea de análisis o de producción.

La industria del cemento, siguiendo las tendencias del sector industrial, no solo empieza a preocuparse por la calidad del producto sino que se da cuenta de la importancia de la aplicación de controles a lo largo de todo el proceso; por tanto, resulta evidente la creciente necesidad de obtener información analítica no solo del producto final sino de todas las etapas anteriores del proceso de producción, incluyendo la recepción de materias primas, el proceso químico en sí mismo, los productos intermedios y por último el producto final.

Con un control de calidad continuo en todas las etapas del proceso, la calidad es consecuencia inherente al proceso productivo, por lo que no se puede producir sorpresas ni obtener productos que no cumplan con requisitos prefijados.

## **2. Objetivos**

### **2.1 Objetivo General**

Validar el Método de fluorescencia de rayos X para la determinación de sodio y potasio en la Fábrica de cemento El Puente.

## **2.2 Objetivos Específicos**

- Determinar la linealidad del método.
- Determinar la precisión del método.
- Determinar la repetibilidad del método.
- Determinar la robustez del método.
- Determinar el límite de detección.
- Determinar el límite de cuantificación.
- Determinar el intervalo de trabajo.
- Determinar la incertidumbre.
- Elaborar gráficas de control.
- Análisis de los resultados.

## **3. Justificación**

La Fábrica de cemento El Puente necesita un método preciso y exacto para determinar sodio y potasio, desde las materias primas hasta el cemento para realizar un control de calidad más completo, la planta cuenta con un espectrómetro de fluorescencia y difracción de rayos X que es el instrumento ideal para este fin.

El laboratorio de la Fábrica de cemento El Puente tiene la visión de certificarse con la ISO 17025; esta norma es aplicada por los laboratorios de ensayo y calibración con el objetivo de demostrar que son técnicamente competentes y de que son capaces de producir resultados técnicamente válidos.

Es por esto que validar la determinación de sodio y potasio por Fluorescencia de rayos X es un aporte para la certificación.

### **3.1 Justificación Técnica- Económica**

Los álcalis ( $K_2O$  y  $Na_2O$ ) son componentes adicionales en las materias primas y los combustibles; su presencia debe ser identificada para poder controlar posibles problemas que pueden producirse en el momento de la clinkerización lo cual afecta de manera inherente la calidad del cemento. Estos álcalis reaccionan principalmente

con el cloro cuando este se libera cuando la alimentación al horno calienta, lo cual da lugar a la formación de cloruros alcalinos, compuestos volátiles que son arrastrados por los gases calientes del horno, los cuales pueden condensarse en las partes frías del sistema entre 700 a 900 °C, recirculando para luego depositarse gradualmente hasta formar obstrucciones que ocasionan la parada del horno para realizar limpieza en la torre de ciclones y la capilla, resultando en toneladas de Clinker perdidas por taponamientos causado por la falta de control de los álcalis en la alimentación al horno, harina caliente y Clinker.

### **3.2 Justificación Ambiental**

El comportamiento de los cloruros alcalinos dentro del horno es de dos formas ciclo cerrado; una vez que ingresa al horno por la harina se mantiene dentro de este y no deja el sistema y el ciclo abierto donde estos cloruros dejan el sistema saliendo en el producto final Clinker. Cuando estos se comportan en un ciclo cerrado es una pauta de que se está calcinando con deficiencia de oxígeno por lo que existe mayor emisión de CO.

Al controlar los álcalis en la harina de alimentación al horno y Clinker se puede determinar el comportamiento de estos en el sistema.

### **3.3 Justificación social**

Validando este método se mejorará el control de calidad de todo el proceso de producción de cemento desde materias primas, productos intermedios y producto final brindando a los clientes la garantía de que al cemento cuenta con un control de calidad minucioso.

### **3.4 Justificación Personal**

Realizando este trabajo se aprenderá el procedimiento de validación de métodos analíticos que serán de gran ayuda para desenvolverse como profesional en cualquier industria.

Es de gran importancia que un laboratorio valide sus métodos para garantizar al cliente la veracidad de los mismos.



## 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)
- R<sup>2</sup> 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  $r_i$  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 se 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.

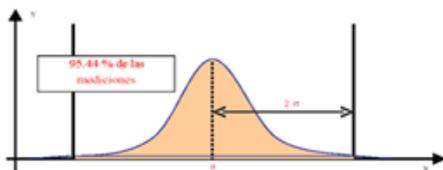
Estos límites surgen de la hipótesis de que la distribución de las observaciones es normal. En general, se utilizan los límites de 2 sigmas observaciones o de 3 sigmas alrededor de la media (Figura 1.1)

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 I.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 assignable), 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.**

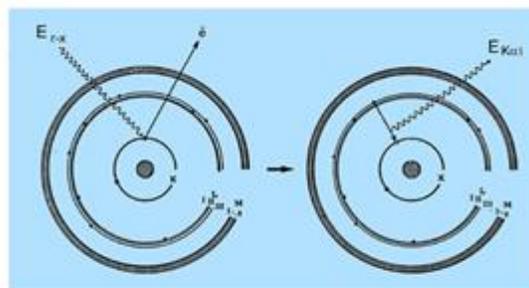
Los electrones se encuentran en el átomo distribuidos en los distintos niveles y subniveles de energía. Los electrones se sitúan en estos niveles ocupando primero aquéllos de menor energía hasta colocarse todos; a este estado de mínima energía del átomo se le denomina estado fundamental. Si ahora bombardeamos 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



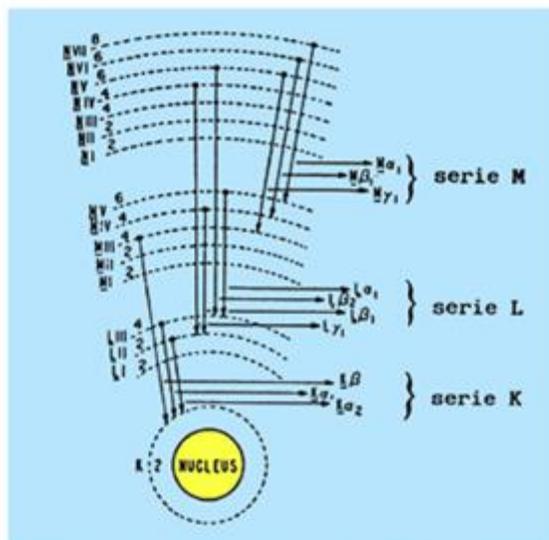
Fuente: Análisis instrumental de D.A Skoog y DM West

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

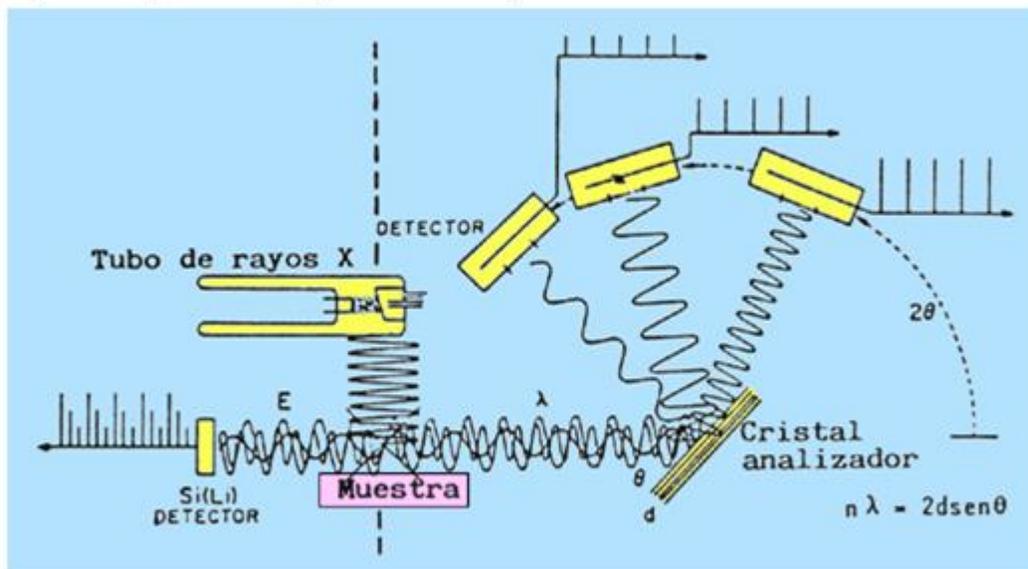
Si la vacante se produce en alguno de los subniveles de la capa L, las transiciones desde niveles superiores dan lugar a las radiaciones características de la serie L ( $L\alpha$ ,  $L\beta$ , ...). Lo mismo puede decirse para la capa M. Aunque el número de radiaciones características posibles para cada 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,

$$n\lambda = 2d \sin\theta ,$$

Midiendo el valor del ángulo  $\theta$  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 la longitud de onda  $\lambda$  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  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 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 difractor 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.

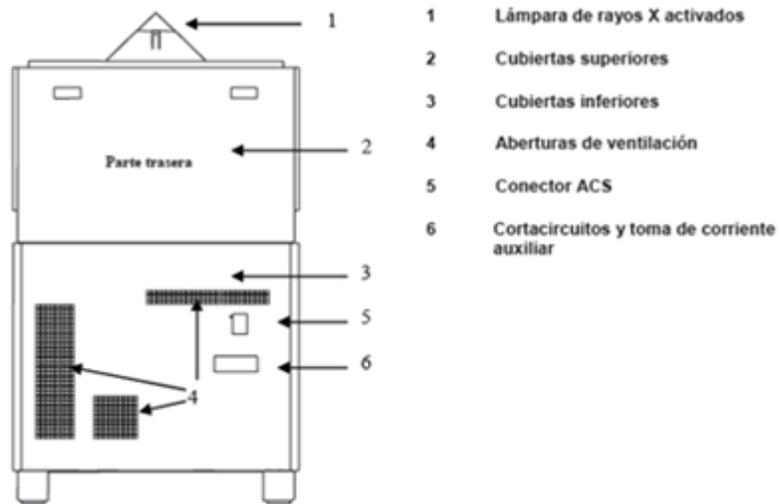
Figura I.5 Espectrómetro ARL-9900



Fuente: Manual del operador ARL 9900

- **Vista trasera del instrumento**

Figura I.6 Vista trasera del instrumento



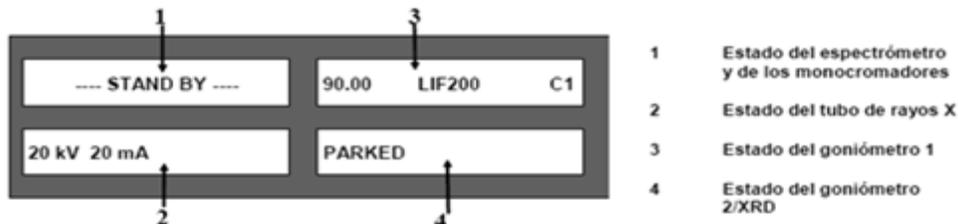
Fuente: Manual del operador ARL 9900

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**

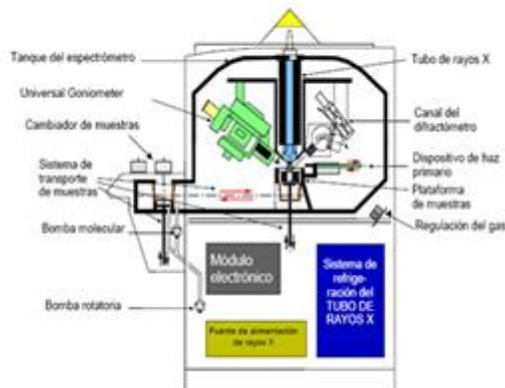
Tubo de rayos X, fuente de alimentación del tubo de rayos X y sistema de refrigeración del tubo de rayos X.

### **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 difractor (XRD).

Figura 1.8 Vista general del instrumento ARL 9900

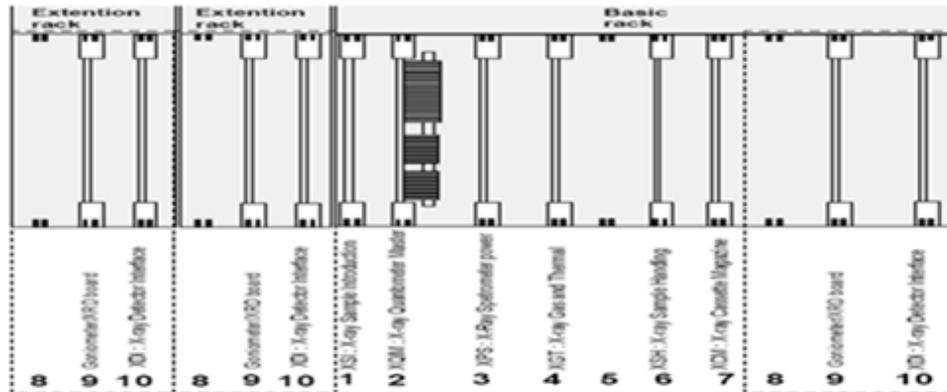


Fuente: Manual del operador ARL 9900

### **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 apertura 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 ( $n\gamma=2d\sin\theta$ ) 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 theta y el detector a 2 theta, 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).

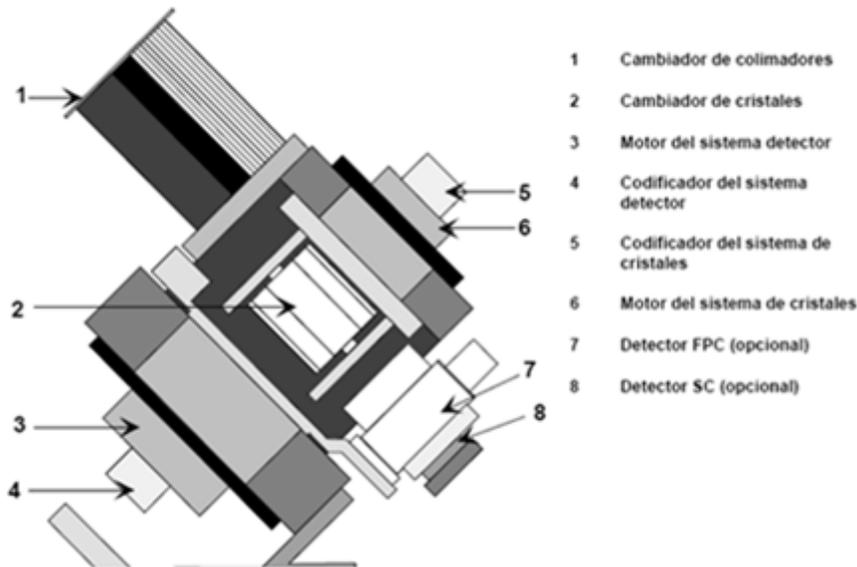
### **El cambiador de cristales**

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  $\theta$  del cristal y  $2\theta$  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

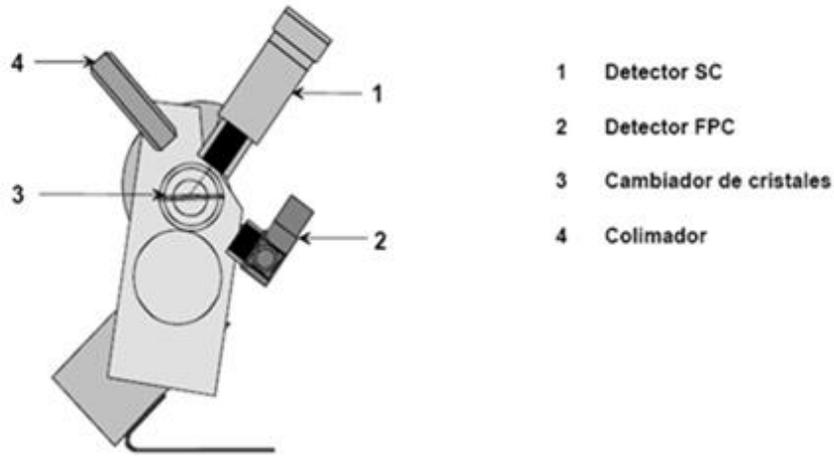
FUNCIÓN	Sensibilidad	Resolución	Elementos													
			Be	B	C	N	O-F-Na	Mg	Al	Si	P-S-Cl	K	Ca...Ti...Fe Sn...Yb	Co...Zn...Sn Hf...U		
Espectros K																
Espectros L																
COLIMADOR																
X-Grueso 2,6°	Mui alta	Baja														
Grueso 0,6°	Alta	Regular														
Medio 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	Sn.....Yb	Hf.....U		
Espectros K																	
Espectros L																	
<b>COLIMADOR</b>																	
Grueso 0,6°	Alta	Regular															
Medio 0,29°	Buena	Buena															
Fino 0,17°	Baja	Alta															
<b>CRISTAL</b>																	
AX06	Alta	Baja															
PET	Buena	Regular															
LiF 200	Buena	Buena															
<b>DETECTOR</b>																	
FPC																	Zn
Centelleo																Fe	

Fuente: Manual del operador ARL-9900

### Difractómetro de XRD

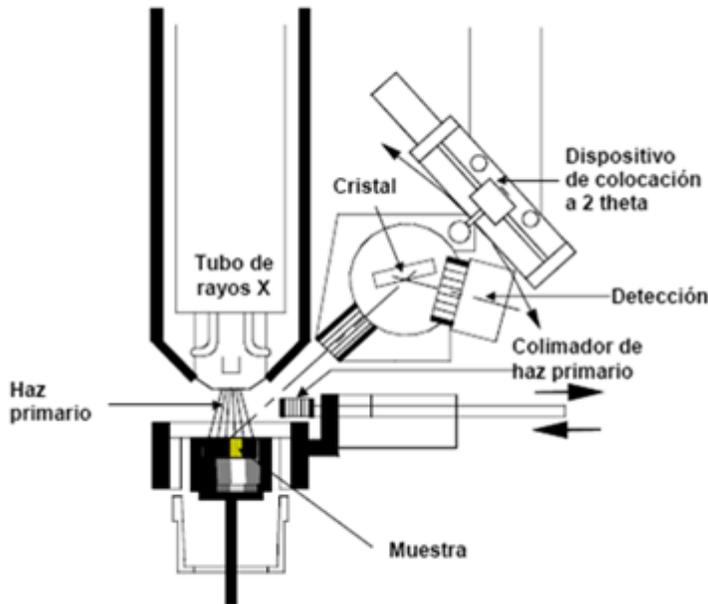
#### Análisis de fases integrado exclusivo

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, CaCO<sub>3</sub> y Ca(OH)<sub>2</sub>. 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 Difractometro 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 $\alpha$ y CuK $\alpha$ .
Al 0,5 mm	F3	Para mejorar la relación pico-fondo de las líneas de PbL $\alpha$ , PbL $\beta$ , AsK $\alpha$ y AsK $\beta$ 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:

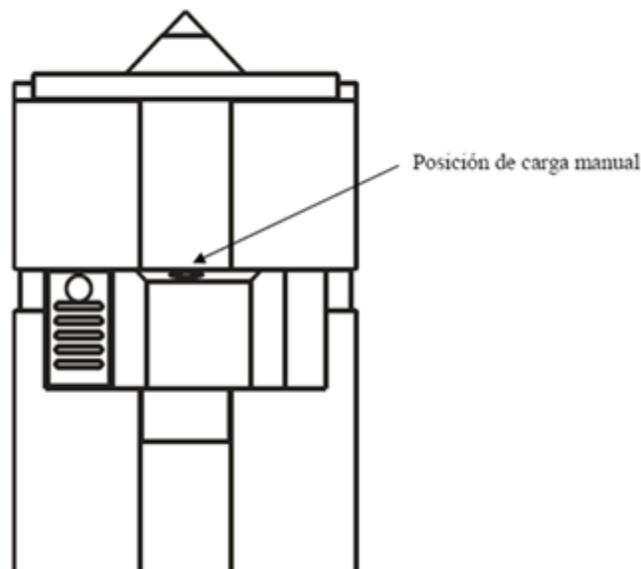
El cambiador de muestras. Lleva el cassette o la porta muestras y lo deposita sobre el elevador.

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

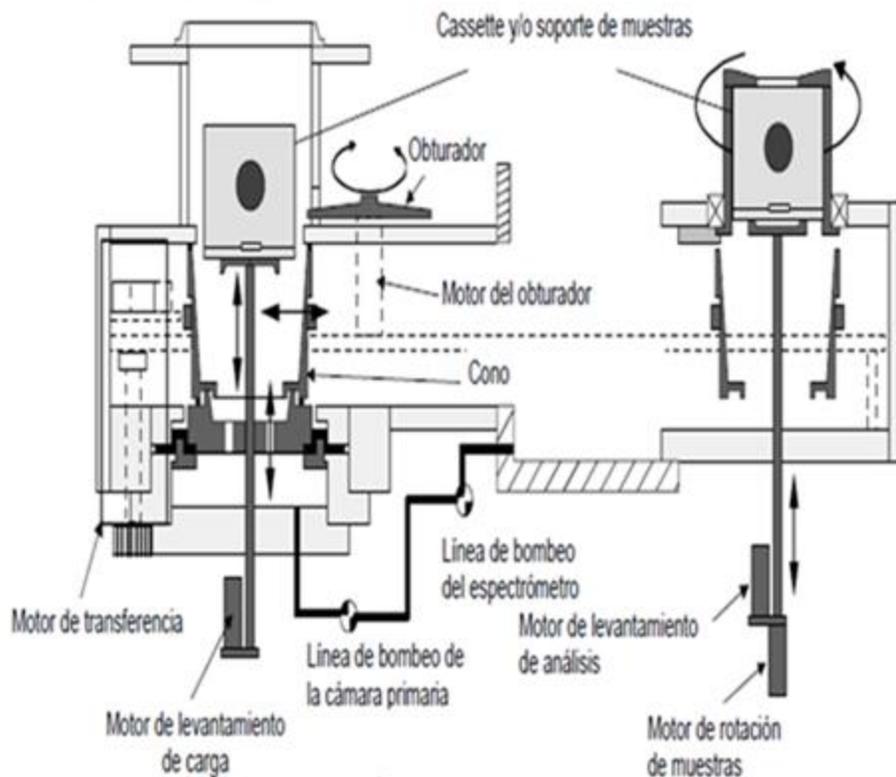
Todas las muestras se deben colocar en un porta muestras antes de poderlas introducir en la serie ARL 9900. La introducción de una muestra sin el porta muestras adecuado dañará el sistema de manipulación de las muestras.

