

PREPARACIÓN Y VALIDACIÓN DE PATRONES DE REFERENCIA SINTÉTICOS PARA FLUORESCENCIA DE RAYOS X EN LOS ANÁLISIS DE MATERIALES DE REFERENCIA DE MATRIZ NATURAL

E. Ramírez, J.A. Salas.

División de Materiales Cerámicos, Centro Nacional de Metrología

Apdo. Postal 1-100, Querétaro, Centro. C.P. 76000

Tel. (4) 2 11 05 00, ext. 3232. Fax. (4) 2 15 39 04. E-mail: eramirez@cenam.mx, jsalas@cenam.mx

Resumen: Se presentan los aspectos relevantes de la preparación y validación de los patrones de referencia multielementales utilizados en el análisis de certificación por Fluorescencia de Rayos X para el material de referencia DMR 59a de caliza arcillosa.

La preparación se realizó gravimétricamente a partir de sustancias químicas de alta pureza y fundiendo en tetraborato de litio a una temperatura aproximada de 1000 °C.

Los patrones se diseñaron con concentraciones muy cercanas a las concentraciones de los analitos por certificar ya que la evaluación cuantitativa se realizó conforme al método del "bracketing".

Los patrones de referencia sintéticos son sólidos vitrificados que se producen con una matriz muy similar a la matriz del DMR 59a por lo que los efectos de matriz se minimizan y los efectos de tamaño de partícula y textura superficial se eliminan completamente.

La validación se realizó al mismo tiempo que la estimación de la incertidumbre realizando estudios de exactitud y repetibilidad.

INTRODUCCIÓN

Los materiales de referencia con matriz natural que actualmente se certifican en la División de Materiales Cerámicos del CENAM, forman parte de los Materiales de Referencia Certificados de materias primas para la industria del cemento y del vidrio. Estos Materiales de Referencia Certificados (MRC) serán utilizados como parte integral de los sistemas de control de calidad de las empresas mexicanas.

Aunque a nivel mundial existe cierta disponibilidad de Materiales de Referencia (MR) de materias primas, se tiene una dificultad intrínseca al utilizarlos: las diferencias de matriz. Por esta razón, el proyecto de certificar lotes de materias primas provenientes de yacimientos mexicanos cobra una gran importancia desde el aspecto metrológico, técnico y económico.

Una de las técnicas elegidas para la certificación fue la Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X (FRX), poderosa técnica analítica que permite analizar de manera rápida y no destructiva muestras sólidas y en polvo sin invertir demasiado tiempo en la preparación de las muestras.

Todos los laboratorios de las industrias cementeras y del vidrio, hacen uso de la FRX para el análisis de sus materias primas, por esta razón y para garantizar un uso más eficaz de los MR desarrollados, se le dio una mayor importancia a la técnica de FRX al momento de la certificación.

Como todas las técnicas de referencia, la FRX requiere de una calibración analítica para poder

realizar las mediciones, y aquí, surgió un nuevo problema: no se disponía de un conjunto de MR adecuado para el análisis del candidato a MR.

La elección del método de preparación de muestras por vitrificación en tetraborato de litio (TBL) resolvió varios problemas: eliminó los efectos de tamaño de partícula, textura superficial y heterogeneidad, característicos de las muestras en polvo [1] y por otro lado, proporcionó la posibilidad de preparar de manera sintética los patrones de calibración. El TBL es un excelente disolvente para óxidos entre los que se incluyen los carbonatos, sulfatos y nitratos, los cuales son combinación de dos óxidos (uno de los cuales es volátil, como H₂O, CO₂, SO₂, N₂O₅) [1]. De esta manera, mezclando cantidades determinadas de sustancias de alta pureza y disolviendo la mezcla en TBL se pudo reproducir sintéticamente la matriz del candidato a MR.

Por medio de una preparación gravimétrica cuidadosa, se obtuvieron patrones de referencia con matriz idéntica y concentraciones muy cercanas a las de los analitos por certificar, estos son: CaO, MgO, SiO₂, Al₂O₃, K₂O, Fe₂O₃ y TiO₂.

Estos patrones de referencia preparados en el CENAM con sustancias de alta pureza son trazables al patrón nacional de masa.

La estimación de la incertidumbre se realizó de acuerdo a la Guía para estimar la incertidumbre de la medición, documento del CENAM [2] basado en la ISO-GUM.

La validación se realizó con la ayuda del Material de Referencia Certificado SRM 1c, proveniente del National Institute of Standards and Technology.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Diseño de los patrones

Una vez probada la homogeneidad física y química del DMR 59a [3], se realizó un análisis cuantitativo por FRX preparando las muestras como polvos prensados y utilizando los materiales de referencia disponibles (los cuales, inevitablemente, tenían diferencias de matriz con el DMR 59a). Con estos valores preliminares se diseñó la composición para dos patrones sintéticos cuyas concentraciones se estimaron en aproximadamente 5% relativo por arriba y por debajo de la concentración preliminar.

