

RESULTADOS E IMPLICACIONES METROLÓGICAS DERIVADAS DE LA INTERCOMPARACIÓN DEL ANÁLISIS DE MINERAL DE HIERRO POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX)

E. Zapata, E. Ramírez, F. Martínez, J. A. Salas.
Centro Nacional de Metrología, División Cerámicos
Km 4,5 Carretera a Los Cués, Mpio. El Marqués, Qro. C.P. 76241
Tel. (4) 2 11 05 00, Fax (4) 2 11 05 69, mzapata@cenam.mx

Resumen: La División de Cerámicos de la Dirección de Metrología de Materiales, organizó la intercomparación del análisis de mineral de hierro por la técnica analítica de Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X (FRX), a nivel nacional. Los resultados obtenidos por los laboratorios se agruparon en dos partes: una correspondiente al análisis y otra a la información técnica del sistema utilizado. La conclusión primaria del ejercicio es que la industria requiere de mayor conocimiento de los fundamentos teóricos de esta técnica y de los beneficios que se pueden obtener al explotar la gran versatilidad de la misma. Así mismo, y con el fin de implantar la cultura metrológica, se requiere de uniformizar criterios y el vocabulario relacionado a FRX.

INTRODUCCION

La Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X (FRX), es una técnica analítica muy usada en los diversos sectores industriales en nuestro país y del mundo, debido a la rapidez de preparación de muestra y a su versatilidad de medición en materiales sólidos y líquidos. Es por esto, que se vuelve indispensable conocer con certeza la calidad de los resultados que se obtienen por esta técnica analítica, de esta manera las conclusiones obtenidas tienen bases sólidas e irrevocables que permiten tomar acciones de mejora, cuando sea el caso.

Las intercomparaciones brindan el medio de conocer el estado verdadero de las mediciones que se realizan, siempre y cuando se utilice un material de referencia (MR) para este fin.

En esta aplicación en particular, el ejercicio de intercomparación proporciona el "estado de la práctica" en los análisis realizados a través de FRX al comparar los mejores resultados obtenidos por cada laboratorio contra los valores de referencia de este MR, en el cual la incertidumbre indicada involucra las fuentes de error que puedan obtenerse en el laboratorio.

Así, los participantes tienen la oportunidad de establecer una comparabilidad de sus mediciones ya que el material a analizar es una referencia válida y comprobada.

DESARROLLO DE LA PRUEBA

En esta prueba, participaron seis laboratorios de empresas diferentes, los cuales deberían seguir un protocolo que les fue entregado al mismo tiempo en que la muestra fue entregada.

Básicamente se pidió que se realizara la medición de Fe total, Mg, Ca y K en mineral de hierro por Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X.

La información presentada es la otorgada por los laboratorios participantes en los formatos establecidos en un protocolo, en donde con el fin de asegurar la confidencialidad de los participantes, se hace referencia a su código de participación, al igual que en las gráficas y en las tablas presentadas.

Los números que identifican a los laboratorios participantes son: 2, 3, 5, 7, 8 y 11.

Las características de esta intercomparación son las siguientes:

- Los participantes obtienen sus resultados en condiciones normales de laboratorio, siguiendo un protocolo establecido que es funcional sobre cualquier marca y modelo de instrumentación empleado, es decir, se trabaja en un esquema armónico.
- Se asegura una participación confidencial, ya que cada uno de los participantes reconoce su propio código.
- Los resultados se proporcionan en gráficas de fácil interpretación en donde el estado de comparabilidad es evidente en sí mismo.

La muestra proporcionada a cada participante proviene de un lote homogéneo de un material de referencia certificado, el cual es un mineral de hierro, en polvo, con un tamaño de partícula menor a 60 μm .

El diseño de esta intercomparación consideró los siguientes parámetros:

1. Condiciones de medición

Datos tales como línea espectral analizada, ánodo del tubo de rayos X, atmósfera en la que se realizó la

medición, potencial e Intensidad de corriente utilizados, tipos de colimador, cristal analizador, área analizada (mascarilla), tipo de detector utilizado, tipos de filtros utilizados, tiempo de integración del elemento y tiempo de medición de ruido de fondo, además de datos del modelo y marca del instrumento, fueron recopilados para cada elemento. La idea de conocer estos datos se origina del interés por determinar si cada participante conoce el tipo de espectrómetro que está utilizando (secuencial o simultáneo), y los parámetros que se manejan durante el análisis.