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 su superficie.

#### **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 Niquel Aleación de hierro	Fabricación	Pulido de la superficie con una 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 Polímero Orgánico	Moldeado	Prensado	Equilibrar la densidad y alisar la superficie	Soporte o cassette
	Cerámica Mineral Tierra Sedimento Oxido	Moldeado	Fusión	Eliminar las diferencias de mineralogía y de granulometría	Soporte o cassette
Líquido	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 remarca generales concernientes a la preparación de los metales duros y blandos.

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

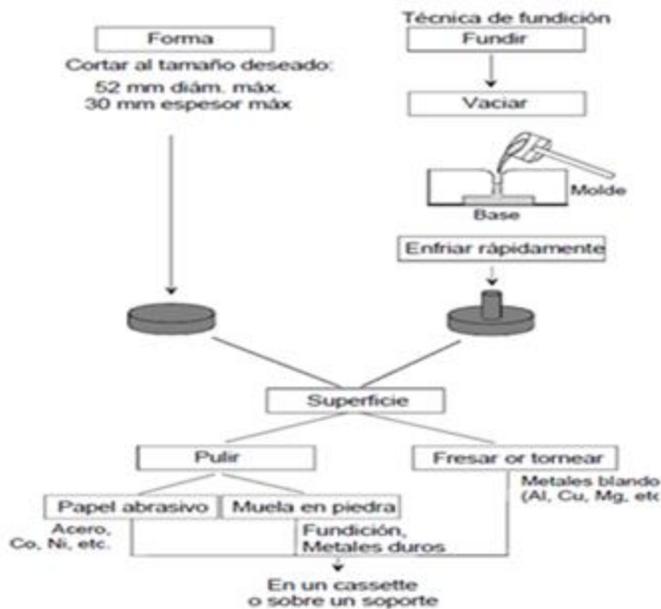
Rugosidades de varios  $\mu\text{m}$  pueden deteriorar de manera significativa la precisión del análisis. También existe el riesgo de repartir los elementos más blandos sobre la superficie de la muestra aumentando su intensidad con respecto a la de los elementos duros.

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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{B}_4\text{C}$  son comúnmente utilizados. Sin embargo, el pulido puede ser una fuente de contaminación ya que los abrasivos comúnmente utilizados,  $\text{SiC}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 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.

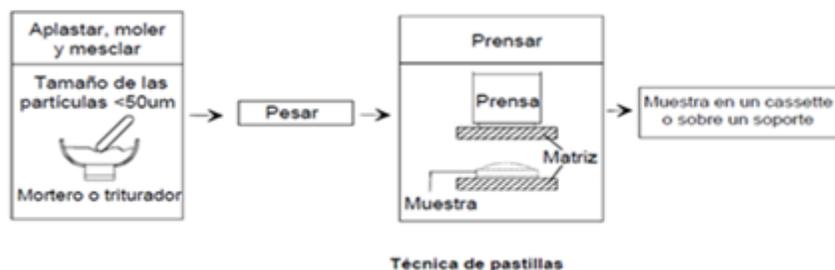
Cuando los factores de aglomeración de los átomos del polvo son muy débiles, deberá emplearse una presión más grande o adicionar un aglomerante antes de efectuar el prensado.

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

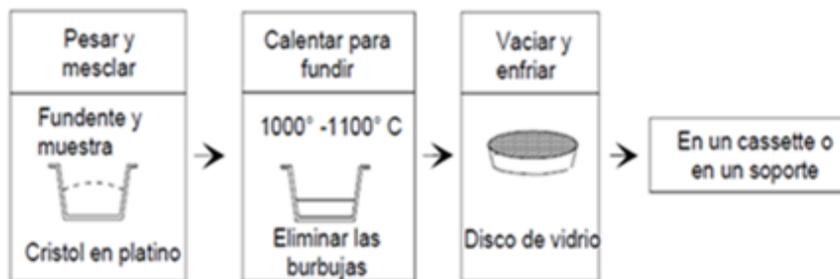
La manera más eficaz de eliminar los efectos de granulometría y de mineralogía es utilizando la técnica de fusión basada en el método del Dr. F. Claisse. La técnica de fusión consiste ante todo en calentar a alta temperatura (1000°-1200°) una mezcla de muestra y fundente para que éste último funda y 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

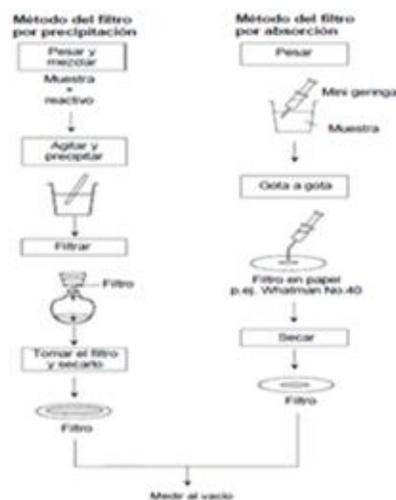
Cuando la concentración de un elemento de una muestra es muy baja para ser analizada a través de algunos de los métodos ya descritos, es necesario encontrar el medio de llevar dicha concentración por encima del límite de detección del espectrómetro.

#### 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 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, SO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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 R<sup>2</sup> 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 K<sub>2</sub>O y Na<sub>2</sub>O 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	% Esp. Autoclave	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 molidor.
- Colocar el cuerpo molidor 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 estándar<sup>1</sup>. De esta forma el valor  $X_{(LoD)}$  está dado por la ecuación:

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

Donde:

---

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

$X_{(B)}$  = 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.

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  $5^2$ ; por lo tanto, el valor  $X_{(LoQ)}$  está dado por la ecuación:

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

---

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

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:

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

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  $\mu$  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

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

Donde:

$Sr^2$  = Varianza residual del cálculo de regresión lineal

$\hat{y}_i$  = 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  $F_{\text{exp}}$  y  $F_{\text{tab}}$  se confirmó una de las hipótesis que establecen:

- $H_0$  (varianzas iguales): si  $F_{\text{exp}} < F_{\text{tab}}$  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  $F_{\text{exp}} > F_{\text{tab}}$  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

$\mu$  = concentración conocida

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

### **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:

---

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

**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.

### 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**

	<b>Límite inferior</b>	<b>Límite superior</b>
<b>Límites de aviso</b>	$\bar{X} - 2\sigma$ (3.3)	$\bar{X} + 2\sigma$ (3.5)
<b>Límites de control</b>	$\bar{X} - 3\sigma$ (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

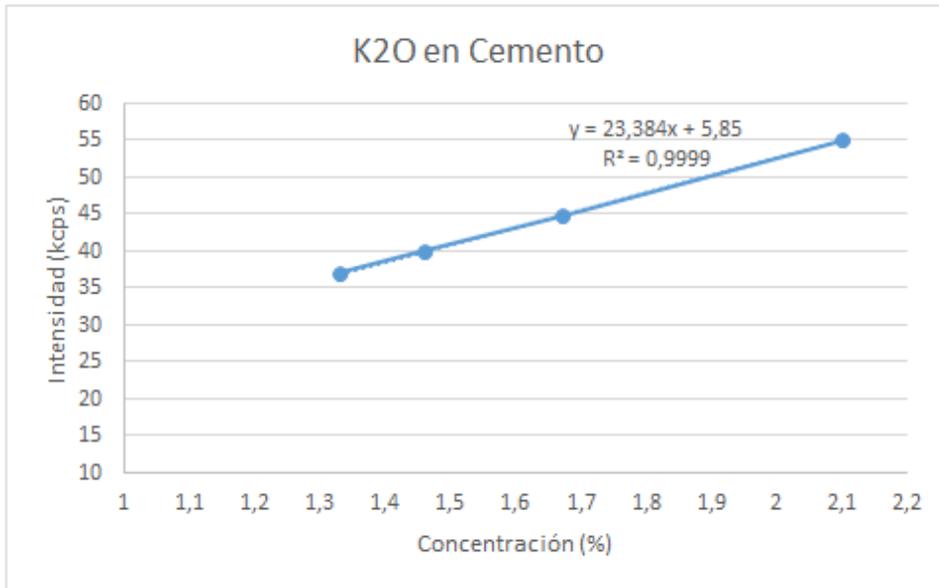
**Tabla III.1 Patrones certificados valores de K<sub>2</sub>O**

N°	Nombre patrón certificado en Holcim	K <sub>2</sub> 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).

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

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

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 K<sub>2</sub>O en el cemento.

**Tabla III.3**  
**Resultados de los cálculos**  
**del límite de detección K<sub>2</sub>O**

$\bar{X}_{(B)}$	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 K20**

$\bar{X}_{(B)}$	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 (% K<sub>2</sub>O)

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 K<sub>2</sub>O 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:

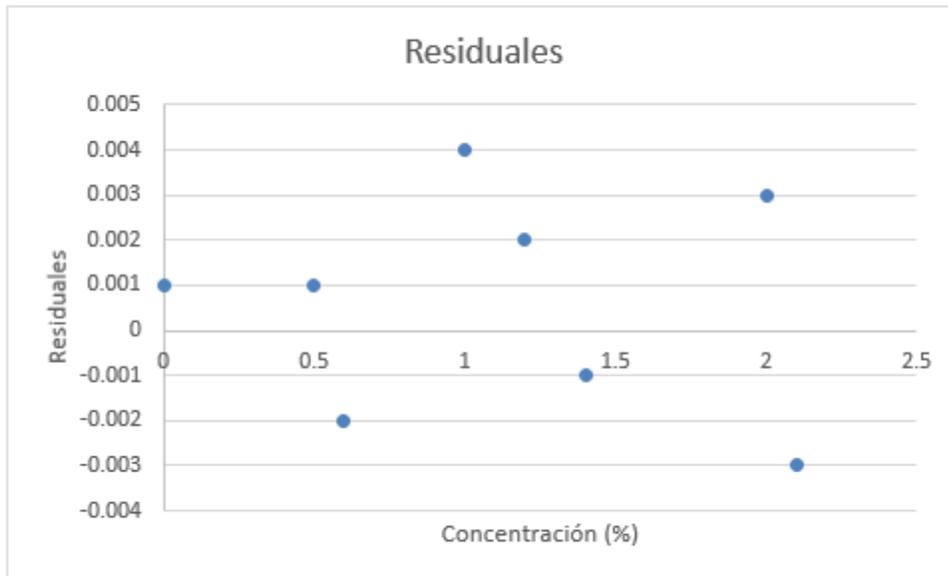
Tabla III.5 Mediciones de intensidades para tres curvas de calibración distintas

Nº	Conc. Est. % K <sub>2</sub> 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

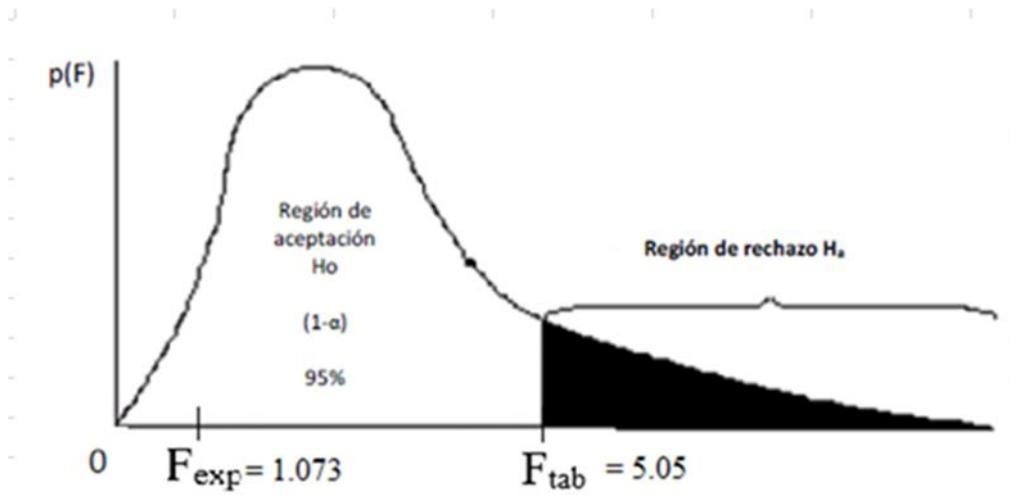


Figura III.1 Prueba de Fisher

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 <sup>2</sup>	F <sub>exp</sub>	F <sub>tab</sub>
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 lecturada 5 veces en la misma calibración consiguiendo los siguientes resultados:

**Tabla III.11 Lecturas de patrones**

Muestra	% K <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> O		
	Promedio de las lecturas (X)	Valor certificado (μ)	Sesgo (%)
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 estandar<sup>4</sup> del método es de 0,016.

### 3.1.7 Elaboración de graficos de control.

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

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**

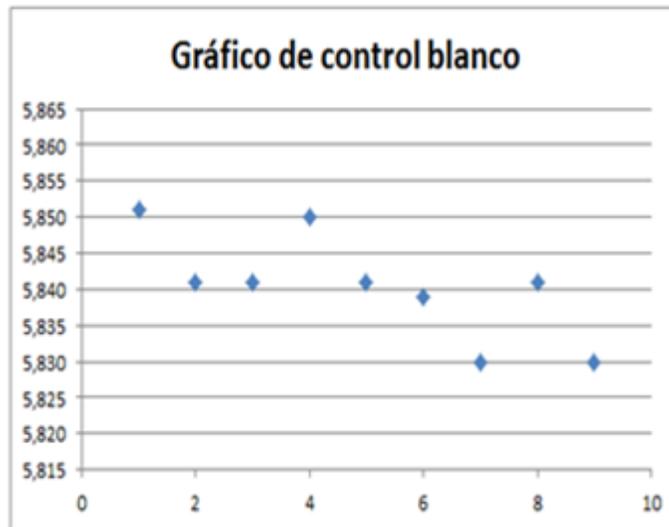
N°	% K2O	Mediciones (Intensidad)									Media	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	$\bar{X}$	$\sigma$
1	0	5,851	5,841	5,841	5,850	5,841	5,839	5,830	5,841	5,830	5,840	0,0073
2	1,40	38,589	38,571	38,571	38,571	38,589	38,571	38,580	38,589	38,571	38,578	0,0087
3	1,60	43,242	43,260	43,250	43,250	43,260	43,242	43,260	43,242	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
$\sigma$	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

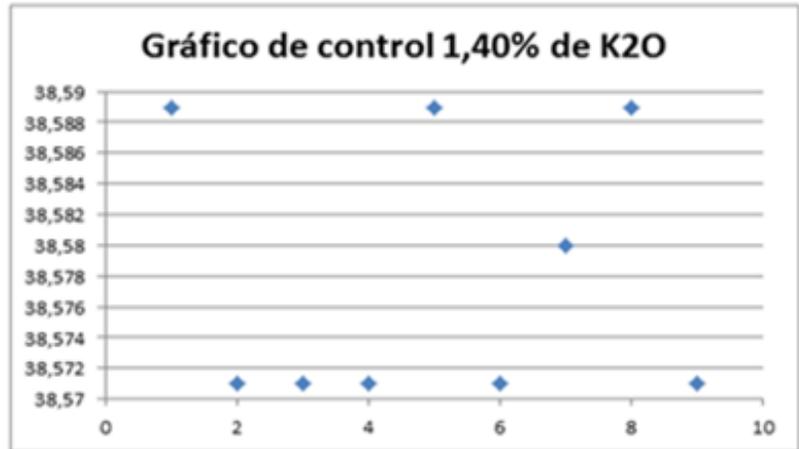


Fuente: Elaboración propia

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
$\sigma$	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

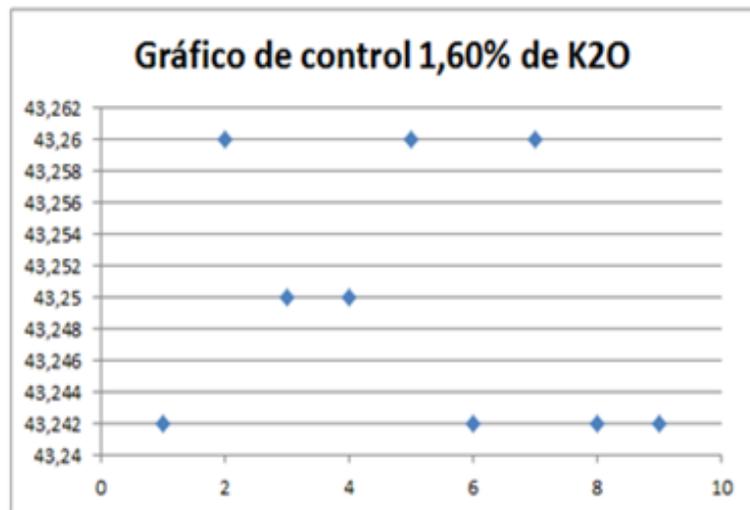


Fuente:Elaboración propia

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
$\sigma$	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

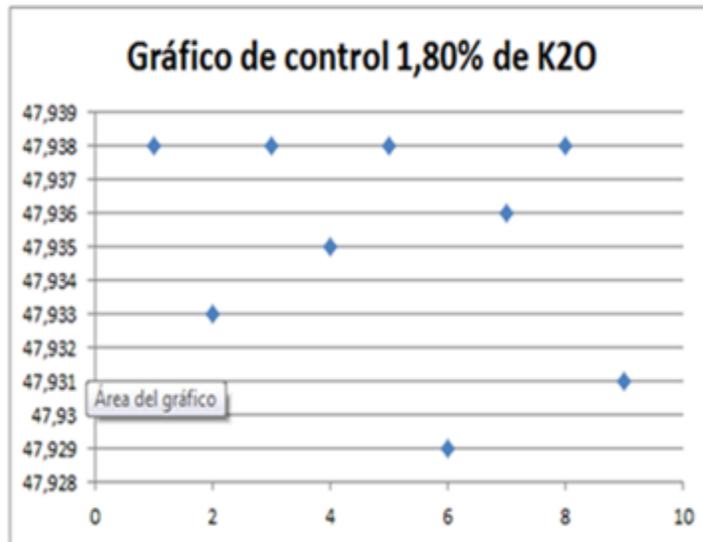


Fuente: Elaboración propia

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

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

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

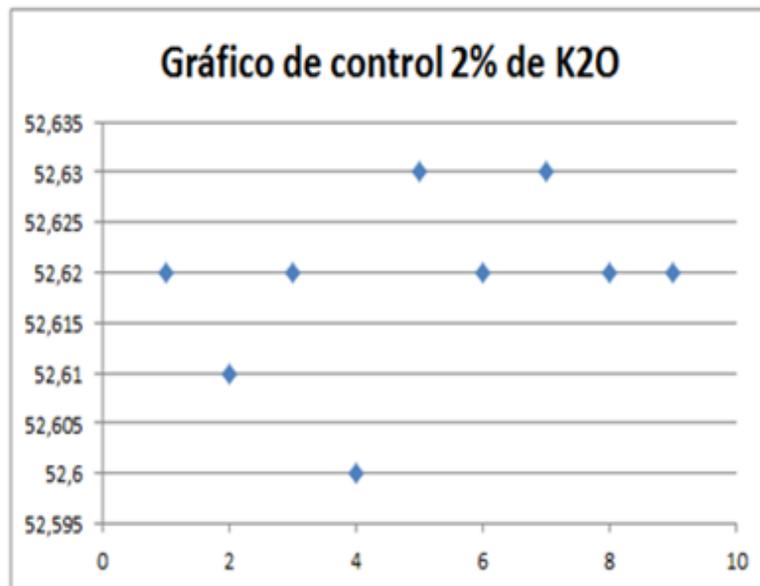


Fuente: Elaboración propia

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

Dato	2,0 % K2O
$\bar{x}$	52,619
$\sigma$	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:

$U = 2 * 0,00701$

$U = 0,01402$

El valor de la incertidumbre es de 0,01402; este valor tiene que ser menor/o igual a 5 veces la desviación estandar<sup>6</sup> (La desviación estandar de referencia es la de la tabla

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

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 K<sub>2</sub>O

Parámetro	Valor	Expresado como	Unidad
Límite de Detección	0,5011	% de K <sub>2</sub> O	%
Límite de Cuantificación	0,5018	% de K <sub>2</sub> O	%
Linealidad del método	0,9999	Coefficiente de determinación	-
Intervalo de trabajo	0,50 - 2,10	% de K <sub>2</sub> 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.