Para el DMR 59a, se realizaron las determinaciones de las pérdidas por secado (110 °C por dos horas) y por calcinación (1050 °C por doce horas). El valor de las pérdidas por calcinación es muy importante ya que es el factor de corrección para los resultados finales al reportar los valores de concentración con respecto a la cantidad de muestra original.

Durante la calcinación y de igual manera, durante la fusión de la muestra, se presentan transformaciones de las especies presentes hasta alcanzar el estado estable oxidado.

En el caso del DMR 59a la mayor parte de las transformaciones se realizan de los diferentes carbonatos de calcio y magnesio a óxidos con la subsecuente pérdida del CO₂.

Al momento de realizar la fusión, se debe mantener el mismo factor de dilución para todas las muestras y MR. La dilución elegida en este trabajo fue un gramo de muestra calcinada por nueve gramos de fundente (TBL). De esta forma, el cálculo para las concentraciones de los patrones sintéticos se realizó con base a un gramo. Posteriormente, los resultados obtenidos deben ajustarse por medio del valor de las pérdidas por calcinación.

Una vez realizados los cálculos para la preparación del patrón sintético, se eligieron las sustancias de alta pureza involucradas en la preparación y se secaron de acuerdo a las indicaciones teóricas dadas en la referencia [4].

Las sustancias químicas de alta pureza utilizadas en este trabajo se mencionan en la figura 1.

Elemento	Substancia	Pureza %
Ca	CaCO ₃	99,9965
Mg	MgO	99,998
Si	SiO ₂	99,999
Al	Al ₂ O ₃	99,995
Fe	Fe ₂ O ₃	99,998
K	KNO ₃	99,997
Ti	TiO ₂	99,995
Na	Na ₂ CO ₃	99,995
Fundente	Tetraborato de litio	99,9+

Figura 1

Preparación de los patrones

El CaCO₃ como fuente de CaO y el SiO₂ se agregaron directamente a la mezcla debido a que la cantidad requerida de esos elementos permitió la pesada directa.

Se prepararon patrones individuales para los siguientes óxidos: Fe₂O₃, MgO, Al₂O₃, K₂O y TiO₂ esto, con el fin de facilitar la pesada y reducir la incertidumbre de preparación pues las cantidades requeridas eran muy pequeñas (p.ej. < 0,0005 g de TiO₂). Al preparar convenientemente los patrones individuales, las cantidades por agregar de cada patrón fueron adecuadas para garantizar un nivel de incertidumbre aceptable.

Todas las pesadas se realizaron siguiendo el procedimiento del área de Metrología de Materiales "Determinación de masa por peso" [5] y verificando la respuesta de la balanza con ayuda de un marco de masas patrón tipo E1.

Todos los componentes se mezclaron manualmente dentro de crisoles de platino, se utilizó un agitador de cuarzo con punta redondeada para no rayar las paredes del crisol, pequeñas partículas de mezcla que quedaron adheridas a las paredes del crisol y a la superficie del agitador fueron retiradas cuidadosamente y depositadas dentro del crisol.

La fusión se realizó en un sistema automático marca Claisse, Bis! que eleva gradualmente la temperatura de la flama hasta alcanzar 1050 °C (± 50 °C) y posteriormente empieza a mezclar el contenido de los crisoles en un movimiento de vaivén. Una vez terminada la homogeneización, el producto de fusión se vacía en moldes de platino de 40 mm de diámetro y al enfriarse, se producen los patrones vitrificados.

Preparación de las muestras fundidas del DMR 59a

Con el valor de las pérdidas por calcinación, se calculó la cantidad necesaria de DMR 59a seco, necesario para producir un gramo de muestra calcinada después de la fusión.

Se agregaron 9 g de TBL y se realizó la mezcla. Las muestras se fundieron siguiendo el mismo programa que los patrones sintéticos.

Se prepararon de manera independiente, 10 muestras fundidas del DMR 59a provenientes de diferentes botellas del lote.

Primera evaluación cuantitativa con muestras fundidas

Una vez que se obtuvieron los dos primeros patrones sintéticos, se midieron por FRX junto con las muestras fundidas del DMR 59a y fue posible hacer una segunda estimación más exacta de la concentración de los elementos a certificar. El método de análisis cuantitativo utilizado fue el "bracketing" [6], que proporciona los resultados más exactos y con un efecto mínimo de inestabilidad instrumental.