2. Materiales de Referencia usados para la calibración

Se requieren datos de los materiales de referencia utilizados para la calibración analítica de cada elemento. Se pregunta por la descripción del material, la marca, la concentración del analito de interés, si cuenta con un certificado y su fecha de caducidad.

La Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X, es una técnica totalmente comparativa, el uso de materiales de referencia resulta imprescindible al realizar un análisis.

3. Preparación de muestra

En este punto el protocolo no especificó ningún tipo de tratamiento especial, sino se pidió que se utilizará el procedimiento rutinario de cada laboratorio.

La información se dividió en dos partes; cuando la muestra fue preparada por fusión o por polvos prensados. Y solamente se requirió una descripción del procedimiento de preparación utilizado.

En el protocolo se hizo énfasis acerca en que el tratamiento que recibe la muestra debe ser el mismo para el material de referencia.

4. Optimización del Espectrómetro.

Se solicitó la descripción de cómo se optimizó el funcionamiento del espectrómetro, antes de realizar la determinación analítica. Esto fue con el fin de conocer si las mediciones se hacen por rutina, o si se toma el cuidado de adecuar las condiciones para cada elemento en una matriz específica.

5. Uso de materiales de control

Se considera que al escoger un material de control, éste debe ser muy similar a la muestra que se está analizando (igual a los materiales de referencia usados en la calibración analítica). Debiéndose considerar que tan adecuado es el material de referencia para un propósito específico, bajo condiciones prácticas de uso, tomando en cuenta el método analítico y la matriz de la muestra.

6. Información de programas de cómputo utilizados.

El interés principal se enfoca a conocer si los laboratorios participantes realizan algún tipo de corrección o ajuste sobre el resultado de la medición.

Esto es, saber si se consideran los efectos interelementales (efectos de matriz), que son tan importantes en las mediciones por Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X.

7. Reporte de resultados

Los resultados deberían ser reportados en % w/w y hasta la tercera cifra decimal, es decir: X,XXX, con el fin, si era el caso, de observar variación "natural" del proceso.

8. Análisis de resultados

Los resultados obtenidos fueron tratados estadísticamente, calculándose el promedio, la desviación estándar y el coeficiente de variabilidad para los resultados de cada laboratorio.

No se aplica ningún criterio de exclusión de valores extremos. El cálculo de los parámetros anteriores da información sobre repetibilidad y reproducibilidad de los participantes al utilizar los procedimientos internos de su laboratorio.

Se considera un criterio de evaluación denominado error cuadrático medio (ECM), el cual utiliza la variabilidad de los resultados en conjunto con el sesgo del promedio, para dar una indicación del estado real de la medición, suponiendo que una medición perfecta tiene sesgo = 0 y desviación estándar = 0.

RESULTADOS

A continuación se muestra una recopilación de los datos relevantes que fueron detectados de la información solicitada a los participantes.

Estos datos solo hacen referencia a la medición de Fe total, debido a que no todos los laboratorios analizaron el total de elementos, y además es éste el elemento que ofrece mayor información.

Ver la tabla A.

1. Condiciones de medición

En este punto, dos de los laboratorios no completaron la tabla en forma total.

La información que no fue proporcionada es acerca del tiempo de integración del elemento, mediciones de ruido de fondo y tipo de ánodo del tubo de rayos X utilizado para el análisis.

2. Materiales de referencia usados para la calibración

Uno de los laboratorios no especificó qué materiales de referencia utilizó para la medición. Tres laboratorios reportaron solo un material de referencia, aunque uno de ellos no cuenta con un certificado que avale la composición. Un laboratorio utilizó materiales de referencia internos.