<sup>6</sup> 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:

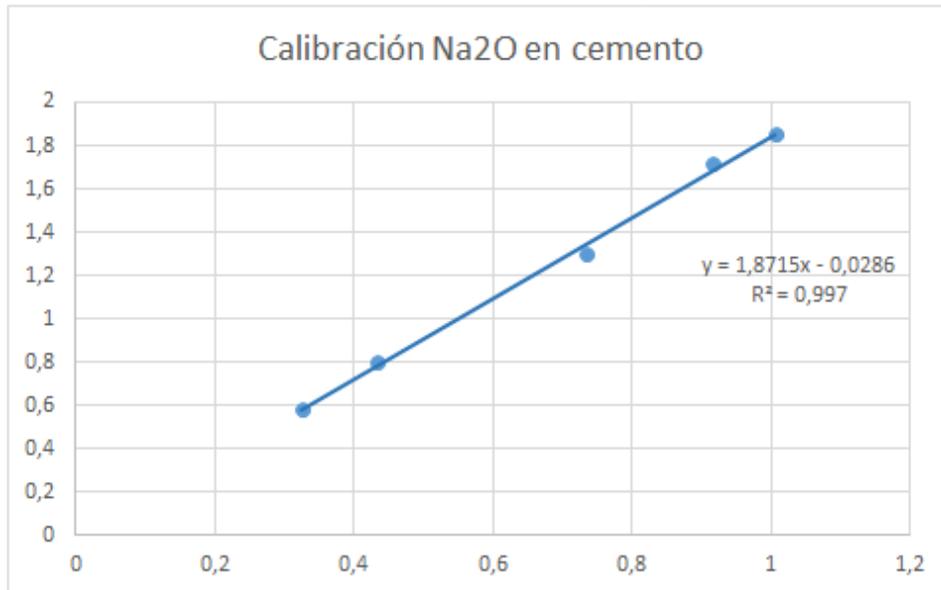
Tabla III.17 Patrones certificados valores de Na<sub>2</sub>O

N°	Nombre patrón certificado en Holcim	Na <sub>2</sub> 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 (Na<sub>2</sub>O)

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



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).

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 Na<sub>2</sub>O 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 <sub>2</sub> 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 Na<sub>2</sub>O 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 leídas 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 planta<sup>7</sup>.

### 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

<sup>7</sup> 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 (% Na<sub>2</sub>O)

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 Na<sub>2</sub>O 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 Na<sub>2</sub>O

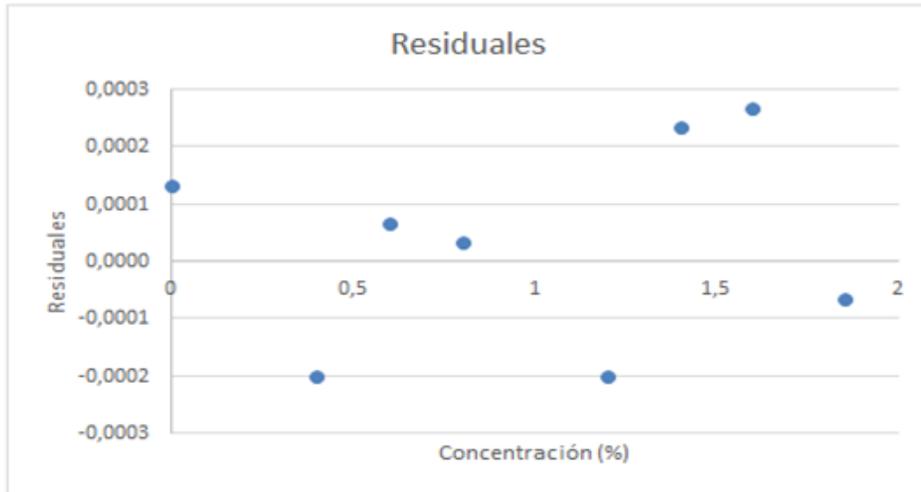
Nº	Conc. Est. % Na <sub>2</sub> O	Intensidad kcps			Promedio Intensidades	Valores predichos	Residuales
		Curva 1	Curva 2	Curva 3			
1	0	-0,0288	-0,0288	-0,0286	-0,0287	-0,0286	0,0001
2	0,40	0,7204	0,7201	0,7201	0,7202	0,7200	-0,0002
3	0,60	1,0943	1,0942	1,0942	1,0942	1,0943	6,667E-05
4	0,80	1,4687	1,4685	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 calculos 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 curva 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	% Na2O	Intensidad $Y_i$	Valores Predichos $Y_f$	Residuales al cuadrado $e_i^2 (Y_f - Y_i)^2$
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	% Na2O	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	% Na2O	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 Na<sub>2</sub>O.

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

### 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

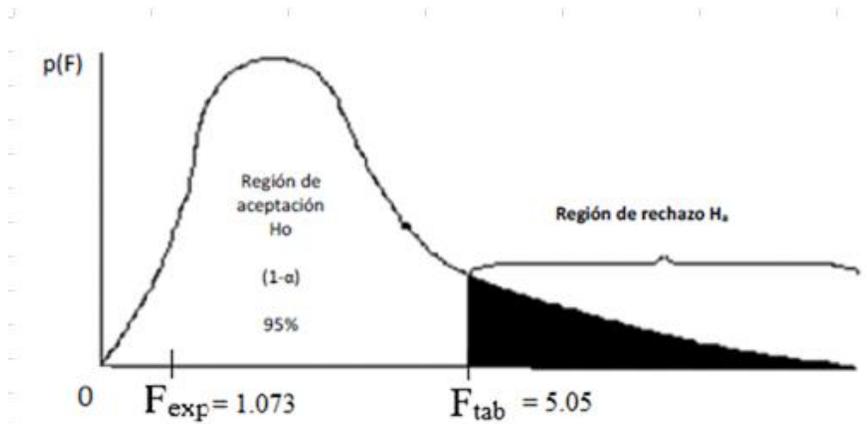


Figura III.1 Prueba de Fisher

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	Sr <sup>2</sup>	F <sub>exp</sub>	F <sub>tab</sub>
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 Na<sub>2</sub>O

Muestra	%Na <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> 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%<sup>8</sup>. Se puede observar en la tabla que todos los valores cumplen con este requisito.

<sup>8</sup> 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 <sub>2</sub> 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 graficos 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 contamiando para obtener los porcentajes deseados de sodio.

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

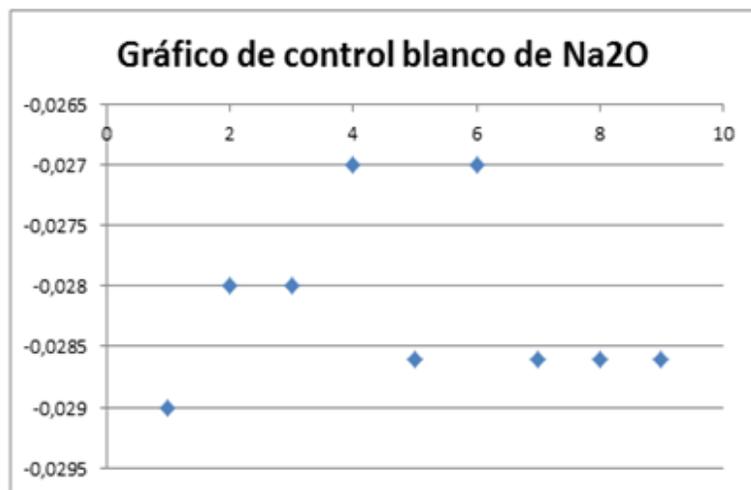
N°	% Na2O	Mediciones (Intensidad)									Media	Desvest
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	$\bar{X}$	$\sigma$
1	0	-0,029	-0,028	-0,028	-0,027	-0,029	-0,027	-0,029	-0,029	-0,029	-0,028	0,0007
2	0,4	0,720	0,721	0,720	0,721	0,720	0,720	0,720	0,721	0,721	0,720	0,0005
3	0,60	1,094	1,093	1,093	1,093	1,094	1,094	1,094	1,094	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
$\sigma$	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

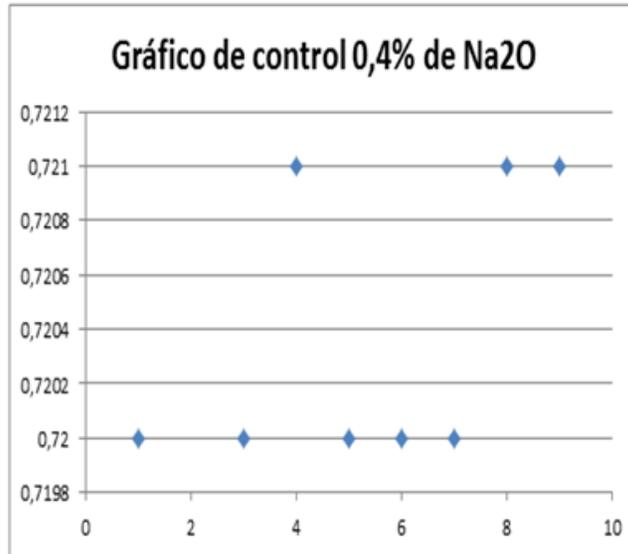


Fuente: Elaboración propia

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
$\sigma$	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

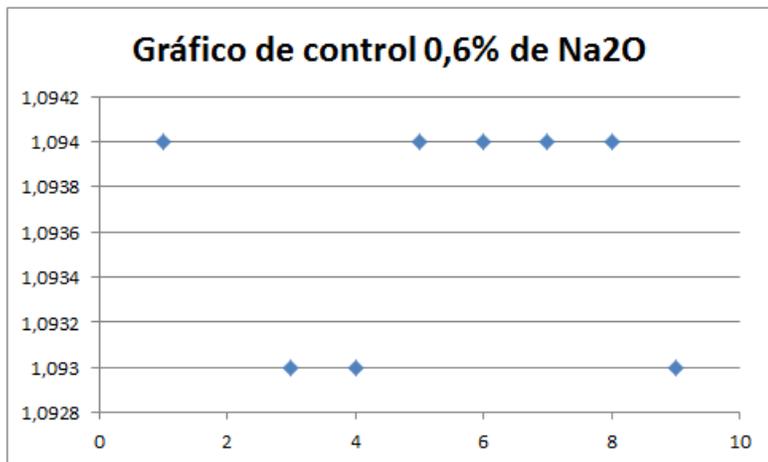


Fuente: Elaboración propia

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
$\sigma$	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

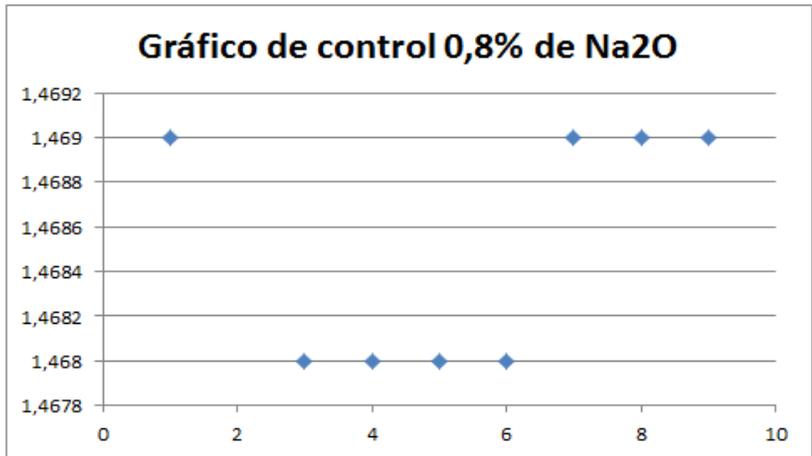


Fuente: Elaboración propia

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% Na2O
$\bar{X}$	1,468
$\sigma$	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

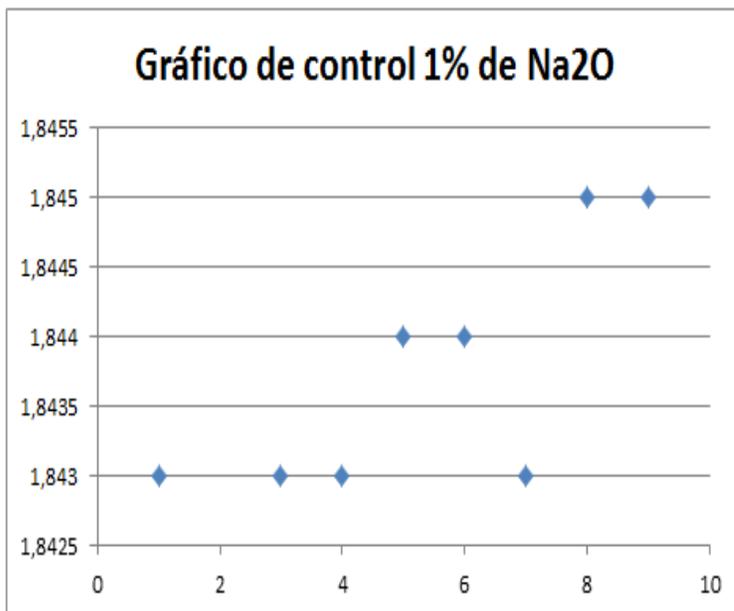


Fuente: Elaboración propia

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% Na2O
$\bar{X}$	1,844
$\sigma$	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 Na<sub>2</sub>O.

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 Na<sub>2</sub>O**

Laboratorio	% de Na <sub>2</sub> 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 estandar<sup>10</sup> (La desviación estandar de referencia es la de la tabla III.2 que tiene el valor de 0,008)

<sup>9</sup> 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 Na<sub>2</sub>O

Parámetro	Valor	Expresado como	Unidad
Límite de Detección	-0,0300	% de Na <sub>2</sub> O	%
Límite de Cuantificación	-0,0300	% de Na <sub>2</sub> O	%
Linealidad del método	0,097	Coefficiente de determinación	-
Intervalo de trabajo	0 - 1,85	% de Na <sub>2</sub> 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 sistemátcio		
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 equipo<sup>11</sup>. 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 sistemática alrededor de la línea de regresión y esto se ha podido ver en la gráfica III.9 residuales de Na<sub>2</sub>O, además que se tiene un valor de 0,997 del coeficiente de variación cumpliendo con ser mayor a 0,995.

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

<sup>11</sup> 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.

## BIBLIOGRAFÍA

- **Leonardo Merino.** Diseño experimental del Estudio de Validación de Métodos Analíticos. Swedish National Food Administration. Research & Development Department.
- **James N. Miller, Jane C. Miller.Pearson. 4a Edition. 2002.** Estadística y Quimiometría para Química Analítica
- Guide to Quality in Analytical Chemistry An Aid to Accreditation. CITAC/EURACHEM GUIDE. 2002.
- ARL-9900 serie Manual del operador por THERMO ELECTRON CORPORATION.
- Validación de Métodos de análisis químicos Procedimiento NMKL No. 4 (1996). Versión Español 1 , febrero 1997
- EURACHEM/CITAC Guide, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement,Segunda Edición, 2000.
- EURACHEM Guide, The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, Editor: H. Holcombe, LGC,Teddington, 1998.
- SYMTEK . Técnicas de análisis y preparación de muestras para espectrometría de rayos X.
- SYMTEK. Seminario en Espectrometria de rayos X
- **Douglas A. Skoog y Donald M.West. Segunda edición.** Análisis intrumental



# ANEXO 1

Patrones certificados en Holcim  
Colombia

HOLCIM (COLOMBIA) S.A.  
 PLANTA DE CEMENTO NOBISA  
 REPORTE DE RESULTADOS

Fuente	Symtek
Fecha de analisis	Febrero 2014
Método aplicado	Todos los óxidos fueron determinados por XRF por perla fundida Todas las muestras fueron calcinadas a 950°C por 1 hora Los resultados se reportan en base seca Se analizó cada material por duplicado. Se reportan ambas lecturas y el promedio.

COMPOSICIÓN QUÍMICA

LABORATORIO	IDENTIFICACION	SIEMPRE	ALCO3	SiO2	Fe2O3	CaO	MgO	SO3	Na2O	K2O	TiO2	CO2	H2O	H2S	PO4	Cl	FLUOR	GELO	ESQ	TEOTA
Caliza	Caliza 001-1	26.61	7.11	2.78	31.22	1.74	0.45	0.430	1.67	0.26	0.24	0.031	0.005	28.18	100.43					100.43
Caliza	Caliza 001-2	26.60	7.16	2.79	31.20	1.78	0.45	0.446	1.72	0.26	0.24	0.030	0.007	28.36	100.75					100.75
Caliza	Caliza 001-promedio	26.61	7.14	2.79	31.21	1.76	0.45	0.438	1.70	0.26	0.24	0.031	0.006	28.27	100.59					100.59
Caliza	Caliza 002-1	19.73	4.35	1.68	37.95	1.56	0.23	0.289	0.97	0.17	0.33	0.023	0.004	32.67	99.96					99.96
Caliza	Caliza 002-2	19.76	4.31	1.65	38.07	1.56	0.24	0.289	1.05	0.17	0.33	0.024	0.004	32.75	100.19					100.19
Caliza	Caliza 002-promedio	19.75	4.33	1.67	38.01	1.56	0.24	0.289	1.01	0.17	0.33	0.024	0.004	32.71	100.08					100.08
Caliza	Caliza 003-1	19.73	3.11	1.22	39.57	1.58	0.24	0.245	0.67	0.13	0.33	0.023	0.002	33.42	100.27					100.27
Caliza	Caliza 003-2	19.56	3.08	1.22	39.69	1.58	0.43	0.245	0.78	0.13	0.34	0.023	0.003	33.38	100.45					100.45
Caliza	Caliza 003-promedio	19.65	3.10	1.22	39.63	1.58	0.34	0.245	0.73	0.13	0.34	0.023	0.003	33.40	100.36					100.36
Caliza	Caliza 004-1	19.62	1.84	0.79	41.10	1.60	0.22	0.186	0.42	0.08	0.32	0.022	0.002	34.15	100.35					100.35
Caliza	Caliza 004-2	19.62	1.78	0.79	40.90	1.59	0.48	0.197	0.50	0.08	0.33	0.022	0.003	34.12	100.41					100.41
Caliza	Caliza 004-promedio	19.62	1.81	0.79	41.00	1.60	0.35	0.192	0.46	0.08	0.33	0.022	0.003	34.14	100.38					100.38
Caliza	Caliza 005-1	14.44	2.98	1.20	41.88	2.35	0.22	0.288	0.57	0.12	0.21	0.026	0.004	36.05	100.34					100.34
Caliza	Caliza 005-2	14.32	2.94	1.20	41.85	2.34	0.22	0.246	0.69	0.12	0.20	0.025	0.002	36.06	100.23					100.23
Caliza	Caliza 005-promedio	14.38	2.96	1.20	41.87	2.35	0.22	0.267	0.63	0.12	0.21	0.026	0.003	36.06	100.29					100.29
Caliza	Caliza 006-1	12.24	2.47	1.09	42.06	2.22	0.20	0.231	0.49	0.10	0.21	0.024	0.002	38.53	99.86					99.86
Caliza	Caliza 006-2	12.51	2.54	1.11	43.20	2.30	0.24	0.233	0.53	0.10	0.22	0.025	0.003	37.01	100.04					100.04
Caliza	Caliza 006-promedio	12.38	2.51	1.10	42.63	2.26	0.22	0.232	0.51	0.10	0.22	0.025	0.002	37.77	99.95					99.95
Caliza	Caliza 007-1	9.53	1.16	0.57	45.98	2.51	0.15	0.139	0.29	0.05	0.10	0.023	0.001	39.19	99.70					99.70
Caliza	Caliza 007-2	9.49	1.17	0.57	46.20	2.50	0.16	0.151	0.25	0.05	0.11	0.024	0.000	39.21	99.90					99.90
Caliza	Caliza 007-promedio	9.51	1.17	0.57	46.09	2.51	0.16	0.145	0.27	0.05	0.11	0.024	0.000	39.20	99.80					99.80
Caliza	Caliza 008-1	7.10	0.80	0.43	47.72	2.73	0.17	0.151	0.13	0.03	0.13	0.018	0.000	40.50	99.90					99.90
Caliza	Caliza 008-2	7.08	0.76	0.42	47.35	2.72	0.16	0.138	0.23	0.03	0.12	0.019	0.000	40.49	99.53					99.53
Caliza	Caliza 008-promedio	7.09	0.78	0.43	47.54	2.73	0.17	0.145	0.18	0.03	0.13	0.019	0.000	40.50	99.72					99.72
Caliza	Caliza 009-1	5.49	0.59	0.32	47.84	3.41	0.14	0.143	0.10	0.03	0.10	0.052	0.000	41.42	99.63					99.63
Caliza	Caliza 009-2	5.49	0.58	0.32	47.84	3.45	0.12	0.184	0.14	0.03	0.10	0.053	0.000	41.31	99.61					99.61
Caliza	Caliza 009-promedio	5.48	0.59	0.32	47.84	3.43	0.13	0.164	0.12	0.03	0.10	0.053	0.000	41.37	99.62					99.62
Caliza	Caliza 010-1	3.83	0.38	0.22	48.02	4.31	0.11	0.123	0.05	0.02	0.07	0.087	0.000	42.43	99.64					99.64
Caliza	Caliza 010-2	3.79	0.36	0.21	47.81	4.33	0.09	0.169	0.08	0.02	0.07	0.086	0.000	42.53	99.53					99.53
Caliza	Caliza 010-promedio	3.81	0.37	0.22	47.92	4.32	0.10	0.146	0.07	0.02	0.07	0.087	0.000	42.48	99.59					99.59

ITEM	DESCRIPCION	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900	950	1000
Cemento	Cemento 001-1	18.32	4.27	3.61	62.50	1.26	3.08	0.319	0.47	0.30	0.25	0.096	0.017	5.97	100.44						
Cemento	Cemento 001-2	18.23	4.41	3.57	62.31	1.25	3.10	0.330	0.47	0.28	0.25	0.095	0.020	6.01	100.32						
Cemento	Cemento 001-promedio	18.28	4.34	3.59	62.41	1.26	3.09	0.325	0.47	0.29	0.25	0.096	0.019	5.99	100.38						
Cemento	Cemento 002-1	33.38	6.77	2.43	48.01	2.20	2.32	1.015	1.93	0.23	0.23	0.121	0.009	1.78	100.43						
Cemento	Cemento 002-2	33.31	6.78	2.44	48.05	2.21	2.30	0.996	1.94	0.23	0.23	0.123	0.008	1.83	100.45						
Cemento	Cemento 002-promedio	33.35	6.78	2.44	48.03	2.21	2.31	1.006	1.94	0.23	0.23	0.122	0.009	1.81	100.44						
Cemento	Cemento 003-1	33.41	6.39	2.43	48.47	2.22	2.08	0.907	2.09	0.19	0.20	0.143	0.008	1.94	100.48						
Cemento	Cemento 003-2	33.40	6.40	2.43	48.31	2.24	2.06	0.924	2.10	0.19	0.20	0.144	0.007	1.97	100.39						
Cemento	Cemento 003-promedio	33.41	6.40	2.43	48.39	2.23	2.07	0.916	2.10	0.19	0.20	0.144	0.007	1.96	100.44						
Cemento	Cemento 004-1	18.08	4.22	2.92	61.46	2.91	3.27	0.219	0.46	0.26	0.11	0.029	0.005	6.35	100.29						
Cemento	Cemento 004-2	18.10	4.30	2.94	61.73	2.91	3.28	0.218	0.33	0.27	0.11	0.031	0.006	6.27	100.48						
Cemento	Cemento 004-promedio	18.09	4.26	2.93	61.60	2.91	3.28	0.219	0.40	0.27	0.11	0.030	0.006	6.31	100.39						
Cemento	Cemento 005-1	29.46	5.86	2.88	51.60	2.55	3.35	0.486	1.31	0.30	0.25	0.140	0.006	2.20	100.36						
Cemento	Cemento 005-2	29.62	5.95	2.92	52.19	2.55	3.36	0.465	1.30	0.29	0.25	0.140	0.006	1.25	100.29						
Cemento	Cemento 005-promedio	29.54	5.91	2.90	51.90	2.55	3.36	0.461	1.31	0.30	0.25	0.140	0.006	1.73	100.33						
Cemento	Cemento 006-1	27.61	5.72	3.80	51.70	3.50	2.07	0.303	1.25	0.24	0.25	0.120	0.007	3.80	100.37						
Cemento	Cemento 006-2	27.47	5.70	3.79	51.46	3.49	2.08	0.293	1.35	0.24	0.25	0.118	0.008	3.81	100.06						
Cemento	Cemento 006-promedio	27.54	5.71	3.80	51.58	3.50	2.08	0.298	1.30	0.24	0.25	0.119	0.007	3.81	100.22						
Cemento	Cemento 007-1	28.81	5.79	3.20	51.54	2.93	3.07	0.416	1.28	0.28	0.21	0.138	0.008	2.65	100.22						
Cemento	Cemento 007-2	28.79	5.79	3.19	51.51	2.86	3.07	0.451	1.38	0.28	0.20	0.136	0.006	2.83	100.48						
Cemento	Cemento 007-promedio	28.80	5.79	3.20	51.53	2.86	3.07	0.434	1.33	0.28	0.21	0.139	0.007	2.74	100.35						
Cemento	Cemento 008-1	26.93	6.24	3.92	51.17	3.52	2.14	0.315	1.46	0.25	0.26	0.123	0.010	3.80	100.14						
Cemento	Cemento 008-2	26.89	6.25	3.92	51.06	3.56	2.24	0.313	1.46	0.25	0.26	0.123	0.010	3.82	100.17						
Cemento	Cemento 008-promedio	26.91	6.25	3.92	51.12	3.54	2.19	0.314	1.46	0.25	0.26	0.123	0.010	3.81	100.16						
Cemento	Cemento 009-1	28.84	5.84	2.53	52.94	2.24	2.51	0.738	1.66	0.20	0.19	0.132	0.006	2.55	100.47						
Cemento	Cemento 009-2	28.93	5.77	2.53	53.05	2.23	2.45	0.732	1.67	0.20	0.18	0.131	0.005	2.57	100.43						
Cemento	Cemento 009-promedio	28.94	5.81	2.53	53.00	2.24	2.48	0.735	1.67	0.20	0.19	0.132	0.005	2.56	100.45						
Cemento	Cemento 010-1	26.96	6.09	3.88	51.52	3.39	2.15	0.309	1.45	0.24	0.25	0.123	0.008	3.81	100.38						
Cemento	Cemento 010-2	26.94	6.06	3.85	51.34	3.55	2.13	0.289	1.47	0.25	0.26	0.122	0.009	3.79	100.05						
Cemento	Cemento 010-promedio	26.95	6.08	3.87	51.43	3.57	2.14	0.299	1.46	0.25	0.26	0.123	0.009	3.80	100.22						

ITEM	GENIFICACION	COLUMA	SGZ	ANOS	STZ	SGO	MG	SGZ	MG	SGZ	MG	SGZ	MG	SGZ	MG	SGZ	MG	SGZ	MG	TOTAL
Crudo	Crudo 001-1	17.21	3.39	2.84	38.10	2.46	0.70	0.227	0.87	0.14	0.19	0.092	0.004	33.87	100.08					
Crudo	Crudo 001-2	17.18	3.31	2.87	38.29	2.44	0.65	0.225	0.88	0.14	0.20	0.091	0.005	33.85	100.14					
Crudo	Crudo 001-promedio	17.20	3.35	2.86	38.20	2.45	0.68	0.226	0.88	0.14	0.20	0.092	0.004	33.86	100.11					
Crudo	Crudo 002-1	11.99	2.24	2.36	41.76	2.89	0.66	0.213	0.56	0.09	0.14	0.102	0.001	36.85	99.75					
Crudo	Crudo 002-2	12.05	2.19	2.36	42.24	2.88	0.57	0.214	0.50	0.10	0.14	0.104	0.003	36.84	100.20					
Crudo	Crudo 002-promedio	12.02	2.22	2.36	42.00	2.89	0.56	0.214	0.53	0.10	0.14	0.103	0.002	36.85	99.98					
Crudo	Crudo 003-1	17.91	3.70	3.18	37.58	2.41	0.65	0.298	0.88	0.15	0.22	0.096	0.005	33.21	100.30					
Crudo	Crudo 003-2	17.86	3.71	3.17	37.51	2.38	0.65	0.273	0.92	0.15	0.21	0.096	0.005	33.23	100.16					
Crudo	Crudo 003-promedio	17.89	3.71	3.18	37.55	2.39	0.66	0.286	0.90	0.15	0.22	0.096	0.005	33.22	100.23					
Crudo	Crudo 004-1	10.19	1.71	1.95	42.94	3.48	0.50	0.181	0.42	0.07	0.12	0.104	0.003	38.14	99.79					
Crudo	Crudo 004-2	10.27	1.72	1.90	42.78	3.40	0.51	0.222	0.41	0.07	0.13	0.101	0.001	38.13	99.64					
Crudo	Crudo 004-promedio	10.23	1.72	1.93	42.86	3.43	0.51	0.202	0.42	0.07	0.13	0.103	0.002	38.14	99.72					
Crudo	Crudo 005-1	14.12	2.72	2.57	40.53	2.93	0.58	0.206	0.68	0.11	0.17	0.099	0.002	35.73	100.45					
Crudo	Crudo 005-2	14.03	2.71	2.55	40.24	2.93	0.57	0.210	0.69	0.11	0.17	0.101	0.004	35.72	100.04					
Crudo	Crudo 005-promedio	14.08	2.72	2.56	40.39	2.93	0.58	0.208	0.69	0.11	0.17	0.100	0.003	35.73	100.25					
Crudo	Crudo 006-1	14.62	2.80	2.60	40.01	2.69	0.59	0.218	0.69	0.12	0.17	0.096	0.003	35.34	99.95					
Crudo	Crudo 006-2	14.61	2.79	2.56	40.14	2.67	0.61	0.214	0.71	0.12	0.18	0.094	0.003	35.33	100.04					
Crudo	Crudo 006-promedio	14.62	2.80	2.56	40.08	2.68	0.60	0.216	0.70	0.12	0.18	0.095	0.003	35.34	100.00					
Crudo	Crudo 007-1	15.69	3.03	2.73	39.43	2.57	0.63	0.217	0.68	0.13	0.18	0.093	0.003	34.72	100.11					
Crudo	Crudo 007-2	16.04	3.08	2.80	40.09	2.65	0.63	0.203	0.69	0.13	0.19	0.095	0.003	33.65	100.25					
Crudo	Crudo 007-promedio	15.87	3.06	2.77	39.76	2.61	0.63	0.210	0.69	0.13	0.19	0.094	0.003	34.19	100.18					
Crudo	Crudo 008-1	13.03	2.51	2.45	41.17	2.89	0.59	0.216	0.63	0.10	0.16	0.100	0.003	36.29	100.14					
Crudo	Crudo 008-2	13.02	2.47	2.48	41.16	2.90	0.60	0.198	0.62	0.10	0.16	0.101	0.002	36.26	100.08					
Crudo	Crudo 008-promedio	13.03	2.49	2.47	41.17	2.90	0.60	0.207	0.63	0.10	0.16	0.101	0.003	36.28	100.11					
Crudo	Crudo 009-1	14.94	2.98	2.78	39.97	2.63	0.62	0.241	0.72	0.12	0.18	0.101	0.003	34.99	100.28					
Crudo	Crudo 009-2	14.94	2.94	2.79	39.60	2.63	0.61	0.214	0.73	0.12	0.18	0.099	0.003	34.99	99.84					
Crudo	Crudo 009-promedio	14.94	2.96	2.79	39.79	2.63	0.62	0.228	0.73	0.12	0.18	0.100	0.003	34.99	100.06					
Crudo	Crudo 010-1	15.02	2.92	2.60	39.71	2.63	0.61	0.215	0.74	0.12	0.18	0.093	0.003	35.05	99.80					
Crudo	Crudo 010-2	15.17	2.94	2.65	39.87	2.65	0.61	0.207	0.73	0.12	0.17	0.095	0.002	34.99	100.21					
Crudo	Crudo 010-promedio	15.10	2.93	2.63	39.79	2.64	0.61	0.211	0.74	0.12	0.18	0.094	0.003	35.02	100.06					





## ANEXO 2

Tabla de la ley de Fisher -SNEDECOR

Inversa de la función de distribución  $F$  de Snedecor:

$$\alpha = 0,95$$

$n \backslash m$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	50	100	$\infty$
1	161.4476	199.5000	215.7073	224.5832	230.1619	233.9600	236.7684	238.8827	240.5433	241.8817	243.9060	245.9499	248.0131	249.0518	250.0951	251.7742	253.0411	254.3144
2	18.5128	19.0000	19.1643	19.2468	19.2964	19.3295	19.3532	19.3710	19.3848	19.3959	19.4125	19.4291	19.4458	19.4541	19.4624	19.4757	19.4857	19.4957
3	10.1280	9.5521	9.2766	9.1172	9.0135	8.9406	8.8867	8.8452	8.8123	8.7855	8.7446	8.7029	8.6602	8.6385	8.6166	8.5810	8.5539	8.5264
4	7.7086	6.9443	6.5914	6.3882	6.2561	6.1631	6.0942	6.0410	5.9988	5.9644	5.9117	5.8578	5.8025	5.7744	5.7459	5.6995	5.6641	5.6281
5	6.6079	5.7861	5.4095	5.1922	5.0503	4.9503	4.8759	4.8183	4.7725	4.7351	4.6777	4.6188	4.5581	4.5272	4.4957	4.4444	4.4051	4.3650
6	5.9874	5.1433	4.7571	4.5337	4.3874	4.2839	4.2067	4.1468	4.0990	4.0600	3.9999	3.9381	3.8742	3.8415	3.8082	3.7537	3.7117	3.6689
7	5.5914	4.7374	4.3468	4.1203	3.9715	3.8660	3.7870	3.7257	3.6767	3.6365	3.5747	3.5107	3.4445	3.4105	3.3758	3.3189	3.2749	3.2298
8	5.3177	4.4590	4.0662	3.8379	3.6875	3.5806	3.5005	3.4381	3.3881	3.3472	3.2839	3.2184	3.1503	3.1152	3.0794	3.0204	2.9747	2.9276
9	5.1174	4.2565	3.8625	3.6331	3.4817	3.3738	3.2927	3.2296	3.1789	3.1373	3.0729	3.0061	2.9365	2.9005	2.8637	2.8028	2.7556	2.7067
10	4.9646	4.1028	3.7083	3.4780	3.3258	3.2172	3.1355	3.0717	3.0204	2.9782	2.9130	2.8450	2.7740	2.7372	2.6996	2.6371	2.5884	2.5379
11	4.8443	3.9823	3.5874	3.3567	3.2039	3.0946	3.0123	2.9480	2.8962	2.8536	2.7876	2.7186	2.6464	2.6090	2.5705	2.5066	2.4566	2.4045
12	4.7472	3.8853	3.4903	3.2592	3.1059	2.9961	2.9134	2.8486	2.7964	2.7534	2.6866	2.6169	2.5436	2.5055	2.4663	2.4010	2.3498	2.2962
13	4.6672	3.8056	3.4105	3.1791	3.0254	2.9153	2.8321	2.7669	2.7144	2.6710	2.6037	2.5331	2.4589	2.4202	2.3803	2.3138	2.2614	2.2064
14	4.6001	3.7389	3.3439	3.1122	2.9582	2.8477	2.7642	2.6987	2.6458	2.6022	2.5342	2.4630	2.3879	2.3487	2.3082	2.2405	2.1870	2.1307
15	4.5431	3.6823	3.2874	3.0556	2.9013	2.7905	2.7066	2.6408	2.5876	2.5437	2.4753	2.4034	2.3275	2.2878	2.2468	2.1780	2.1234	2.0658

## ANEXO 3

# MANUAL DE CONTROL DE CALIDAD OMJ-CCL.CC.001



**MANUAL**  
**DE ENSAYOS DE CONTROL DE CALIDAD**

Código: **OMJ-CCL.CC.001**  
Número de revisión: **02**  
Fecha de emisión: 24-03-2014  
Página: **1 de 40**

**MANUAL DE ENSAYOS DE CONTROL DE CALIDAD**  
**REVISIÓN NÚMERO: 02**

	<b>Elaborado por:</b>	<b>V°B° Monitor de Calidad:</b>	<b>Revisado por:</b>	<b>Aprobado por:</b>
<b>Nombre</b>	Pamela Cabero	Nilo Tejerina	Nilo Tejerina	Fernando Herrera
<b>Cargo</b>	Auxiliar de Laboratorio	SUSOP	SUSOP	Gerente de Planta
<b>Fecha</b>	05/02/2014	21/03/2014	21/03/2014	24/03/2014
<b>Firma</b>				

 	<b>MANUAL</b>  <b>DE ENSAYOS DE CONTROL DE CALIDAD</b>	Código: <b>OMJ-CCL.CC.001</b> Número de revisión: <b>02</b> Fecha de emisión: 24-03-2014 Página: <b>2 de 40</b>
--	--	--

## ÍNDICE.-

1.	OBJETIVOS Y ALCANCE DEL DOCUMENTO	3
2.	RESUMEN EJECUTIVO	<b>iError! Marcador no definido.</b>
3.	DEFINICIONES, SÍMBOLOS Y/O ABREVIACIONES	3
4.	DESARROLLO	4
4.1	PREPARACIÓN Y TOMA DE MUESTRAS EN GENERAL	4
4.2	PREPARACIÓN DE REACTIVOS E INDICADORES	5
4.3	DETERMINACIÓN DE CARBONATOS TOTALES	6
4.4	PERARACIÓN Y CALIBRACIÓN DE SOLUCIONES PARA DETERMINACIÓN CARBONATOS	7
4.5	DETERMINACIÓN DE LA HUMEDAD	8
4.6	DETERMINACIÓN DE ÓXIDO DE CALCIO MÉTODO DEL PERMANGANATO	9
4.7	CALIBRACIÓN DE SOLUCIONES PARA DETERMINACIÓN DE ÓXIDO DE CALCIO MÉTODO DE PERMANGANATO	10
4.8	DETERMINACIÓN DE GASES DE COMBUSTIÓN MÉTODO DE ABSORCIÓN QUÍMICA ORSAT	11
4.9	DETERMINACIÓN DE LAS PÉRDIDAS POR FUSIÓN	12
4.10	DETERMINACIÓN DE LA CAL LIBRE MÉTODO DEL ETILENGLICOL	12
4.11	CALIBRACIÓN DEL ÁCIDO CLORHÍDRICO 0.1 N PARA DETERMINAR CAL LIBRE	13
4.12	DETERMINACIÓN DE RESIDUO INSOLUBLE EN CEMENTOS	14
4.13	DETERMINACIÓN DE CLORUROS POR VÍA HÚMEDA	15
4.14	ANÁLISIS QUÍMICO COMPLETO MÉTODO VÍA HÚMEDA	16
4.15	ANÁLISIS QUÍMICO INSTRUMENTAL MÉTODO FLUORECENCIA RAYOS X	18
4.16	ANÁLISIS QUÍMICO INSTRUMENTAL MÉTODO FLUORECENCIA Y DIFRACCIÓN DE RAYOS X (ARL-9900)	21
4.17	DETERMINACIÓN DEL RETENIDO EN MALLA 70 Y 170	27
4.18	DETERMINACIÓN DEL PESO ESPECÍFICO DEL CLINKER	28
4.19	DETERMINACIÓN DE LA CONSISTENCIA NORMAL	29
4.20	DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE GRAGUADO	29
4.21	DETERMINACIÓN DE LA SUPERFICIE ESPECÍFICA BLAINE	30
4.22	DETERMINACIÓN DEL RETENIDO EN MALLA 325	30
4.23	DETERMINACIÓN DE LA PRUEBA DE EBULLICIÓN	31
4.24	DETERMINACIÓN DE LA EXPANSIÓN	32
4.25	ENSAYO DE AUTOCLAVE PARA DETERMINAR LA ESTABILIDAD EN VOLUMEN	32
4.26	DETERMINACIÓN DE LA FLUIDEZ	34
4.27	MÉTODO PARA DETERMINAR LA RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN	34
4.28	PRUEBAS DE COMPRESIÓN PARA HORMIGONES	35
4.29	VERIFICACION DE RECIPIENTES VOLUMETRICOS	39
5.	REGISTROS/DOCUMENTOS	39
6.	ANEXOS	40

 	<b>MANUAL</b>  <b>DE ENSAYOS DE CONTROL DE CALIDAD</b>	Código: <b>OMJ-CCL.CC.001</b> Número de revisión: <b>02</b> Fecha de emisión: 24-03-2014 Página: <b>3 de 40</b>
--	--	--

## 1. OBJETIVOS Y ALCANCE DEL DOCUMENTO

El Manual de Ensayos de Control de Calidad tiene como objetivo primordial mostrar las técnicas para el control de la calidad de las materias primas, materiales en proceso, producto terminado, producto no conforme de acuerdo a normas técnicas y documentación de la empresa.

El manual tiene alcance a la materia prima en las distintas etapas de producción y producidos en la Planta El Puente.

## 2. RESUMEN EJECUTIVO

El presente manual se refiere en términos generales a: ensayos químicos mediante métodos vía húmeda, métodos gravimétricos y métodos instrumentales, además anexa los métodos de calibración de las soluciones y calibración/verificación de los equipos.

Preliminarmente se hace mención a una descripción de los materiales y materias primas que se emplean.

## 3. DEFINICIONES, SÍMBOLOS Y/O ABREVIACIONES

<b>Piedra Caliza</b>	Mineral compuesto formado por carbonatos de calcio y magnesio y pequeñas cantidades de otros minerales como ser Sílice, alúmina, y óxido férrico.
<b>Marga calcárea</b>	Mineral formado por mayor porcentaje de compuestos arcillosos y en menor proporción caliza.
<b>Caliza Margosa</b>	Mineral formado con mayor porcentaje de calizas y en menor proporción arcillas.
<b>Arcillas</b>	Compuesto mineral cuya composición debe contener cantidades adecuadas de sílice, alúmina y óxido férrico.
<b>Cemento</b>	Conglomerante hidráulico que tiene la capacidad de fraguar.
<b>Constituyentes del clinker</b>	Compuestos mineralógicos que se forman por reacción en el horno a temperaturas convenientes, los principales son: Silicato tricalcico (C3S), silicato dicalcico (C2S), aluminato tricalcico (C3A), aluminato ferrito tetracacico (C4AF).
<b>Toba Dacítica</b>	Tierra de origen volcánico con características de inestabilidad química que en lo general contienen sílice en estado amorfo o vítreo, que a temperaturas normales reaccionan con la Portlandita desprendida por el cemento al reaccionar con el agua y forman compuestos estables.
<b>Yeso</b>	Compuesto mineral cuya composición química es sulfato de calcio di hidratado se emplea como aditivo regulador de fraguado en la molienda final de cemento.

 	<b>MANUAL</b>  <b>DE ENSAYOS DE CONTROL DE CALIDAD</b>	Código: <b>OMJ-CCL.CC.001</b> Número de revisión: <b>02</b> Fecha de emisión: 24-03-2014 Página: <b>4 de 40</b>
--	--	--

<b>EDTA</b>	Etilen diamino tetra acético.
☞	Actividades referentes a temas de seguridad o salud ocupacional que incluye las recomendaciones de uso obligatorio de equipos de protección personal.
*	Actividades referentes a temas ambientales.
<b>ORSAT</b>	Es el nombre del equipo que sirve para determinar los gases de combustión mediante el método de análisis orgánico de la combustión

### 3. DESARROLLO

#### 3.1 PREPARACIÓN Y TOMA DE MUESTRAS EN GENERAL

Todas las muestras que se preparan deben seguir la misma normativa y cuidados que se detallaran a continuación paso a paso.