Tabla A. Recopilación de resultados

| CONDICIONES DE MEDICIÓN PARA Fe Total | LABORATORIO | | | | | |
|--|--|---|---|---|---|--|
| | 2 | 3 | 5 | 7 | 8 | 11 |
| Condiciones de medición | ✓ | No completo los datos | ✓ | ✓ | No completo los datos | ✓ |
| Materiales de referencia usados | ✓ Uso de un solo material de referencia (no cuenta con certificado) | ✓ Uso de 10 materiales de referencia internos (no cuentan con certificado) | No menciona el uso de ningún material de referencia | ✓ Uso de un solo material de referencia (sí cuenta con certificado) | ✓ Uso de 7 materiales de referencia (si cuentan con certificado) | ✓ Uso de un solo material de referencia (si cuenta con certificado) |
| Preparación de la muestra | ✓ Preparación por fusión. | ✓ Preparación por polvos prensados | ✓ Preparación por polvos prensados | ✓ Preparación por fusión | ✓ Preparación por fusión | ✓ Preparación por polvos prensados |
| Optimización del espectrómetro | ✓ Si hay un procedimiento | ✓ Monitoreo semanal | No ofrece ninguna información | ✓ Si hay un procedimiento | No ofrece ninguna información | ✓ Si hay un procedimiento |
| Uso de materiales de control | ✓ | No menciona el uso de algún material de control | No menciona el uso de algún material de control | No menciona el uso de algún material de control | No menciona el uso de algún material de control | Menciona que no se uso un material de control Porque no se contaba con un material similar |
| Información de programas de computo utilizados | ✓ | No mencionan ninguna información al respecto. | No mencionan ninguna información al respecto. | No mencionan ninguna información al respecto. | No mencionan ninguna información al respecto. | ✓ |
| Reporte de resultados | ✓ | ✓ | El reporte de los resultados fue de dos cifras después del punto decimal. | El reporte de los resultados fue de dos cifras después del punto decimal. | ✓ | ✓ |

3. Preparación de la muestra

Tres laboratorios prepararon su muestra por fusión y otros tres como polvos prensados.

Se usaron diferentes proporciones entre muestra y fundente y/o aglutinante. Ver Tabla B.

Tabla B. Relación de cantidades usadas entre muestra/ fundente o aglutinante, en la preparación de muestra.

| Lab | Tipo de preparación | Cantidad (g) | |
|-----|---------------------|------------------------|---------|
| | | Fundente o aglutinante | Muestra |
| 2 | Fusión | 5 | 0,5 |
| 7 | Fusión | 5 | 1 |
| 8 | Fusión | 8,5 | 0,8 |
| 3 | Polvos prensados | 2 | 9 |
| 5 | Polvos prensados | 0,5 | 8 |

| | | | |
|----|------------------|---|---|
| 11 | Polvos prensados | 1 | 2 |
|----|------------------|---|---|

4. Optimización del Espectrómetro

Dos laboratorios no anotaron ningún dato. Uno de los laboratorios solo realiza un monitoreo semanal. Los laboratorios restantes sí observan un procedimiento de optimización para la línea espectral a analizar.

5. Uso de materiales de control

Solo un laboratorio utiliza un material de control y otro laboratorio especifica que no se contaba con un material similar para el monitoreo. Los laboratorios restantes no ofrecen información.

6. Información de programas de computo utilizados.

Dos de los laboratorios participantes reportaron que tienen conocimiento de su programa de corrección. Aunque uno de ellos menciona que no conoce completamente como se llevan a cabo las correcciones de matriz.

7. Reporte de resultados

Se requirió el reporte de sus mediciones con tres cifras después del punto decimal. Cuatro de los seis laboratorios cumplieron con este requerimiento.

5

8. Análisis de resultados

La tabla C, muestra los resultados reportados por los laboratorios, de la medición de Fe Total en % w/w. Así mismo, se señala el valor de referencia.

2

Tabla C. Resultados de medición para Fe Total

3
8 11

7

| Laboratorio | Promedio Final (% kg/kg) | Desviación Estándar | Coefficiente de Variabilidad |
|----------------------------|--------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 2 | 62,523 | 0,838 | 1,340 |
| 3 | 62,338 | 0,455 | 0,730 |
| 5 | 85,747 | 1,388 | 1,619 |
| 7 | 88,837 | 0,025 | 0,028 |
| 8 | 61,706 | 0,083 | 0,135 |
| 11 | 58,079 | 0,167 | 0,288 |
| Valor de Referencia | 62,275 | Incertidumbre ± 0,562 | |

DISCUSIÓN

De las gráficas

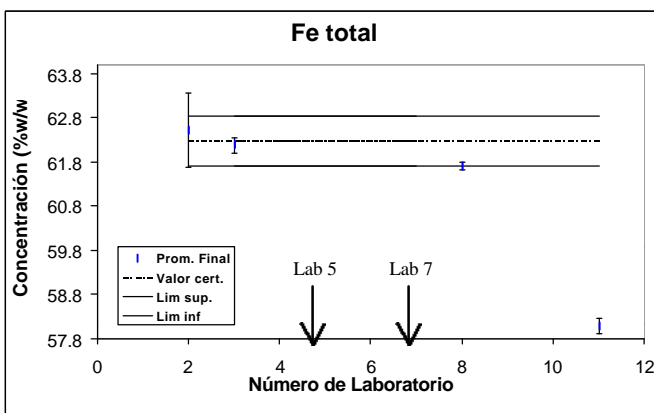
Como se puede observar en la gráfica I, solo dos laboratorios de los seis participantes, obtuvieron que sus promedios de medición quedarán dentro del intervalo del valor de referencia. Siendo estos, los laboratorios 2 y 3. Sin embargo, las mediciones del laboratorio 2 pueden considerarse riesgosas debido a la variabilidad de sus mediciones (baja repetibilidad).

En la gráfica I se pueden observar los promedios y la desviación estándar de los valores de medición para Fe total, contra el valor de referencia del material y su incertidumbre. En la gráfica II se observa el Error cuadrático medio de estas mediciones.

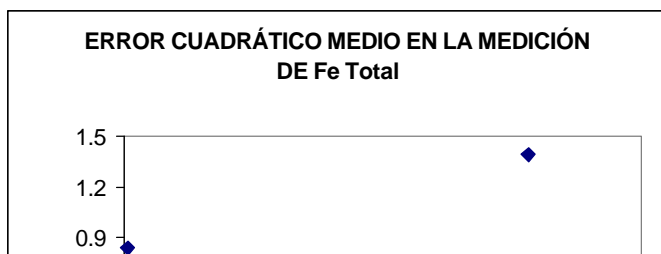
El laboratorio 3 es el que observa una buena precisión en sus mediciones, confirmándose al observar su posición en la tabla de ECM.

Gráfica I. Promedio de los valores y su desviación estándar para cada laboratorio.

La desviación estándar obtenida de las mediciones de laboratorio 7, muestra concordancia con la información, acerca de que existe un procedimiento en la optimización del espectrómetro. Sin embargo su medición no es muy exacta y sus valores presentan un sesgo considerable, al igual que el laboratorio 5. Se considera que en ambos laboratorios, pudo existir una confusión al momento de emitir sus resultados, ya que posiblemente los materiales de referencia que utilizaron para el análisis reportaban al Hierro en forma del compuesto Fe_2O_3 . Si se realiza la conversión estequiométrica de Fe_2O_3 a Fe total, los valores obtenidos por los laboratorios 5 y 7 serían 59,974 % kg/kg y 62,135 % kg/kg, respectivamente. Siendo éstos, valores más cercanos al valor de referencia.



La gráfica II Error Cuadrático Medio (ECM)



El promedio de las mediciones del laboratorio 8, aunque muestra una desviación estándar es pequeña, se encuentra muy cercano al límite inferior del valor de incertidumbre, posiblemente este resultado puede ser atribuido a algún error sistemático no detectado.

Considerando que el laboratorio 11 cumplía con casi todos los parámetros requeridos, los resultados de

este laboratorio, observan una buena repetibilidad en sus mediciones, pero una mal precisión, quedando muy abajo del límite inferior del valor de incertidumbre.

Sin embargo, se podría considerar que el laboratorio participante pudo haber descubierto el gran sesgo de sus mediciones con la ayuda de un material de control (muestra ciega), si ésta hubiese sido usada durante el análisis.

De la información requerida en el protocolo

Analizando la tabla A, no se puede observar de alguna tendencia que repercuta directamente en los resultados, sin embargo con esta información se pueden proponer algunas hipótesis.

Dos de los laboratorios no completaron su información acerca de las condiciones de medición, esto puede ser debido al desconocimiento de su sistema de medición o a que no se vinculan los términos (vocabulario) utilizados.

La preparación de muestra es trascendental para obtener buenos resultados, en cualquier análisis por cualquier técnica. En esta prueba no se limitó el tipo de preparación de muestra y nuevamente de acuerdo a la tabla A, no se observa relevancia entre un tipo de preparación u otro. Se considera que la preparación de muestras por fusión mas es "fina" y que ofrece mejores resultados de homogeneización, minimizando los efectos de matriz. Sin embargo, cuando la técnica de preparación de polvos prensados está bien realizada y se sigue un procedimiento adecuado, se pueden obtener buenos resultados de repetibilidad.