- ▶ Paso 1.- En cantera el perforista cuando se realiza el sondaje debe conseguir las muestras siguiendo las características físicas como el color y la consistencia de la muestra, también se debe considerar la profundidad de penetración de la sonda para la realización de las cuantificaciones en función de la calidad.
- ▶ Paso 2.- Si se trata de muestras en planta el auxiliar de laboratorio III realiza el cuarteo respectivo que consiste en distribuir en tal sentido que se abarque toda el área en el sitio de la toma de muestra ejemplo si se está tomado del chancado procede a la toma de la muestras de acuerdo a la altura del apilamiento señalando hasta el sitio de la anterior toma y atravesar toda el área circundante. Si se trata de harinas crudas y cemento donde se cuenta con tornillos el auxiliar de laboratorio III saca muestras para homogeneizar y cuartear únicamente.
- ▶ Paso 3.- Estas muestras ya elegidas, pueden ser calizas, arcillas, tobas dacíticas, óxido férrico, polvos o harinas crudas yeso, clinker, y cemento, deben ser cuidadosamente guardas en recipientes con tapa rosca y deben estar muy bien identificadas, codificadas con fecha, origen y alguna otra característica si fuera posible.
- ▶ Paso 4.- En algunos casos cuando se trata de materias primas de cantera y chancadas, clinker, el auxiliar de laboratorio III debe preparar de la siguiente manera: Disgregar el material usando una trituradora de mandíbulas, enjuagado con una parte del mismo material que se está preparando, desechar esta muestra haciéndolo pasar por el cuarteador que se empleará y luego proceder a la disgregación del material hasta reducirlo a tamaño conveniente, y poco a poco atravesarlo por el cuarteador asegurando que se realiza una

 	<b>MANUAL</b>  <b>DE ENSAYOS DE CONTROL DE CALIDAD</b>	Código: <b>OMJ-CCL.CC.001</b> Número de revisión: <b>02</b> Fecha de emisión: 24-03-2014 Página: <b>5 de 40</b>
--	--	--

buena distribución por los diferentes canales del mismo elegir una de las partes seleccionadas y volver a realizar este mismo ensayo por el mismo cuarteador hasta conseguir la cantidad deseada.

- ▶ Paso 5.- Conseguida la muestra anterior se prepara el molino planetario de bolas, lavando la misma con agua u otra solución dependiendo del estado en que se encuentre y enjuagar con una parte del mismo material que se va a moler, desechar esta muestra e introducir dentro el molino la muestra asegurar el molino y realizar la molienda accionando el botón de encendido del motor, moler la muestra por 10 a 15 minutos dependiendo de la muestra, sacar esta con mucho cuidado de contaminación de la muestra colocar en otro recipiente más pequeño con tapa rosca que tenga la misma codificación, fecha, origen y alguna otra característica.
- ▶ Paso 6.- Toda la parte de toma de muestras en planta debe estar a cargo de los auxiliares de laboratorio III salvo el caso de canteras donde el encargo recae en los perforistas de cantera, además de la preparación y entrega de las muestras.

### 3.2 PREPARACIÓN DE REACTIVOS E INDICADORES

Es de alcance general para todos los métodos de ensayo empleados en el manual

**Hidróxido de sodio al 5% PH = 12.-** Se pesa 500 g de NaOH se disuelven en bidón plástico con 5 litro de agua destilada se enfría y aforar a 10 litro

**Hidróxido de Potasio al 25 %.-** Pesar 25 g de hidróxido de potasio para 1 litro de agua.

**Acido Oxalico al 10 % (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> . 2H<sub>2</sub>O).-** Pesar 1 Kg de muestra para 10 litro de solución.

**Carbonato de sodio al 5 %.-** Pese 500 g de muestra para 10 litro de solución.

**Cloruro de Bario al 10 % (BaCl<sub>2</sub>. 2H<sub>2</sub>O).-** Pese 500 g de reactivo para 5 litro de solución.

**Cloruro de Mercurio al 7 % (HgCl<sub>2</sub>).-** Pese 70 g de reactivo para 1 litro de solución.

**Permanganato de Potasio 0,18 N (KMnO<sub>4</sub>).-** Pesar 56.4 g de KMnO<sub>4</sub> para 10 litro

**Permanganato de Potasio 0,20 N (KMnO<sub>4</sub>).-** Pesar 62.8 g de KMnO<sub>4</sub> para 10 litro

**Acido Fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) 1:1.-** Relación v/v a 1 litro de ácido añadir 1 litro de agua.

**Nitrato de Plata 0,1 N.-** Pesar 16,989 g de reactivo para 1 litro de solución.

**Oxalato de Amonio Saturado.-** Pese 500 g de reactivo para aforar a 10 litro con agua.

**Acido Sulfúrico 1:8.-** Relación v/v añadir 1 litro de ácido sulfúrico a 8 litros de agua.

**Acido Clorhídrico (1:1).-** v/v añada 1 litro de ácido clorhídrico a 1 litro de agua.

 	<b>MANUAL</b> <b>DE ENSAYOS DE CONTROL DE CALIDAD</b>	Código: <b>OMJ-CCL.CC.001</b> Número de revisión: <b>02</b> Fecha de emisión: 24-03-2014 Página: <b>6 de 40</b>
--	--	--

**Preparación de fundente ( $\text{NaCO}_3 + \text{KCO}_3$ )** .- Relación p/p 50 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  con 50 g de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  mezclar bien.

**Cloruro Estannoso ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )**.- Pese 25 g de reactivo para 200 ml de agua. Añada 60 ml de HCl 1:1 calentar.

**Bicromato de Potasio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )**.- Pese 12.259 g de reactivo para 5 litro de agua destilada.

**EDTA Sal Di sódica**.- Pesar 186.17 g de reactivo para aforar a 10 litro con agua.

**Acido Clorhídrico 0,1 N**.- Medir 8.7 ml de ácido clorhídrico concentrado y aforar a 1 litro Con agua destilada.

**Tampón Amoniacal (PH = 11)**.- Pese 675 g de cloruro de amonio disuelva en agua luego añada 2.7 litros de amoniaco concentrado afore a 10 litros con agua destilada

**Cloruro de Calcio**.- Pese 4.4 g de  $\text{CaCO}_3$  previamente desecado, disolver en 150 ml de agua añada 20 ml de HCl lleve a ebullición aforar a 1 litro con agua. Esta solución contiene 0.002465 g de CaO el factor se obtiene sacando alícuotas de 50 ml de solución para titular con  $\text{KMnO}_4$ .

#### PREPARACIÓN DE INDICADORES

**Difenil amina Sulfonato de bario**.- 100 mg en 100 ml de agua destilada.

**Naranja de metilo solución al 0.1 %**.- 1 g en 1000 ml de agua destilada.

**Fenolftaleina solución al 1 %**.- Pese 1 g y disuelva en 100 ml de alcohol etílico.

**Acido Calcón Carboxílico**.- Pese 0.4 g de indicador Calcón y mezcle con 100 g de NaCl grado p.a.

**Negro de Eriocromo T**.- Pese 0.1 g de NET y mezcle con 100 g de cloruro de sodio p.a.

**Timolftaleina**.- Pesar 0,1 g de timolftaleina para 100 cc de alcohol etílico al 50 %.

**Azul de Bromo timol**.- Pesar 0.5 g de reactivo para 500 ml de solución.

**Nitrato de plata 0.01 N**.- Pesar 1.6986 g de  $\text{AgNO}_3$  para 1 litro de agua destilada.

**Cromato de potasio al 5 %**.- Pesar 5 g de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  para 100 ml De agua destilada.

**Soluciones para Orsat**.- Para determinación de Dióxido de Carbono se prepara una solución de Hidróxido de Potasio al 30 % 120 g de KOH EN 400 ml de solución. Una solución de 200 ml de Hidróxido de potasio al 30 % con 36 g de ácido Pirogálico para determinación de oxígeno.

- ☞ Trabaje dentro la campana de extracción de gases cuando manipule soluciones ácidas o básicas como el carbonato de sodio.
- ☞ Deje su lugar de trabajo en orden y realice la limpieza una vez finalizado su turno.
- ✓ Use guantes de goma, lentes de seguridad, protector de oídos.
- ✓ Usa protección respiratoria antigases

 	<b>MANUAL</b>  <b>DE ENSAYOS DE CONTROL DE CALIDAD</b>	Código: <b>OMJ-CCL.CC.001</b> Número de revisión: <b>02</b> Fecha de emisión: 24-03-2014 Página: <b>7 de 40</b>
--	--	--

### 3.3 DETERMINACIÓN DE CARBONATOS TOTALES

El método para determinación de carbonatos totales tiene alcance para calizas en general, para harinas crudas de los molinos crudos I y II y las harinas de entrada al horno.

El auxiliar de laboratorio III realiza la determinación de carbonatos totales por el método indirecto ácido base, empleando soluciones de ácido clorhídrico 0,4 N e hidróxido de sodio 0,2 N preparadas y calibradas de acuerdo a lo que se indica en 4.2 preparación y calibración de soluciones para determinación de carbonatos, de acuerdo a los siguientes pasos:

- ▶ Para la determinación de carbonatos totales debe pesar una cantidad de 0.5 g De muestra en una balanza analítica de 0.1 mg de precisión.
- ▶ Pasa a un matraz erlenmeyer de 250 cc, y atacar con 25 cc de ácido clorhídrico 0.4 N se lleva a temperatura próxima a la ebullición.
- ▶ Adicionar gotas de solución de fenolftaleina como indicador y titular con la solución de hidróxido de sodio 0.2 N hasta viraje a color rosado.
- ▶ Anota los cc Gastados de hidróxido para efectuar los cálculos.
- ▶ Emplea el valor negativo debido a que es una determinación indirecta o sea se resta al 100 %

$$-(\text{ml De OHNa gastado} * 2) + 100 = \% \text{ de CO}_3^{=} \text{ Totales.}$$

### 3.4 PREPARACIÓN Y CALIBRACIÓN DE SOLUCIONES PARA DETERMINACIÓN DE CARBONATOS

1. **Preparación de Hidróxido de sodio 0.2 N.-** Pesar 147.54 g de hidróxido de sodio reactivo grado p.a. añadir 18 litros de agua destilada medidos en un matraz aforado de 1 litro.
2. **Preparación de ácido clorhídrico 0.4 N.-** Mida en probeta de 0,7 litros de ácido clorhídrico p.a. de densidad 1.19 g/cc Vaciar a un bidón de 25 litros, medir luego 29 mililitros del mismo reactivo en probeta de 100 cc del mismo reactivo y vaciar al mismo bidón, luego completar el volumen a 22 litros con agua destilada enjuagando las probetas y medidos en un matraz aforado de 1 litro.
3. **Calibrado de solución de Hidróxido de sodio 0.2 N.-** Pesar 0.50424 gramos de reactivo ácido oxálico grado p.a. di hidratado (patrón primario), disolver el reactivo en un matraz

 	<b>MANUAL</b>  <b>DE ENSAYOS DE CONTROL DE CALIDAD</b>	Código: <b>OMJ-CCL.CC.001</b> Número de revisión: <b>02</b> Fecha de emisión: 24-03-2014 Página: <b>8 de 40</b>
--	--	--

erlenmeyer de 250 ml con 50 ml de agua destilada, añadir 4 gotas de indicador fenolftaleína, y titular con la solución preparada de hidróxido de sodio hasta viraje a color rosa.

4. Debe gastar necesariamente 40 ml de hidróxido de sodio para equilibrar la concentración del reactivo, en caso de ser menor los ml gastados añadir agua hasta llegar a 40 ml Gastados, en caso de ser mayor a 40 ml añadir una lenteja de hidróxido de sodio y volver a titular, esta operación se repite varias veces hasta llegar a la normalidad de 0.2 N que se relaciona con los 40 ml gastados de hidróxido de sodio.
  5. **Calibrado de la solución de ácido clorhídrico.-** Luego de equilibrar la concentración de hidróxido de sodio a 0.2 N esta se valora con la solución de ácido clorhídrico, para lo cual se toman 25 ml de ácido clorhídrico preparado, se añaden gotas de indicador fenolftaleína y se valora con la solución estandarizada de hidróxido de sodio 0.2 N, el volumen gastado debe ser necesariamente de 50 ml en caso de ser menor el volumen gastado añadir ácido clorhídrico diluido, hasta que el volumen gastado sea 50 ml en caso de ser mayor a 50 ml añadir agua hasta llegar a gastar un volumen de 50 ml.
- \* Todos los residuos sólidos y líquidos generados deben ser depositados en los lugares correspondientes a basureros.
  - ☞ Encienda el ventilador del laboratorio físico para extracción de gases dañinos a la salud.
  - ✓ Use guantes de goma, lentes de seguridad claros, máscara antigases.

### 3.5 DETERMINACIÓN DE LA HUMEDAD

- ▶ Tiene alcance para todas las muestras en general.
- ▶ Las volquetas o camiones de transporte externo de materias primas son sometidos a control para establecer el grado de humedad de las materias primas, en el estado que ingresa, esta muestra debe ser tomada luego de la descarga y no debe ser preparada si se trata de calizas y óxido férrico debe buscar partículas pequeñas.
- ▶ Las muestras tomadas deben almacenarse en recipientes limpios y secos y deben mantenerse cerrados hasta el momento de la prueba.
- ▶ Pese 100 gramos de muestra sin preparar haciendo uso de la balanza topo vierta en un recipiente seco y tarado previamente dicho peso anotar en la hoja de registro ORJ-CCL.CC.15 Determinación de la humedad de materias primas, anotar en el mismo registro el peso bruto de la muestra.

 	<b>MANUAL</b>  <b>DE ENSAYOS DE CONTROL DE CALIDAD</b>	Código: <b>OMJ-CCL.CC.001</b> Número de revisión: <b>02</b> Fecha de emisión: 24-03-2014 Página: <b>9 de 40</b>
--	--	--

- ▶ Lleve el recipiente más la muestra a la estufa y someta la misma a temperatura de 100°C durante 30 minutos.

Sacar la muestra y realizar una nueva pesada, la diferencia de peso nos indica el % de pérdidas de humedad en la muestra de acuerdo a la siguiente fórmula:

(Masa inicial de muestra + recipiente) - (masa final de muestra + recipiente) = **% de Humedad.**

- ▶ Se registra los datos en la hoja de registro ORJ-CCL.CC.015 Determinación de la Humedad de las materias primas.
  - ▶ Los datos del registro ORJ-CCL.CC.015 deben colocarse a disposición del jefe del CIF.
  - ▶ Instruye al auxiliar de laboratorio III para la toma de muestras.
  - ▶ Se verifica las condiciones de los equipos.
  - ▶ Se realiza el análisis de datos registrados.
- ✓ Use guantes de goma, lentes de seguridad, máscara antigases, y mantenga la solución dentro la campana de extracción de gases.

### 3.6 DETERMINACIÓN DE ÓXIDO DE CALCIO MÉTODO DEL PERMANGANATO

- ▶ Todas las soluciones deben estar preparadas de acuerdo al anexo 1Q preparaciones de reactivos e indicadores.
- ▶ Pesar 0.3 gramos de muestra en un vaso de 400 ml.
- ▶ Añadir 10 ml de ácido clorhídrico 1: 1 y 100 ml De agua destilada.
- ▶ Hervir y añadir 4 gotas de indicador azul de bromo timól, separar impurezas.
- ▶ Añadir NH3 hasta viraje a color azul claro.
- ▶ Añadir 10 ml de ácido oxálico y 15 ml De oxalato de amonio saturado con lo cual vuelve a virar la coloración volver a añadir NH3 hasta viraje de color.
- ▶ Hervir y filtrar al vacío en papel filtro de textura lenta N°4 recibiendo el filtrado en un kitasato.
- ▶ Lavar con agua destilada caliente. En el vaso original se preparan 200 ml de agua destilada y 30 ml de ácido sulfúrico 1:8.
- ▶ Calentar hasta la temperatura de ebullición, introducir a esta el papel más el precipitado de la muestra filtrada y titular con una solución de permanganato de potasio 0.18 N

 	<b>MANUAL</b>  <b>DE ENSAYOS DE CONTROL DE CALIDAD</b>	Código: <b>OMJ-CCL.CC.001</b> Número de revisión: <b>02</b> Fecha de emisión: 24-03-2014 Página: <b>10 de 40</b>
--	--	---

hasta viraje de coloración a rosa claro el volumen de permanganato gastado anotar para los cálculos posteriores.

▶ (ml De  $\text{KMnO}_4$  gastados \* Factor) /0,3 = % de CaO

Por diferencia debe calcular el MgO de la siguiente manera:

**$\text{CO}_3^- \text{ Tot.} = \text{CO}_3\text{Ca} + \text{CO}_3\text{Mg}$  entonces  $\text{CO}_3\text{Mg} = \text{CO}_3^- \text{ Tot.} - \text{CO}_3\text{Ca}$**

Efectuando cálculos estequiométricos se calcula el % de MgO.

- ▶ Usar este análisis cuando el equipo de fluorescencia de rayos X este fuera de servicio
- 🔗 Después de realizar su trabajo revise que su área se encuentre en completo orden y tiene la limpieza adecuada.
- 🔗 Uso de dosímetro.
- ✓ Use guantes de goma, lentes de seguridad, mascara antigases, y mantenga la solución dentro la campana de extracción de gases.

### **3.7 CALIBRACIÓN DE SOLUCIONES PARA DETERMINACIÓN DE ÓXIDO DE CALCIO MÉTODO DEL PERMANGANATO**

**Cloruro de Calcio.-** Pese 4.4 g de  $\text{CaCO}_3$  previamente desecado, disolver en 150 ml de agua añada 20 ml de HCl lleve a ebullición aforar a 1 L. con agua, esta solución contiene 0.002465 g de CaO el factor se obtiene sacando alícuotas de 50 ml de solución para titular con  $\text{KMnO}_4$ .

**Estandarización de EDTA.-** En un vaso de 400 ml Se toma 3 o 2 partes de alícuota de 50 cc con pipeta volumétrica aforada, se añade 150 ml de agua destilada mas 40 ml de NaOH al 5 % controlando el  $\text{P}^{\text{H}}$  de 13 agregue 4 gotas del indicador ácido calcón carboxílico que da un color rojo y con la titulación vira a color violeta, se registran los ml (44.515) gastados para obtener el factor correspondiente al CaO.

Para el MgO tome en un vaso de 400 ml una alícuota de 50 ml de la solución de EDTA añada 150 ml de agua destilada mas 40 ml de solución amoniacal agregue una pizca del indicador NET que da un color guindo y vira a un color azul marino se registra los ml gastados.

Si la solución de EDTA 0.05 M 1 ml es igual a 0.002804 g de CaO. y 0.002016 g de MgO.

**Estandarización de  $\text{KMnO}_4$  (0.18 N).-** Se pesa 300 mg de oxalato de sodio en un vaso de 400 ml Añada 200 ml de agua destilada mas 30 cc de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1:4 lleve a ebullición y titule con la solución de  $\text{MnO}_4\text{K}$  hasta que con la última gota vire a color rosa claro registrar los ml gastados que es 24.74 ml y calcule por coeficiente así  $0.1254/24.74 = 0.5006$ .

 	<b>MANUAL</b>  <b>DE ENSAYOS DE CONTROL DE CALIDAD</b>	Código: <b>OMJ-CCL.CC.001</b> Número de revisión: <b>02</b> Fecha de emisión: 24-03-2014 Página: <b>11 de 40</b>
--	--	---

1 ml de KMnO<sub>4</sub> es igual a 0.5006 de CaO.

Factores para el EDTA.

$$F = (0506/24.74)/(0.002804*44.515) = 99.22158345$$

$$F (\text{CaO}) = 2.7817$$

$$F (\text{MgO}) = 2.0003$$

Con la relación del número teórico y con los ml registrados en la titulación nos dan los factores requeridos para la solución de EDTA.

Peso de la muestra /cc Gastados \* 100 = Factor de calibración.

- ☞ Trabaje dentro la campana de extracción de gases cuando manipule soluciones ácidas o básicas como el carbonato de sodio.
- ☞ Deje su lugar de trabajo en orden y realice la limpieza una vez finalizado su turno.
- ✓ Use guantes de goma, lentes de seguridad, protector de oídos.

### 3.8 DETERMINACIÓN DE GASES DE COMBUSTION MÉTODO DE ABSORCIÓN QUÍMICA ORSAT

- ▶ La preparación de reactivos se realiza de acuerdo 4.2
- ▶ Efectúa el control de los gases de desprendimiento del horno, mediante una determinación Orsat que consiste en la absorción química de gases mediante soluciones específicas (hidróxido de potasio, Pirogalato de potasio), que tienen la propiedad de absorber el dióxido de carbono y el oxígeno respectivamente.
- ▶ Toma la muestra 2 veces por turno para cada horno intercalando entre ambos hornos.
- ▶ Emplea una sonda de acero al manganeso inerte a la acción del oxígeno a las temperaturas de la cámara de gases del horno.
- ▶ Usa recipientes de goma adecuados para la toma de muestras.
- ▶ Determina: Oxígeno libre y el bióxido de carbono de la siguiente manera:
- ▶ Realiza los lavados correspondientes en el equipo y materiales para su uso.
- ▶ Realiza una prueba previa comprobando los 21 % de oxígeno en el aire.
- ▶ Toma 100 mililitros de muestra en la bureta Orsat y desechar la muestra inicial.
- ▶ Toma otra muestra de 100 mililitros en la bureta Orsat.

 	<b>MANUAL</b>  <b>DE ENSAYOS DE CONTROL DE CALIDAD</b>	Código: <b>OMJ-CCL.CC.001</b> Número de revisión: <b>02</b> Fecha de emisión: 24-03-2014 Página: <b>12 de 40</b>
--	--	---

- ▶ Abrir la llave del recipiente que contiene la solución de hidróxido de potasio y mezclar esta solución con la muestra de gas, varias veces hasta constancia de volumen, cerrar la llave cuando el nivel de la solución se encuentre en la parte superior señalada, debe registrar el dato obtenido como porcentaje (%) de dióxido de carbono.
- ▶ Abrir luego la segunda llave de la solución de pirogalato de potasio que tiene la propiedad de absorber oxígeno, mezclar esta con la solución levantando el frasco nivelador, esta operación repetir varias veces hasta constancia de volumen desplazado, registrar el volumen desde el nivel anotado anteriormente para dióxido hasta el actual, este valor nos indica el porcentaje (%) de oxígeno en la muestra.
- ▶ Registra los datos conseguidos en las hojas de registro y dar parte de los mismos a la parte de producción para su respectivo seguimiento y control.

**Nota.-** El método enunciado también sirve para las determinaciones de aire falso en los ciclones.

- ★ Las soluciones de pirogalato de potasio consumen oxígeno del ambiente deben estar aisladas completamente con una capa de vaselina líquida.
- ✓ Use lentes de seguridad claros, guantes de cuero, casco, máscara antigases.

### 3.9 DETERMINACIÓN DE LAS PÉRDIDAS POR FUSIÓN

- ▶ La determinación de la pérdida por fuego o por fusión consiste en:
- ▶ Efectuar una pesada por separado de 1 gramo de muestra en crisol vacío, previamente calcinado, enfriado y tarado.
- ▶ Introducir a la mufla a la temperatura de  $950 \pm 50^{\circ}\text{C}$  durante 20 minutos..
- ▶ Efectuar el enfriado en el desecador.
- ▶ Pesar la muestra, levantando el crisol con una pinza para evitar errores.
- ▶ Realizar el cálculo por diferencia de peso.
- ▶ Registrar los datos obtenidos en las hojas de registro correspondientes.
- ▶ El cálculo se lo realiza de la siguiente manera:

**(Peso inicial de la muestra – peso final de la muestra)\*100= Perdida por fusión**

Donde:

 	<b>MANUAL</b>  <b>DE ENSAYOS DE CONTROL DE CALIDAD</b>	Código: <b>OMJ-CCL.CC.001</b> Número de revisión: <b>02</b> Fecha de emisión: 24-03-2014 Página: <b>13 de 40</b>
--	--	---

Peso inicial de la muestra= muestra no calcinada

Peso final de la muestra= muestra después de la calcinación

- ✓ Use lentes oscuros, casco, guantes de goma, cuando trabaje con la mufla.

### 3.10 DETERMINACIÓN DE LA CAL LIBRE MÉTODO DEL ETILENGLICOL

- ▶ Pesar 1 gramo de muestra, y añadir 30 ml de etilenglicol.
  - ▶ El ensayo se realiza siempre que existan muestras de clinker o cemento.
  - ▶ Llevar a temperatura media de 70°C a 75°C en hornilla durante ½ hora.
  - ▶ Filtrar en papel de textura rápida, lavando con 10 ml de etilenglicol.
  - ▶ Añadir gotas de indicador azul de bromo timol.
  - ▶ Titular con ácido clorhídrico 0,1 N hasta viraje de azul a amarillo.
  - ▶ Anotar el volumen de ácido clorhídrico gastado.
  - ▶ Realizar el cálculo multiplicando el volumen gastado de HCl por el factor.
  - ▶ Luego de realizar el análisis se deben anotar los datos obtenidos en las hojas de registro correspondientes a análisis químico de cemento y clinker.
  - ▶ Dar parte inmediatamente a las instancias superiores en caso de encontrar valores fuera de rango.
- ✳ Deje los residuos que genera en los contenedores según el tipo de residuo.
  - 👉 Deje su lugar de trabajo en orden y realice la limpieza una vez finalizado su turno.
  - ✓ Use guantes de goma, lentes de seguridad, protector de oídos.

### 3.11 CALIBRACIÓN DE ÁCIDO CLORHÍDRICO 0.1 N PARA DETERMINAR DE CAL LIBRE

- ▶ Pesar 2.0 gramos de carbonato de calcio anhidro en un crisol de porcelana.
- ▶ Llevar a horno mufla a temperatura entre 900 y 1000°C, luego de 10 min. Sacar la muestra enfriar y pesar, volver a repetir este procedimiento hasta constancia de peso.
- ▶ Enfriar la muestra e inmediatamente pesar una cantidad de 0.0100 g haciendo uso de la balanza analítica.
- ▶ Colocar a un matraz Erlenmeyer de 250 ml Y atacar con 20 ml de solución anhidra de etilenglicol.

- ▶ Colocar a un reflujo armado y llevar a una temperatura entre 70 y 75°C durante 30 min.
- ▶ Esperar a que se realice un escurrimiento, luego añadir 3 gotas de indicador azul de bromo Timol.
- ▶ Titular con la solución de HCl 0.1 N preparado hasta viraje de color azul a amarillo.

#### **Cálculos**

- ▶ La equivalencia de la solución de HCl 0.1 N expresada en gramos de CaO/ml de la solución de HCl, se calcula mediante la siguiente expresión.

$$F = m/V_1$$

- ▶ En la que:
- ▶ m = es la masa de la muestra de óxido de calcio en gramos.
- ▶  $V_1$  = es el volumen consumido de la solución de HCl ~ 0.1 N en ml
- ▶ Se debe evitar la hidratación del óxido de calcio obtenido o una posible carbonatación.
- ▶ Una vez que se realiza la prueba para la determinación de óxido de calcio libre el cálculo se realiza de acuerdo a la fórmula siguiente:

$$\text{CaO libre \% en masa} = 100 (V * F)/m$$

En la que:

V = es el volumen gastado en la titulación de la muestra.

F = Equivalente en CaO de la disolución de HCl ~ 0.1 N. en ml

m = masa de muestra de cemento en gramos.

- ✓ Use lentes claros, guantes de goma, máscara antigases, campana de extracción de gases.

### **3.12 DETERMINACIÓN DE RESIDUO INSOLUBLE EN CEMENTOS (NB 061)**

En este método, el residuo insoluble del cemento hidráulico es determinado a través de la digestión de una muestra de cemento en HCl, una posterior filtración y una nueva digestión con NaOH. El residuo resultante es calcinado y pesado.

Cuando se emplea este método en cementos mezclados, la muestra se considera totalmente descompuesta, cuando todo el clinker del cemento ha sido completamente disuelto.

#### **REACTIVOS**

 	<b>MANUAL</b>  <b>DE ENSAYOS DE CONTROL DE CALIDAD</b>	Código: <b>OMJ-CCL.CC.001</b> Número de revisión: <b>02</b> Fecha de emisión: 24-03-2014 Página: <b>15 de 40</b>
--	--	---

- ▶ NaOH ( 100g/litro)
- ▶ HCl (1:1)
- ▶ Agua destilada

### PROCEDIMIENTO

- ▶ Pesar 1.000 g +- 0.0001 g de muestra y colocar en un vaso de 400 ml
- ▶ Agregar 25 ml de agua destilada fría y dispersar con ayuda de una varilla de vidrio.
- ▶ Agregar 10 ml de HCl (1:1), agitar la muestra con movimientos circulares suaves.
- ▶ Diluir la muestra con agua hasta 10 ml y llevar a una estufa hasta temperatura cercana a la ebullición, manteniendo así por 20 min.
- ▶ Filtrar la solución en caliente a través de un papel filtro de textura media (#2), enjuagar repetidas veces el vaso, el papel y el residuo con agua caliente asegurándose de que no existan residuos en la varilla y el vaso original (el filtrado se guarda para la determinación de SO<sub>3</sub> si se requiere.
- ▶ Luego colocar el filtro que contiene el residuo nuevamente en el vaso de 400 ml y con la ayuda de una varilla triturar el papel filtro.
- ▶ Adicionar 10 ml de solución de NaOH de 100g/litro (10 %) y completar hasta 100 con agua caliente y llevar a una estufa por 20 min. Hasta temperatura próxima a la ebullición (durante la digestión, es conveniente agitar la mezcla de vez en cuando y macerar el papel filtro).
- ▶ Adicionar unas gotas (3 ó 4) del indicador rojo de metilo.
- ▶ Acidificar la solución agregando gota a gota de HCl (1:1) hasta cambio de color (amarillo a rojo), agregar unas 5 gotas en exceso de HCl (1:1).
- ▶ Filtrar en caliente a través de un papel filtro de textura media (#2) y lavar con abundante agua caliente repetidas veces hasta obtener un residuo sin color.
- ▶ Pesar un crisol de platino o porcelana vacío y registrarlo (Peso crisol).
- ▶ Transferir el residuo y papel filtro al crisol de porcelana, doblar el filtro y secar en una estufa hasta eliminar la humedad.

 	<b>MANUAL</b>  <b>DE ENSAYOS DE CONTROL DE CALIDAD</b>	Código: <b>OMJ-CCL.CC.001</b> Número de revisión: <b>02</b> Fecha de emisión: 24-03-2014 Página: <b>16 de 40</b>
--	--	---

- ▶ Introducir en la mufla y quemar el papel filtro. Finalmente calcinar el residuo durante 30 min. A 950 °C ( en mufla cerrada). Sacar de la mufla, enfriar en un desecador hasta temperatura ambiente y pesar las cenizas (Peso final).
- ▶ Calcular el % de R.I. con la siguiente fórmula.  

$$\% \text{ de RI} = [(muestra + crisol - peso \text{ del crisol}) / (peso \text{ inicial de la muestra})] * 100$$
- ▶ Registrar los datos obtenidos en ORJ-CCL.CC.078 Registro único de ensayos químicos.
- ▶ Dar parte a las instancias superiores verbalmente lo antes posible en caso de tener valores fuera de rango.
  - ✦ Deje los residuos que genera en los contenedores según el tipo de residuo.
  - 👉 Deje su lugar de trabajo en orden y realice la limpieza una vez finalizado su turno.
  - ✓ Use guantes de goma, lentes de seguridad, protector de oídos.

### 3.13 DETERMINACIÓN DE CLORUROS POR VÍA HÚMEDA

- ▶ Verifica si los materiales para los análisis cumplen los requisitos de limpieza y enjuague con agua destilada, y los equipos y soluciones estén calibrados.
- ▶ Pesa en una balanza analítica entre 10 g a 11 g de muestra y pasa a un matraz aforado de 100 ml.
- ▶ Añadir agua destilada y aforar el matraz hasta 100 ml.
- ▶ Pipetear 30 ml de la solución en un matraz erlenmeyer de 250 ml y diluir con agua destilada hasta aproximadamente 100 ml.
- ▶ Agregar 5 a 6 gotas de indicador (disolución de  $K_2CrO_4$ ).
- ▶ Valorar con la disolución de nitrato de plata  $AgNO_3$  hasta la aparición de un precipitado rojo.
- ▶ Calcular el porcentaje de iones cloruro según la ecuación.

$$\% \text{ Cl}^- = (V1 \times N \times F \times Eq \times V_o \times 100) / (1000 \times V \times a)$$

Siendo:

V1 = ml consumidos en la valoración.

N = 0.01

 	<b>MANUAL</b>  <b>DE ENSAYOS DE CONTROL DE CALIDAD</b>	Código: <b>OMJ-CCL.CC.001</b> Número de revisión: <b>02</b> Fecha de emisión: 24-03-2014 Página: <b>17 de 40</b>
--	--	---

- F = Factor de la disolución valorante  
Vo = Volumen al que se diluyó la muestra (100 ml)  
V = Volumen utilizado para la valoración (30 ml)  
Eq. = Peso equivalente de Cl<sup>-</sup> = PM = 35.5  
a = Peso de la muestra en gramos

- ▶ Registrar los datos en ORJ-CCL.CC.078 Registro Único de Análisis Químicos.
- ★ Vierta los líquidos de desechos ácidos al desagüe que va al humedal para su tratamiento.
- ★ Deje los residuos que genera en los contenedores según el tipo de residuo.
- 👁 Deje su lugar de trabajo en orden y realice la limpieza una vez finalizado su turno.
- ✓ Use guantes de goma, lentes de seguridad, protector de oídos.

### 3.14 ANÁLISIS QUÍMICO COMPLETO MÉTODO VÍA HÚMEDA

Se considera análisis completo a las determinaciones vía húmeda o instrumentales de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, SO<sub>3</sub>, Partiendo de una sola muestra pesada para la determinación.

- ▶ Verifica si los materiales para los análisis cumplen los requisitos de limpieza y enjuague con agua destilada, y los equipos y soluciones estén calibrados.
- ▶ La frecuencia de análisis se establece de acuerdo al funcionamiento de equipos en planta, y por lo general se deben realizar 2 análisis de cualquier muestra por cada turno.
- ▶ Pesar por duplicado 1 g de muestra y colocar en un crisol de platino.
- ▶ Calcinar la muestra empleando 0,25 gramos de fundente en caso de analizar arcillas y toba y 0,15 g de fundente para las siguientes muestras: calizas, hierros, harinas crudas y yeso, las muestras de clinker y cementos no necesitan ser calcinadas debe pesar directamente en un vaso de 400 ml.
- ▶ Las muestras que se funden deben ser descartadas en un vaso de 400 ml.
- ▶ Añadir 10 ml De ácido clorhídrico diluido 1:1, únicamente para el caso de arcillas se debe añadir la misma cantidad pero de ácido concentrado.
- ▶ Añadir aproximadamente 2 gramos de cloruro de amonio y mezclar bien.
- ▶ Llevar a la plancha para acelerar el ataque.



# MANUAL DE ENSAYOS DE CONTROL DE CALIDAD

Código: **OMJ-CCL.CC.001**

Número de revisión: **02**

Fecha de emisión: 24-03-2014

Página: **18 de 40**

- ▶ Tostar la muestra en la plancha directa cuando esta ya este seca.
- ▶ Añadir agua destilada caliente aproximadamente 100 ml.
- ▶ Retomar con otros 10 ml De ácido clorhídrico diluido 1:1.
- ▶ Calentar la muestra retomada hasta cerca la ebullición.
- ▶ Filtrar en caliente ambos vasos empleando papel de textura rápida, lavar con abundante agua caliente hasta total eliminación de cloruros.
- ▶ Recibir los filtrados en vaso de 400 ml.
- ▶ Pasar la muestra más el filtro a un crisol previamente tarado.
- ▶ Calcinar en la mufla a  $950^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$  durante 20 min. Enfriar en desecador de vidrio, y pesar, el valor que se encuentra por diferencia permite la determinación de sílice, para el caso de análisis de arcilla se debe proseguir el análisis: Añadir a la muestra contenida en crisol de platino 2 gotas de ácido sulfúrico y  $\pm 10$  ml de ácido fluorhídrico, llevar a sequedad en plancha, volver a atacar por segunda vez de la misma manara llevar a sequedad total, llevar a la mufla a  $950^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$  por 10 min. Enfriar y pesar, restar el peso del crisol para obtener el % de residuo insoluble, este residuo restarle a la sílice total obtenida para tener el valor requerido de sílice libre.
- ▶ Los 2 vasos de 400 ml donde se recibieron los filtrados deben llevar a la plancha.
- ▶ Llevar a temperatura de ebullición, añadir gotas de ácido nítrico y precipitar con amoniaco, empleando un gotero, llevar a ebullición hasta eliminar gases amoniacaes.
- ▶ Volver a filtrar empleando papel filtro de textura rápida.
- ▶ Recibir los filtrados 1 en un matraz aforado de 500 ml, y otro en un vaso de precipitados de 450 ml.
- ▶ La determinación de óxido de hierro se realiza vía XRF, para lo cual se tiene calibrado en el equipo y se tiene un kilogramo de patrón para garantizar el resultado.
- ▶ Los dos precipitados llevar a un crisol de previamente tarado y calcina en la mufla a  $950^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$  durante 15 min. Debe sacar la muestra de la mufla y enfriar en desecador de vidrio, pesar en balanza analítica, a este valor se le resta la tara del crisol y él % de hierro que se realiza vía XRF y se determina él % de sesquióxidos.
- ▶ Del filtrado recibido en matraz aforado de 500 ml Enfriar y aforar hasta la marca grabada, agitar vigorosamente, debe tomar 1 alícuota de 50 ml con pipeta aforada y colocar en matraz Erlenmeyer de 250 ml debe añadir solución de hidróxido de sodio hasta llevar el  $\text{p}^{\text{H}}$  a un valor de 12,5 debe añadir una pizca de indicador calcón y titular con solución calibrada

 	<b>MANUAL</b>  <b>DE ENSAYOS DE CONTROL DE CALIDAD</b>	Código: <b>OMJ-CCL.CC.001</b> Número de revisión: <b>02</b> Fecha de emisión: 24-03-2014 Página: <b>19 de 40</b>
--	--	---

de EDTA, anotar el valor de EDTA gastado multiplicar por el factor para determinar el % óxido de calcio.

- ▶ Del mismo matraz aforado sacar con pipeta aforada otra alícuota de 50 ml, llevar a matraz erlenmeyer de 250 ml Añadir 35 ml De solución amoniacal hasta llevar el p<sup>H</sup> 12,5 y una pizca de indicador negro de erio cromo T y titular con la misma solución de EDTA. Anotar los ml gastados restar los ml Gastados en la determinación de oxido de calcio y multiplicar por el factor para determinar él % de óxido de magnesio.
- ▶ El filtrado recibido en vaso de 450 ml Llevar a la plancha, acidificar con 5 ml De ácido clorhídrico 1:1 y precipitar con 20 ml De solución de cloruro de bario, debe hervir hasta que los precipitados bajen al fondo del vaso y filtrar empleando papel filtro de textura media, lavar con abundante agua caliente y llevar a un crisol previamente tarado, debe llevar a la mufla a 950°C ± 50°C durante 10 min. sacar de la mufla, enfriar en desecador de vidrio y pesar para determinar el % de SO<sub>3</sub>.
- ▶ Debe registrar los datos en ORJ-CCL.CC.078 Registro único de Análisis Químicos
- ★ Vierta los líquidos de desechos ácidos al desagüe que va al humedal para su tratamiento.
- ★ Deje los residuos que genera en los recipientes asignados como basureros.
- 👉 Deje su lugar de trabajo en orden y realice la limpieza una vez finalizado su turno.
- ✓ Use guantes de goma, lentes de seguridad, protector de oídos.

### 3.15 ANÁLISIS QUÍMICO INSTRUMENTAL METODO FLUORECENCIA DE RAYOS X

El equipo debe estar adecuadamente calibrado con los porcentajes de error que se explica en el método de calibración TXMS-09A.V1 para cemento y clinker en TXMS-08B.V1 para harinas y calizas y en TXMS-08D.V2 para yeso, toba y óxido de hierro.

Los pasos que se mencionan a continuación fueron comprobados en el proceso y funcionan para cumplir todos los requisitos de funcionamiento de hornos de combustión para producción de clinker, el control de las materias primas y el control de la calidad del producto terminado, e incluye cementos de otras regionales que estén enmarcados en los rangos de trabajo de las calibraciones del equipo.

 	<b>MANUAL</b>  <b>DE ENSAYOS DE CONTROL DE CALIDAD</b>	Código: <b>OMJ-CCL.CC.001</b> Número de revisión: <b>02</b> Fecha de emisión: 24-03-2014 Página: <b>20 de 40</b>
--	--	---

- Las muestras de polvos crudos de molienda, alimentación al horno y cemento no necesitan de preparación previa.
  - Las otras muestras como ser: calizas, arcillas, tobas dacíticas, yeso y clinker deben ser preparadas de acuerdo al método preparación y toma de muestras en general.
  - Las muestras entregadas a los auxiliares de laboratorio III deben ser registradas con firmas de ambas partes en el registro ORJ-CCL.CC.066 Entrega de materias primas, materiales en proceso y productos terminados para análisis.
  - Todas las muestras excluyendo el mineral de hierro deben seguir los pasos mencionados a continuación.
  - Pesar 15.5 gr. de muestra empleando una balanza analítica para tal efecto, y mezclar con 4 tabletas de cera inerte.
  - Someter a molienda con un tiempo de permanencia de 1 min. Con 20 g las siguientes muestras: polvos crudos de molino y alimentación al horno, clinker y cemento.
  - Las muestras de calizas, tobas dacíticas y yeso someter a molienda por espacio de 30 segundos.
  - Vaciar todo el contenido del molino en los moldes preparados que deben cumplir normas de limpieza para prevenir cualquier contaminación.
  - Someter a una presión de 7000 Psi o 16 Tonf.
  - Sacar con mucho cuidado haciendo uso de la misma prensa para tal efecto, tratar de no tener en contacto con las manos ni otro material contaminante.
  - Las pastillas obtenidas deben ser consistentes y no fragmentarse fácilmente, se corre el riesgo de obstruir el lente del rayo cuando se pone en contacto con la muestra.
  - Colocar estas en el recipiente de aluminio adecuado para colocar en la bandeja del equipo Twin X.
  - Tapar la bandeja del equipo y seleccionar el modo de acuerdo a calibración en que va operar la lectura de las muestras, seleccionar por tipo de muestra.
- Nota.-** Cuando se realiza la determinación en mineral de oxido férrico no se toma en cuenta el método de la elaboración de pastillas, se realiza haciendo uso de otro molde adecuado para leer usando film, de la siguiente manera:
- Preparar el molde colocando el film adecuadamente sin que tenga ningún tipo de fisuras ni presente deformaciones en la superficie que estará al contacto con el rayo.

 	<b>MANUAL</b>  <b>DE ENSAYOS DE CONTROL DE CALIDAD</b>	Código: <b>OMJ-CCL.CC.001</b> Número de revisión: <b>02</b> Fecha de emisión: 24-03-2014 Página: <b>21 de 40</b>
--	--	---

- Pesar 15.5 gramos de muestra de mineral de hierro finamente molido, vaciar cuidadosamente al molde preparado.
- Compactar golpeando suavemente usando la base de plástico preparada para que no sufra deformaciones ni el film tampoco el molde.
- Colocar el molde en la bandeja del equipo Twin X y realizar la lectura, seleccionando previamente el patrón calibrado para este mineral, todos estos datos se registran en ORJ-CCL.CC.078 Registro único de ensayos químicos.
- ✓ Use guantes de goma, lentes de seguridad, protector de oídos y dosímetros.