La tabla B muestra el tipo de preparación que utilizó cada laboratorio, así como una relación de las cantidades usadas entre muestra y fundente. Como se puede apreciar, no se determina una proporción bien definida e incluso en algunos casos, podría resultar un poco extrema esta relación, como es en el caso del laboratorio 11. Es decir, la concentración del Fe total en la muestra es muy alta, pero si el analito de interés estuviera en concentraciones bajas, una alta dilución "borraría" la señal de este elemento. Esto traería como consecuencia que no pudiera cuantificarse, o que incluso llegará a negarse su presencia.

La calidad metrológica de cualquier medición analítica se basa en el uso de materiales de referencia. Es bien entendido que para realizar una calibración analítica (curva de calibración) es indispensable al menos contar con tres materiales de

referencia. De acuerdo a la información obtenida, solo dos laboratorios utilizaron más de tres materiales de referencia y los restantes mencionan tan solo uno o ninguno. Esto podría ser aceptado siempre y cuando el programa de corrección de resultados (correcciones de efectos interelementales) especificara la aceptabilidad del uso de solo un material de referencia. Sin embargo, en contradicción, se puede observar que los dos únicos laboratorios que conocen como funciona su programa de corrección de efectos interelementales, mencionan que utilizan solo un material de referencia. Esto tal vez implique que el tipo de análisis que realizaron fue tan solo semicuantitativo.

De igual manera, solo un laboratorio utilizó material de control en sus mediciones. El material de control cumple al menos con dos funciones importantes. Una, la de avalar el resultado de las mediciones, cuando este se analiza simultáneamente con la muestra y se obtiene el valor de referencia ya conocido. Y dos, la de observar si durante el proceso de medición existe algún tipo de variación instrumental (sesgo). La importancia de que el material de control sea muy semejante a la muestra que se está analizando, radica en fortalecer la seguridad de las mediciones obtenidas. Sin embargo, aún cuando no se disponga de un material de referencia de matriz similar, es recomendable el uso de algún material estable y de composición conocida.

Se observó, además, que no se conoce que tipo de cómputo se utiliza para la corrección de matriz de sus resultados. Sin embargo, los efectos de matriz que se producen al analizar por esta técnica, son muy fuertes y por ello, muy importantes. Cambian dependiendo de los elementos que estén presentes y de sus concentraciones. Existen diferentes modelos de corrección y es posible que para una muestra funcione mejor uno y para otra muestra, otro modelo. Sin embargo, existe el desconocimiento de la existencia de éstos y la forma en que funcionan.

Finalmente se debe considerar que la muestra analizada, no es una muestra común entre los laboratorios participantes. Se considera que la falta de materiales de referencia similares a la muestra, usados para la calibración analítica fueron también parte fundamental para que los laboratorios no obtuvieran el valor de referencia.

CONCLUSIONES

La Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X es una técnica analítica frecuentemente encontrada en diversos sectores de la industria. Y es considerada

como una técnica importante de medición. Sin embargo, se desconocen las bases teóricas necesarias para desarrollar y manejar a conveniencia sus virtudes y limitaciones.

Observando como fueron contestados los formatos del protocolo, se hace de la mayor importancia establecer o uniformizar un vocabulario en Español para los términos que se utilizan en Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X.

Se debe realzar la importancia de una prueba interlaboratorio ya que se podrían obtener beneficios tales como uniformizar criterios de preparación de muestras y medición, compartir conocimientos y experiencias derivados de ésta técnica y sobre todo, el desarrollo de una cultura metrológica.

REFERENCIAS

- [1] ISO/REMCO, N286, Nov 1993.
- [2] Bertin, Eugene, Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis, Plenum Press, Inc.
- [3] R. Jenkins, Preparation of Specimens for X-Ray Fluorescence and X-Ray Diffraction Analysis.
- [4] Taylor, Jhon K, Standard Reference Materials: Handbook for SRM users, NBS Special publication 260-100.
- [5] Taylor, John K, Quality Assurance of Chemical Measurements., Lewis Publishers , Inc.
- [6] ISO 11095, Linear Calibration Using Reference Materials, Feb 1996.