### **3.16 ANÁLISIS QUÍMICO INSTRUMENTAL MÉTODO FLUORESCENCIA Y DIFRACCIÓN DE RAYOS X (ARL9900)**

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.

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 SmartTM de franjas de Moiré 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 goniómetro garantiza la realización de análisis rápidos, flexibles y fiables.

#### **Principio de funcionamiento.**

La muestra que se desee medir se carga en el espectrómetro y es excitada por el haz de rayos X proveniente del tubo de rayos X. Un fotón de rayos X entrante colisiona con un electrón, que queda liberado y abandona el átomo. Esto deja un vacío.

 	<b>MANUAL</b>  <b>DE ENSAYOS DE CONTROL DE CALIDAD</b>	Código: <b>OMJ-CCL.CC.001</b> Número de revisión: <b>02</b> Fecha de emisión: 24-03-2014 Página: <b>22 de 40</b>
--	--	---

Este vacío es ocupado por un electrón de una órbita de energía superior. El electrón libera energía (fluoresce) cuando cae en forma de fotón de rayos X.

El espectro del tubo se compone de las longitudes de onda características de los elementos del ánodo y del continuo. La radiación emitida desde la muestra está compuesta por el espectro del tubo y las longitudes de ondas características de los elementos presentes en la muestra. El haz reflejado es guiado sobre un sistema dispersivo denominado, en nuestro caso, goniómetro. Este goniómetro produce espectros de líneas que están en relación con los elementos incluidos en la muestra medida.

El sistema de XRD recoge en su detector el rayo X difractado de una longitud de onda específica emitido por el tubo de rayos X. El haz incidente es difractado por los varios planos cristalográficos de los cristallitos presentes en la muestra.

Todos los espectrómetros de XRF y XRD miden intensidades. Las concentraciones se obtienen sólo una vez que el instrumento se ha calibrado. Hay que destacar que los cuantómetros de XRF son comparadores muy precisos, pero la precisión del análisis final depende enteramente de la calidad de las muestras estándar utilizadas para la calibración. La relación intensidad concentración es generalmente lineal, pero en algunos casos la curva puede ser de segundo grado.

$$C(\%) = a_0 + a_1 * I \text{ Primer grado}$$

$$C(\%) = a_0 + a_1 * I + a_2 * I^2 \text{ Segundo grado}$$

Donde:

I = es la intensidad medida por el espectrómetro de XRF

a<sub>0</sub>, a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub> = son las constantes calculadas durante la calibración

C = es la concentración en %

En la práctica, la intensidad de un elemento no está sólo en función de la concentración del elemento analizado, sino también puede estar influida por las interferencias tales como la superposición de líneas, la absorción o la ampliación debidas a los constituyentes de la matriz.

### 3.16.1 Seguridad

 	<b>MANUAL</b>  <b>DE ENSAYOS DE CONTROL DE CALIDAD</b>	Código: <b>OMJ-CCL.CC.001</b> Número de revisión: <b>02</b> Fecha de emisión: 24-03-2014 Página: <b>23 de 40</b>
--	--	---

El instrumento XRF posee componentes que pueden ser peligrosos a su manipulación cuando se deba abrir el gabinete o el tanque. Si uno de los signos representados a continuación se encuentra sobre un soporte (tapa de la cámara, panel, etc.), significa que se está accediendo a una zona potencialmente peligrosa.



**Riesgo de electrocución**

Apague la alimentación antes de retirar este panel o esta pieza.



**Veneno**

Evite cualquier contacto con estos componentes y con sus soportes (por ejemplo, ventana de berilio o cristal de ftalato ácido de talio). Utilice guantes al manipular estos componentes.



**Rayos X**

Este icono indica un panel o una pieza de protección contra rayos X. Apague la fuente de alimentación del tubo de rayos X antes de retirar este panel o esta pieza.

**3.16.2 Encendido y apagado del tubo de rayos X**

El tubo de rayos X es la parte más delicada e importante del equipo, es por esto que toda persona que trabaja con el ARL-9900 debe saber los pasos a seguir para apagar y encender el tubo.

Este tubo se debe a pagar en las siguientes situaciones.

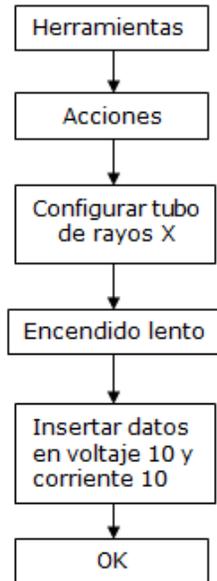
- Corte de energía eléctrica
- Problemas con suministración de energía eléctrica.
- Cuando es necesario perder vacío.

**Pasos a seguir para Encender el tubo**



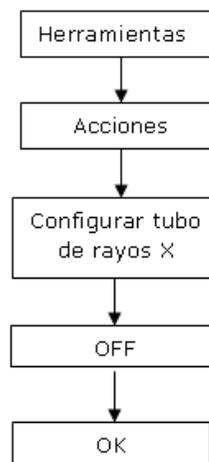
# MANUAL DE ENSAYOS DE CONTROL DE CALIDAD

Código: **OMJ-CCL.CC.001**  
Número de revisión: **02**  
Fecha de emisión: 24-03-2014  
Página: **24 de 40**



Después de prendido el tubo cada 10 minutos subir las medidas de corriente y tensión de 10 en 10 hasta llegar a 50 en ambos valores.

## Pasos a seguir para apagar el tubo



 	<b>MANUAL</b>  <b>DE ENSAYOS DE CONTROL DE CALIDAD</b>	Código: <b>OMJ-CCL.CC.001</b> Número de revisión: <b>02</b> Fecha de emisión: 24-03-2014 Página: <b>25 de 40</b>
--	--	---

### 3.16.4 Equipos y Materiales necesarios

- ▶ Espectrómetro de fluorescencia y difracción de rayos X: "ARL-9900" Cuenta con tanque del espectrómetro, universal Goniometer, cambiador de muestras, sistema de transporte de muestras, bomba molecular, bomba rotatorio, tubo de rayos X, cristales, colimadores, canal del difractor metro, plataforma de muestra y regulación de gas.
- ▶ Balanza analítica de precisión.
- ▶ Cilindro de Ar-CH<sub>4</sub> (P-10). Este gas tiene una composición de 90 % de argón y 10 % de metano, utilizado para la interacción con los fotones de rayos X, para producir un gran número de iones gaseosos positivos y de electrones. El cilindro de gas tiene dos manómetros reguladores de presión, para el control del flujo interno y externo.
- ▶ Regulador de Voltaje. El ARL-9900 debe contar un con UPS para la regulación de voltaje en caso de problemas con el suministro de energía eléctrica.
- ▶ Campana extractora de polvos. Realiza la función de extraer las partículas de polvo que se generan al preparar las pastillas.
- ▶ Molino Herzog, con recipientes de molienda para cada material, que son utilizados para pulverizar las distintas muestras.
- ▶ Prensa automática Herzog, con la capacidad de obtener pastillas con una presión de 200 KN durante 40 segundos.
- ▶ Acondicionador de aire. El equipo de fluorescencia de rayos X para un buen funcionamiento tiene que estar en un cuarto con una temperatura de 21 +/- 3 grados centígrados.
- ▶ Refrigeración interna. Para la refrigeración del ánodo del tubo de rayos X se utiliza agua des ionizada.
- ▶ Equipo de computación. Para el intercambio de información con el espectrómetro.
- ▶ Anillas de prensado. Estas deben ser de acero inoxidable.
- ▶ Porta muestras. Se cuenta con 12 casets para colocar la muestra y posterior lectura.
- ▶ Aspiradora. Para realizar la limpieza de las pastillas, molino y prensa.
- ▶ Brocha, pincel y material de limpieza. Utilizado para la eliminación de de residuos adheridos en el interior del molino y cuerpos molidores.

 	<b>MANUAL</b>  <b>DE ENSAYOS DE CONTROL DE CALIDAD</b>	Código: <b>OMJ-CCL.CC.001</b> Número de revisión: <b>02</b> Fecha de emisión: 24-03-2014 Página: <b>26 de 40</b>
--	--	---

### 3.16.5 Reactivos

- ▶ Material aglutinante. El aglutinante es pastillas de cera con alto contenido de pureza

### 3.16.6 Preparación de muestras prensadas

Es un método directo de prensado del polvo, para así formar pastillas una densidad constante.

- ▶ Pesar 15 gr de muestra, la muestra puede ser calizas, harina cruda, harina alimentación al horno, harina ciclón 4, clinker, yeso, toba, hierro y cemento.
- ▶ Se debe colocar la muestra al cuerpo molidor adecuado y moler por 90 segundos.
- ▶ Se adiciona 5 pastillas de cera y se vuelve a moler ahora solo por 10 segundos.
- ▶ En la prensa colocar la argolla para la pastilla.
- ▶ Pesar 8 gr de la muestra molida y colocar en la prensa.
- ▶ Comprimir la muestra a 200 KN por 40 segundos.
- ▶ Retirar la pastilla de la prensa y realizar la limpieza con la aspiradora hasta que no quede ninguna partícula suelta.
- ▶ Colocar la pastilla en un porta muestras, enganchar de manera correcta el cassette e introducir la muestra a la bandeja del equipo.

### 3.16.7 Lectura en el ARL-9900

En el computador está instalado el software OXSAS que conecta al usuario con el equipo.

- ▶ Del escritorio de la computadora abrir el software OXSAS.
- ▶ Del menú principal (OXSAS) seleccionar lotes.
- ▶ Al abrir lotes se debe buscar "análisis rutinarios" y seleccionar esta opción.
- ▶ Seleccionar una fila, de está seleccionar método a utilizar posición de la muestra y colocar un ID.
- ▶ Por último seleccionar "Ejecutar análisis" y comienza la lectura.

 	<b>MANUAL</b>  <b>DE ENSAYOS DE CONTROL DE CALIDAD</b>	Código: <b>OMJ-CCL.CC.001</b> Número de revisión: <b>02</b> Fecha de emisión: 24-03-2014 Página: <b>27 de 40</b>
--	--	---

### 3.17 DETERMINACIÓN DEL RETENIDO EN MALLAS 70 Y 170

- ▶ Este ensayo tiene alcance para las harinas crudas de los molinos y las harinas crudas de entrada a los hornos.
- ▶ Debe realizar el ensayo cada 3 horas mientras funcione el horno y el molino crudo.
- ▶ Recoge las muestras de la planta en frascos codificados con tapa no es necesario preparar.
- ▶ Debe pesar 1 gramo (peso inicial) de muestra haciendo uso de la balanza analítica.
- ▶ Debe pasar al tamiz.
- ▶ Debe someter a presión de agua. Durante 1 min.
- ▶ Debe realizar un enjuague con agua destilada usando una pizeta.
- ▶ Debe retirar y secar sobre la estufa.
- ▶ Debe efectuar la pesada final (peso final) y realizar los cálculos como se indica a continuación:

$$(\text{Peso final} * 100) / \text{peso inicial} = \% \text{ retenido en malla}$$

- ▶ Debe registrar los resultados en ORJ-CCL.CC018 Control de Polvo Crudo de Molienda.
- ▶ Debe dar parte inmediato al jefe de control de calidad o al jefe de planta de alguna variación fuera de rango.
- ✓ Use en planta casco, botas de seguridad, guantes de cuero, buco nasal, lentes de seguridad, protectores de oídos.
- ☞ De manera permanente ponga las cosas que usa en su lugar conserve un orden, realice la limpieza del área con frecuencia de cada turno.

### 3.18 DETERMINACIÓN DEL PESO ESPECÍFICO DEL CLINKER

- ▶ Tomar una muestra del clinker producido cada hora y mientras los hornos estén funcionando.
- ▶ Tamizar esta muestra sobre 2 tamices de abertura conocida y aprobada por normas (3/8" y 5/16"), la muestra que se retiene sobre la malla del medio entre la malla 3/8" y el fondo o sea la malla 5/16" debe ser llenado en un recipiente de volumen conocido de 1 litro exactamente.

 	<b>MANUAL</b>  <b>DE ENSAYOS DE CONTROL DE CALIDAD</b>	Código: <b>OMJ-CCL.CC.001</b> Número de revisión: <b>02</b> Fecha de emisión: 24-03-2014 Página: <b>28 de 40</b>
--	--	---

- ▶ Comprueba si la muestra es representativa y sin ningún tipo de contaminación con la granulometría adecuada.
- ▶ Transporta al laboratorio teniendo mucho cuidado de posibles contaminaciones.
- ▶ Tiene una balanza topo calibrada para realizar la pesada.
- ▶ Tiene registrado el peso del recipiente de volumen de 1 litro
- ▶ Efectúa la pesada del recipiente mas la muestra.
- ▶ Realiza el cálculo restando al total del peso la del recipiente.
- ▶ Registra el dato en las hojas de registro ORJ-CCL.CC.025 Peso específico del clinker.
- ▶ Registra también en las hojas de registro ORJ-PRD.CL.001 Formulario de operadores central horno y ORJ-PRD.CL.005 Formulario de operadores del horno FLS, ORJ-CCL.CC.059 Cemento IP-30 envase pruebas físicas y ORJ-CCL.CC.063 Cemento IP-40 envase pruebas físicas.
- ▶ Da parte al jefe de control de calidad en caso de tener datos fuera de rango inmediatamente o en caso de ausencia al jefe de planta.
- ▶ Registra en control de depósitos de clinker ORJ-CCL.CC.028 identificar el lugar donde se deposita el clinker producido.
- ▶ Prepara una muestra común día de acuerdo a lo señalado en la parte de materias primas.
- ▶ Entrega la muestra preparada y codificada con fecha de producción y en envase bien aislado a los auxiliares de laboratorio II, para el respectivo análisis.
- ☞ Use casco, botines punta de acero, lentes de seguridad claros, buco nasal, protectores para oídos.
- ☞ Coloque los residuos generados en el contenedor para luego reciclar a los depósitos de clinker.

### 3.19 DETERMINACIÓN DE LA CONSISTENCIA NORMAL

- ▶ Cumplir estrictamente todos los pasos de la norma boliviana NB 062, variando únicamente la cantidad de cemento.
- ▶ Para el control en la molienda de cemento la prueba la realizan los auxiliares de laboratorio III cada hora indiferente del tipo de cemento.
- ▶ Para el control de la muestra común la debe realizar el auxiliar de laboratorio I cada día y por separado de los cementos IP-30 y IP-40.

 	<b>MANUAL</b>  <b>DE ENSAYOS DE CONTROL DE CALIDAD</b>	Código: <b>OMJ-CCL.CC.001</b> Número de revisión: <b>02</b> Fecha de emisión: 24-03-2014 Página: <b>29 de 40</b>
--	--	---

- ▶ Anota los datos de cantidad de agua necesaria para adquirir una consistencia normal en los registros de control de fraguado ORJ-CCL.CC.064 y ORJ.CCL.CC.065.
- ✦ Verifica que no se deja encendidas las luces en horas del día.
- ☞ Realiza la limpieza del área luego de cada ensayo y ponga en orden el equipo después de usar. Usa guantes de goma, lentes de seguridad claros.

### 3.20 DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE FRAGUADO

- ▶ Cumplir estrictamente todos los pasos de la norma boliviana NB 063.
- ▶ Los auxiliares de laboratorio III realizan la prueba cada hora mientras esté en funcionamiento el molino de cemento del tipo de cemento que se está produciendo, solo realizan el control del fraguado inicial y se registra en ORJ-CCL.CC.064 Control de fraguado cemento IP-30 y ORJ-CCL.CC.065 Control de fraguado cemento IP-40.
- ▶ Los auxiliares de laboratorio I realizan la prueba de la muestra común de 24 horas, la prueba se realiza por separado de los cementos IP-30 y IP-40, además determinan los tiempos de fraguado inicial y final.
- ☞ Realice la limpieza del área una vez que concluyo su turno de trabajo y ponga las cosas en orden.
- ☞ Use guantes de goma, lentes de seguridad claros.

### 3.21 DETERMINACIÓN DE LA SUPERFICIES ESPECÍFICA BLAINE

- ▶ Realizan la prueba de superficie especifica Blaine de acuerdo a la norma boliviana NB 472 Cemento: Determinación de la superficie especifica por el permeabilimetro de las muestras comunes día de cemento y se registra en ORJ-CCL.CC.057 Cemento IP-30 Molino pruebas físicas, ORJ-CCL.CC.061 Cemento IP-40 Molino pruebas físicas.
- ▶ Realizan la determinación de la densidad del cemento con frecuencia mensual con preferencia el primer lunes de cada mes.
- ▶ Realiza la calibración del aparato Blaine cada seis meses empleando un cemento patrón 114 q o 46h.

 	<b>MANUAL</b>  <b>DE ENSAYOS DE CONTROL DE CALIDAD</b>	Código: <b>OMJ-CCL.CC.001</b> Número de revisión: <b>02</b> Fecha de emisión: 24-03-2014 Página: <b>30 de 40</b>
--	--	---

- ☞ Realice la limpieza del área una vez que concluyo su turno de trabajo y ponga las cosas en orden.
- ☞ Use guantes de goma, lentes de seguridad claros.

### 3.22 DETERMINACIÓN DEL RETENIDO EN MALLA 325

- ▶ Realizan el ensayo de sacar el factor de las mallas con frecuencia semanal y el retenido del molino cada tres horas cuando éste esté funcionando.
- ▶ Dispone del siguiente material y equipos de acuerdo a la norma ASTM.
- ▶ Dispositivo para la presión de agua provista de embolo, atomizador, tobera y manómetro en Psi.
- ▶ Tamiz con malla 325 calibrado, teniendo como base un cemento patrón 114 Q o 46h.
- ▶ Balanza analítica.
- ▶ Pesa 2.00 gramos de muestra en la balanza analítica.
- ▶ Coloca la muestra pesada dentro del tamiz de la malla 325.
- ▶ Coloca el dispositivo para que el chorro de agua alcance una presión de 10 Psi.
- ▶ Pone en contacto el tamiz conteniendo la muestra con el chorro de agua a la presión indicada, agitando constantemente durante 1 minuto.
- ▶ Retira luego el tamiz y lavar las paredes con un chorro de agua destilada mediante una pizeta.
- ▶ Seca la muestra sobre una plancha a temperatura regular.
- ▶ Pesa la muestra retenida y calcular él % de retenido empleando el factor de corrección de la malla determinado al calibrar.
- ☞ Todo el residuo sólido que se generen deposite dentro de los basureros.  
Use guantes de goma, lentes claros.

### 3.23 DETERMINACIÓN DE LA PRUEBA DE EBULLICIÓN

- ▶ Preparar una pasta de cemento empleando la misma cantidad de agua que la del control del fraguado.
- ▶ El ensayo debe realizarse cada día mientras funcione el molino de cemento y con muestra común de 24 horas.

 	<b>MANUAL</b>  <b>DE ENSAYOS DE CONTROL DE CALIDAD</b>	Código: <b>OMJ-CCL.CC.001</b> Número de revisión: <b>02</b> Fecha de emisión: 24-03-2014 Página: <b>31 de 40</b>
--	--	---

- ▶ Dejar fraguar 24 horas en condiciones normalizadas de la cámara húmeda.
- ▶ Sumergir la pasta en una olla de presión que contenga agua.
- ▶ Hervir el agua durante 3 horas.
- ▶ Sacar la pasta y comprobar su resistencia.
- ▶ Si la muestra mantiene su dureza y rigidez inicial la prueba se considera positiva.
- ▶ Si la muestra presenta poca resistencia o se deshace fácilmente, la prueba se considera negativa, y debe seguir las acciones correctivas inmediatas.
- ▶ Dar parte al jefe de control de calidad o al jefe de planta.
- ☞ Use guantes de cuero, guantes de goma, pinzas para sujetar.

### 3.24 DETERMINACIÓN DE LA EXPANSIÓN

- ▶ Realizan las pruebas de acuerdo a la norma boliviana NB 643 ensayo para determinar la estabilidad de volumen por el método Le Chatelier y la norma boliviana NB 471 Ensayo en autoclave para determinar la estabilidad de volumen.
- ▶ La frecuencia para la prueba de expansión método Le Chatelier es de muestras comunes de 24 horas.
- ▶ La frecuencia para las pruebas de autoclave es cada semana una muestra del común del día martes y miércoles IP-30 y jueves y viernes IP-40

### 3.25 ENSAYO EN AUTOCLAVE PARA DETERMINAR LA ESTABILIDAD EN VOLUMEN

- ▶ La preparación de la pasta se efectúa según lo descrito en la norma NB 062 Cemento: Método para determinar la consistencia normal. La cantidad de cemento a emplearse debe ser de 500.0 g y la cantidad de agua, la que haya sido determinada para obtener una pasta de consistencia normal.
- ▶ Se limpian perfectamente los moldes y los topes de medida, se arman aquellos y se recubren interiormente con una delgada capa de aceite mineral para que posteriormente la probeta de ensayo se pueda retirar con facilidad. Luego se colocan en su lugar, los topes libres de aceite y se verifican las medidas.
- ▶ El llenado de los moldes se hace en dos capas aproximadamente iguales, presionando la pasta con los dedos pulgares o índices, para obtener un llenado lo más perfecto posible y

 	<b>MANUAL</b>  <b>DE ENSAYOS DE CONTROL DE CALIDAD</b>	Código: <b>OMJ-CCL.CC.001</b> Número de revisión: <b>02</b> Fecha de emisión: 24-03-2014 Página: <b>32 de 40</b>
--	--	---

cuidando de realizar una perfecta compactación alrededor de los topes de medida. Se enrasa la cara superior con una espátula ligeramente inclinada y se alisa. Durante las operaciones de llenado, se protegen las manos con guantes de goma.

- ▶ Terminada la preparación de las probetas de ensayo, se colocan los moldes en la cámara húmeda donde deben permanecer no menos de 20 horas antes de abrirlos y retirar las probetas, las que se colocan nuevamente en la cámara húmeda hasta el momento de ser ensayadas.
- ▶ Transcurridas 24 horas +/- 0.5 horas desde el momento del llenado del molde, las probetas de ensayo se retiran de la cámara húmeda. Se toma la lectura inicial entre los extremos libres de los topes de medida de las probetas de ensayo y la lectura inicial de la barra de referencia. Se colocan en el autoclave, a la temperatura ambiente en un soporte adecuado, de manera que sus cuatro caras mayores estén expuestas a la acción del vapor.
- ▶ El autoclave debe ser cargado con agua en cantidad suficiente para que, durante el ensayo, el vapor se mantenga en estado de saturación. El volumen de agua necesario, a este efecto, es en general del 7 % al 10 % del volumen total de la cámara. Al iniciarse la calefacción del autoclave, debe permanecer abierta la válvula de eliminación de aire hasta que por ella comience a salir vapor. Se cierra entonces y se regula la calefacción del autoclave de forma de obtener la presión de 2 MPa entre los 45 min y 75 min siguientes al momento en que se inicio la calefacción. Durante las 3 h siguientes, la presión debe mantenerse en 2 MPa. +/- 0.07 MPa. A la terminación de ese plazo, se suprime la calefacción y se enfría el autoclave, de manera que al cabo de 90 min la presión manométrica sea menor de 0.07 MPa. La presión residual se elimina lentamente, dejando escapar el vapor por la válvula citada, hasta alcanzar la presión atmosférica. Se abre entonces el autoclave, colocándose las probetas de ensayo en agua a temperatura de ebullición que se hace disminuir posteriormente, de manera uniforme por la adición de agua fría, de modo que descienda en 15 min, al cabo del cual se retiran las probetas, se dejan escurrir y se secan los puntos de contacto. Se toma la lectura final, entre los extremos libres de los topes de medida y la lectura final de la barra de referencia.
- ▶ Expresión de resultados
- ▶ La variación de longitud para cualquier edad se calcula de la siguiente manera:

 	<b>MANUAL</b>  <b>DE ENSAYOS DE CONTROL DE CALIDAD</b>	Código: <b>OMJ-CCL.CC.001</b> Número de revisión: <b>02</b> Fecha de emisión: 24-03-2014 Página: <b>33 de 40</b>
--	--	---

$$L = \frac{L_x - L_i}{G} \times 100$$

Donde:

L = Variación de la longitud a la edad x, en %

L<sub>x</sub> = Lectura de la probeta prismática con el comparador a la edad x, en mm.

L<sub>i</sub> = Lectura inicial de la probeta prismática con el comparador, en mm.

G = Longitud nominal igual a 295 mm.

### 3.26 DETERMINACIÓN DE LA FLUIDEZ

- ▶ Debe realizar la prueba de fluidez de acuerdo a la norma boliviana NB 473 Cemento: Determinación de la fluidez. Ajustar la cantidad de agua tal que produzca una fluidez de 110 +/- 5.
- ▶ Realizar ensayos de muestra común de 24 horas en caso de tratarse de cemento envase si se realiza el despacho de producto, y con frecuencia de cada 3 días de una muestra común de la molienda de cemento.

### 3.27 MÉTODO PARA DETERMINAR LA RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN

- ▶ Seguir los pasos indicados en la norma boliviana NB 470 Cemento: Determinación de la resistencia a la compresión.
- ▶ Mantener la temperatura de la cámara húmeda entre 20 °C a 23°C y humedad relativa mayor a 90%.
- ▶ Efectuar el primer lavado de arena del río Mariposas empleando abundante agua hasta eliminación de impurezas.
- ▶ Pesar la muestra de cemento y arenas y realizar la mezcla como indica la NB 470.
- ▶ Efectuar la rotura del mortero haciendo uso de una prensa hidráulica calibrada.



# MANUAL

## DE ENSAYOS DE CONTROL DE CALIDAD

Código: **OMJ-CCL.CC.001**  
 Número de revisión: **02**  
 Fecha de emisión: 24-03-2014  
 Página: **34 de 40**

- ▶ Deben las pruebas estar dentro los rangos de la norma interna caso contrario dar parte inmediatamente a las instancias superiores para que se efectúen las correcciones necesarias.
- ▶ Sacar los morteros de acuerdo a un orden establecido y controlado en las hojas del exfoliador.
- ▶ Registrar en ORJ-CCL.CC.043 Pruebas de resistencia los datos obtenidos en Mega Pascales diferenciando los cementos según el tipo como IP-30 y IP-40, usando los cálculos conocidos y con una incertidumbre de 0.1% en la escala de 0 a 10000 Kf. Y 0.13% en la escala de 10000 a 120000 kgf Debe realizar lavados de los tanques de fraguado una vez por semana, teniendo en cuenta que los vertidos sean empleados para riego de plantas.
- ★ Clasifique los residuos que genere como ser: pastas de cemento y cubos ya sometidos a compresión, son residuos que pueden llegar a ser rehusados.
- ★ El resto de los residuos deposite en los basureros asignados para tal objetivo.
- ✓ Use guantes de goma, protectores de oídos, buco nasal, lentes de seguridad claros.

### 3.28 PRUEBAS DE COMPRESIÓN PARA HORMIGONES

- ▶ Preparan los materiales y equipos necesarios para el ensayo.
- ▶ Realizan la clasificación de los áridos de acuerdo a orden de las mallas siguiente:

Luz de mallas	Tipo de árido	% Retenido malla para 400	% Retenido malla para 350
37.92 mm.	Desechos	0	0
11.45 mm.	Grava	11.41 ± 2	5.49 ± 2
9.6 mm.	Gravilla	10.00 ± 5	23.43 ± 5
1 mm.	Arena	49.84 ± 5	60.27 ± 5
150 mm.	Finos	88.59 ± 2	94.51 ± 2
Paso	Desechos	0	0

- ▶ Realiza el lavado de los mismos empleando abundante agua.
- ▶ Procede al secado y embolsado de todos los áridos.
- ▶ Coordina con el auxiliar de laboratorio I para realizar los pesajes de acuerdo a la dosificación.

 	<b>MANUAL</b>  <b>DE ENSAYOS DE CONTROL DE CALIDAD</b>	Código: <b>OMJ-CCL.CC.001</b> Número de revisión: <b>02</b> Fecha de emisión: 24-03-2014 Página: <b>35 de 40</b>
--	--	---

- ▶ Colocar en el mezclador de acuerdo al siguiente orden: Grava, Gravilla, Cemento, Arena, Finos y agua.
- ▶ Realizar el mezclado por 2 minutos constantes, verificar la inclinación del mezclador de manera conveniente.
- ▶ Despegar la mezcla de las paredes del mezclador empleando un badilejo.
- ▶ Volver a girar el mezclador por otros 2 minutos, revisar que la muestra esté homogénea, caso contrario girar por otros 2 min.
- ▶ Realizar la prueba de cono de Abraham tal que el escurrimiento sea  $6 \pm 1$  cm. En cuyo punto la relación agua/cemento se considera óptima.
- ▶ Vaciar la mezcla en los moldes en tres capas distribuidas de manera uniforme, cada que se coloca una capa usando la varilla de acero dar 25 golpes distribuidas en toda el área del cilindro, repetir esta operación hasta completar las tres capas, toda esta operación debe repetir para cada molde que se desea vaciar.
- ▶ Una vez que se ha terminado de aforar esperar 2 min. Y luego haciendo uso de la varilla plana y badilejo afinar la parte superior de las probetas tal que se encuentren bien niveladas.
- ▶ Dejar reposar en ambiente de laboratorio a temperatura de  $23 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$   $24 \pm 2$  Hrs. Y desencofrar con mucho cuidado e introducir a un tanque de curado con un nivel de agua superior a los 60 cm. De altura, hasta que transcurra el tiempo en el que desea realizar la prueba de compresión.
- ▶ Cuando se cumpla el tiempo necesario para realizar las pruebas de compresión debe anotar los siguientes datos: diámetro promedio, altura del cilindro, peso y fuerza a la que se rompe la probeta, y registrar en ORJ-CCL.CC.068 Pruebas de resistencia en hormigón, colocar la probeta de manera que en ambos costados se encuentren los cabezales, realizar los cálculos necesarios, cada día introducir los datos conseguidos a la computadora para la realización de un cálculo automático de los resultados en Mega Pascales.

### 3.29 VERIFICACIÓN DE RECIPIENTES VOLUMÉTRICOS

- ▶ Para la verificación de materiales volumétricos graduados, se utiliza una determinada temperatura.

 	<b>MANUAL</b>  <b>DE ENSAYOS DE CONTROL DE CALIDAD</b>	Código: <b>OMJ-CCL.CC.001</b> Número de revisión: <b>02</b> Fecha de emisión: 24-03-2014 Página: <b>36 de 40</b>
--	--	---

- ▶ El material a verificar, tiene definido como características su capacidad a 20 °C.
- ▶ Se realiza las verificaciones basándose en la siguiente tabla de correcciones para diversos tipos de recipientes graduados.

**TABLA DE CORRECCION**

Temperaturas en °C	Densidad del agua g/ml
15	0.99793
16	0.99780
17	0.99765
18	0.99751
19	0.99734
20	0.99718
21	0.99700
22	0.99680
23	0.99661
24	0.99639
25	0.99618
26	0.99594
27	0.99570
28	0.99545
29	0.99819
30	0.99492

### 3.29.1 VERIFICACION DE BURETAS

- ▶ Se verifica las buretas, efectuando pesadas consecutivas de agua hasta diferentes volúmenes.
- ▶ Lavar la bureta con detergente.
- ▶ Lavar varias veces con agua destilada hasta que todo el detergente haya sido eliminado.
- ▶ Se llena con agua destilada.
- ▶ Con el termómetro se mide la temperatura del agua.
- ▶ Se deja escurrir el agua de la bureta en un recipiente tarado y se procede al pesado.
- ▶ Se repite la acción tres veces, con intervalos de 0 - 10 ml, 0 - 25 ml y 0 - 50 ml.
- ▶ Obtenido el peso del agua, se calcula el volumen de agua, con la siguiente fórmula:

$$V = M / D$$

 	<b>MANUAL</b>  <b>DE ENSAYOS DE CONTROL DE CALIDAD</b>	Código: <b>OMJ-CCL.CC.001</b> Número de revisión: <b>02</b> Fecha de emisión: 24-03-2014 Página: <b>37 de 40</b>
--	--	---

Donde:

V = Volumen del agua a determinar.

M = Peso del agua.

D = Densidad del agua a la temperatura del mismo.

### 3.29.2. VERIFICACIÓN DE MATRACES AFORADOS

Se deja reposar el matraz en solución sulfocrómica durante una hora.

Se lava el matraz con detergente.

Se lava varias veces con agua destilada hasta que todo el detergente haya sido eliminado.

Se secan el matraz a fondo.

Se pesa en una balanza de precisión tomando su masa M1 en gramos.

Se llena el matraz con agua destilada y utilizando un termómetro, se lee la temperatura de la misma. Inmediatamente se retira el manómetro y se afora.

Se seca las paredes exteriores con una toalla y los interiores con pedazo de papel filtro absorbente y se lleva nuevamente a pesar en la balanza su masa es M2 en gramos:

$$M2 - M1 = M$$

Donde:

M1 = Peso del matraz vacío seco

M 2 = Peso del matraz con agua

M = Masa total

Con esta masa total y conociendo la temperatura, se obtiene la densidad o peso del agua en la tabla de corrección.

Una vez obtenido el peso del agua, se calcula el volumen del agua, con la siguiente fórmula:

$$V = M / D$$

Donde:

V = Volumen del agua a determinar.

M = Peso del agua.

D = Densidad del agua a la temperatura del mismo.

 	<b>MANUAL</b>  <b>DE ENSAYOS DE CONTROL DE CALIDAD</b>	Código: <b>OMJ-CCL.CC.001</b> Número de revisión: <b>02</b> Fecha de emisión: 24-03-2014 Página: <b>38 de 40</b>
--	--	---

### 3.29.3. VERIFICACIÓN DE PIPETAS

Primeramente se deja reposar en una solución de mezcla sulfocrómica durante una hora.

Se lava la misma con detergente.

Se lava varias veces con agua destilada hasta que todo el detergente haya sido eliminado.

Se seca la pipeta.

Se mide la temperatura del agua.

Se llena la pileta con agua hasta la marca de nivel de volumen. Enseguida se vierte el agua en un recipiente previamente tarado y posteriormente se procede a pesar.

Se repite tres veces como mínimo.

Obtenido el peso del agua, se calcula el volumen de agua con la siguiente fórmula:

$$V = M / D$$

Donde:

V = Volumen del agua a determinar.

M = Peso del agua.

D = Densidad del agua a la temperatura del mismo.

Estas verificaciones se registran en ORJ-CCL.CC.102 Verificación de Recipientes Volumétricos.

### 4. REGISTROS/ DOCUMENTOS

Código	Título
<b>DOCUMENTOS DE ENTRADA</b>	
TXMS-09 <sup>a</sup> .V1	Método de análisis
TXMS-08D.V2	Método de análisis
TXMS-08B.V1	Método de análisis
TXMS-08C.V1	Método de análisis
Twin X	Operator Manual
ARL 9900 INTELLIPOWER	Workstation pot fluxanaliser Pre- Installation Manual
Normas Bolivianas	Cemento-Extracción y preparación de muestras- Métodos de ensayo
Norma Boliviana NB 011-2012	Cemento Definiciones, Clasificaciones
Norma Boliviana NB 643-2005	Ensayo para determinar estabilidad de volumen método Lechatelier
Norma Boliviana NB 472-2005	Cemento Determinación de la superficie específica por el permeabilímetro
Norma Boliviana NB 471-2005	Cemento- Ensayo en autoclave
Norma Boliviana NB 063-	Cemento- Determinación del tiempo de fraguado

 	<b>MANUAL</b>  <b>DE ENSAYOS DE CONTROL DE CALIDAD</b>	Código: <b>OMJ-CCL.CC.001</b> Número de revisión: <b>02</b> Fecha de emisión: 24-03-2014 Página: <b>39 de 40</b>
--	--	---

2005	
Norma Boliviana NB 470-2005	Cemento- Determinación de la resistencia a la compresión
Norma UNE 80230	Determinación del Residuo Insoluble en ácido clorhídrico y en hidróxido de potasio
NB 062-2005	Cemento: Método para determinar la consistencia normal
NB 473-2005	Cemento: Determinación de la fluidez
<b>DOCUMENTOS DE SALIDA</b>	

Código	Título
<b>REGISTROS DE ENTRADA</b>	
<b>REGISTROS DE SALIDA</b>	
ORJ-CCL.CC.015	Determinación de la humedad de las materias primas
ORJ-CCL.CC.024	Determinación de aire falso
ORJ-CCL.CC.025	Peso específico del clinker
ORJ-CCL.CC.043	Pruebas de Resistencia
ORJ-CCL.CC.018	Control de Polvo Crudo de Molienda
ORJ-CCL.CC.102	Verificación de Recipientes Volumétricos
ORJ-CCL.CC.057	Cemento IP-30 molino pruebas físicas
ORJ-CCL.CC.059	Cemento IP-30 envase pruebas físicas
ORJ-CCL.CC.061	Cemento IP-40 molino pruebas físicas
ORJ-CCL.CC.063	Cemento IP-40 envase pruebas físicas
ORJ-CCL.CC.064	Control de fraguado cemento IP-30
ORJ-CCL.CC.065	Control de fraguado cemento IP-40
ORJ-CCL.CC.100	Verificación de Recipientes Volumétricos
ORJ-CCL.CC.068	Pruebas de resistencia en hormigón
ORJ-CCL.CC.078	Registro único de ensayos químicos
ORJ-PRD.CL.001	Formulario de operadores central horno FULLER
ORJ-PRD.CL.005	Formulario de operadores del horno FLS

## 5. ANEXOS

ANEXO #	TÍTULO
ANEXO 1	HISTORIAL DE ACTUALIZACIÓN

 	<b>MANUAL</b>  <b>DE ENSAYOS DE CONTROL DE CALIDAD</b>	Código: <b>OMJ-CCL.CC.001</b> Número de revisión: <b>02</b> Fecha de emisión: 24-03-2014 Página: <b>40 de 40</b>
--	--	---

<b>ANEXO 1</b>
<b>HISTORIAL DE ACTUALIZACIÓN</b>

Número de revisión	Fecha de emisión	Resumen de los cambios principales de cada revisión del documento
00	05-01-2010	Sin Modificaciones
01	04-02-2012	Se cambia Formato Se cambia el objetivo y el alcance del documento Se incluye Índice Se cambia Responsable ISO por Monitor de Calidad Se incluye 4.24 Ensayos en Autoclave para determinar la estabilidad en Volumen En 4.15 Se incluye porcentaje de error del XRF
02	24/03/2014	En 4.12 Se cambio método de análisis de residuo Insoluble En 4.16 Se aumenta análisis instrumental Método fluorescencia y difracción de rayos X En 4.29 Se aumenta Verificación Equipo Volumétrico.

## ANEXO 4

Certificados de diferentes plantas



Sociedad Boliviana de Cemento S.A.

# Reporte de resultados



Fecha de emisión del formato: 01/01/2013

N° de revisión del formato: 01

Planta :	WARNES
Fecha de análisis:	10 de septiembre 2014
Método aplicado:	XRF

Muestra	Código	Procedencia	Análisis Químico								
			SiO2	Al2O3	Fe2O3	CaO	MgO	SO3	K2O	Na2O	Cl <sup>-</sup>
Cemento 8	C-8	El Puente	26,88	6,20	3,94	51,16	3,49	2,23	1,45	0,135	0,005
Cemento 8	C-8	El Puente	26,89	6,19	3,94	51,18	3,48	2,20	1,45	0,134	0,006
Cemento 8	C-8	El Puente	26,88	6,20	3,94	51,16	3,48	2,20	1,45	0,135	0,006
Cemento 9	C-9	El Puente	28,95	5,84	2,50	52,98	2,27	2,46	1,67	0,735	0,003
Cemento 9	C-9	El Puente	28,95	5,82	2,50	52,98	2,28	2,47	1,67	0,735	0,003
Cemento 9	C-9	El Puente	28,94	5,83	2,50	53,00	2,27	2,46	1,66	0,735	0,003

Nombre:	Elaborado por:	Revisado por:	Aprobado por:
Fecha:	Carlos Guzman	Edith Fidalgo	Edyl Martinez
Firma:	10/09/2014	12/09/2014	12/09/2014



Sociedad Boliviana de Cemento S.A.

### Reporte de resultados



Fecha de emisión del formato: 01/01/2013

N° de revisión del formato: 01

Planta :	Viacha
Fecha de análisis:	15 de septiembre 2014
Método aplicado:	XRF

Muestra	Código	Procedencia	Análisis Químico								
			SiO2	Al2O3	Fe2O3	CaO	MgO	SO3	K2O	Na2O	Cl <sup>-</sup>
Cemento 8	C-8	El Punte	26,90	6,22	3,95	51,15	3,50	2,23	1,45	0,135	0,005
Cemento 8	C-8	El Punte	26,91	6,23	3,94	51,20	3,52	2,19	1,45	0,135	0,004
Cemento 8	C-8	El Punte	26,90	6,22	3,95	51,18	3,51	2,10	1,44	0,135	0,005
Cemento 9	C-9	El Punte	28,91	5,82	2,51	53,05	2,25	2,47	1,66	0,735	0,003
Cemento 9	C-9	El Punte	28,91	5,80	2,51	52,99	2,25	2,47	1,66	0,734	0,003
Cemento 9	C-9	El Punte	28,92	5,80	2,51	53,05	2,26	2,45	1,66	0,734	0,003

Nombre:	Elaborado por:	Revisado por:	Aprobado por:
Fecha:	Santos Galarza	Carlos coque	Edyl Martinez
Firma:	15/09/2014	16/09/2014	16/09/2014



Sociedad Boliviana de Cemento S.A.

### Reporte de resultados

\_\_\_\_\_



Fecha de emisión del formato: 01/01/2013

N° de revisión del formato: 01

Planta :	EMISA
Fecha de análisis:	11 de septiembre 2014
Método aplicado:	XRF

Muestra	Código	Procedencia	Análisis Químico									
			SiO2	Al2O3	Fe2O3	CaO	MgO	SO3	K2O	Na2O	Cl <sup>-</sup>	
Cemento 8	C-8	El Puente	26,88	6,20	3,94	51,16	3,49	2,23	1,45	0,135	0,005	
Cemento 8	C-8	El Puente	26,88	6,21	3,94	51,18	3,49	2,23	1,45	0,135	0,005	
Cemento 8	C-8	El Puente	26,89	6,21	3,93	51,16	3,49	2,23	1,45	0,135	0,005	
Cemento 9	C-9	El Puente	28,92	5,80	2,54	53,02	2,30	2,45	1,68	0,734	0,002	
Cemento 9	C-9	El Puente	28,92	5,78	2,54	53,00	2,30	2,45	1,68	0,734	0,002	
Cemento 9	C-9	El Puente	28,93	5,79	2,53	53,00	2,31	2,45	1,68	0,735	0,002	

Nombre:	Elaborado por:	Revisado por:	Aprobado por:
Fecha:	Roberto Aguirre	Fernando Lujan	Edyl Martinez
Firma:	11/09/2014	12/09/2014	12/09/2014