Con los nuevos valores obtenidos se diseñaron y prepararon otros dos patrones sintéticos con concentraciones aún más cercanas a las del DMR 59a.

Materiales de control

Se utilizaron dos materiales de referencia:

- El SRM 1c del National Institute of Standards and Technology.
- El MR ES-3 de International Geostandards (este es un material de referencia no certificado).

Para ambos materiales de referencia se realizaron las determinaciones de pérdidas por secado y calcinación con el fin de mantener el factor de dilución adecuado.

Para el SRM 1c del NIST se prepararon seis muestras independientes.

Para el MR ES-3 se prepararon dos muestras independientes.

Estimación de la incertidumbre

Las etapas del proceso de estimación de la incertidumbre se muestran en el diagrama de la figura 2.

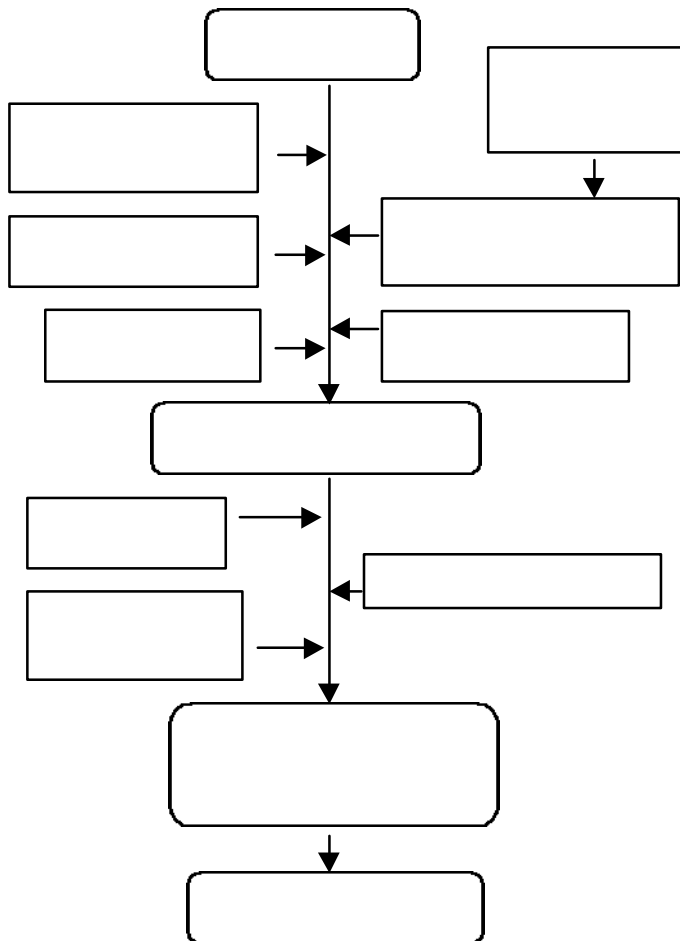


Figura 2. Diagrama de flujo para la estimación de la incertidumbre

La primera etapa es identificar las fuentes de incertidumbre y posteriormente evaluarlas. La manera de realizar la evaluación es a través de los estudios de repetibilidad y exactitud [7]. En la siguiente etapa se analizan las otras fuentes de incertidumbre disponibles, finalmente, las contribuciones individuales de incertidumbre se integran para producir la incertidumbre combinada y la incertidumbre expandida para el proceso completo. Cada patrón sintético se estudió de esta manera para tener al fin, sus valores y sus incertidumbres para cada uno de los siete elementos constituyentes.

La validación de los patrones sintéticos

Se realizó en base a estudios de exactitud y repetibilidad

El estudio de exactitud y de repetibilidad

Este estudio lo constituye la determinación del coeficiente de recuperación [8] (la razón entre el valor calculado y el valor certificado) al analizar el Material de Referencia Certificado SRM 1c como muestra ciega.

En general, el coeficiente de recuperación **R** para una muestra particular se considera integrado por tres componentes [8]:

- R_m Es la estimación del coeficiente de recuperación obtenido al analizar el MRC con los patrones sintéticos preparados. La incertidumbre del R_m está formada por la incertidumbre del valor certificado del MRC y la incertidumbre del valor calculado (la desviación estándar de la media de las réplicas del análisis).
- R_s Es un factor de corrección que toma en cuenta las diferencias entre el coeficiente de recuperación del MRC y el de la muestra real. Para nuestro caso, el factor $R_s = 0$.
- R_{rep} Es un factor de corrección que considera las diferencias de matriz entre el MRC y la muestra real. Para nuestro caso, el factor R_{rep} también se elimina.

Se tiene entonces que:

$$R = R_m \quad (1)$$

La incertidumbre se estima de la siguiente manera:

$$u(R) = R_m \sqrt{\left(\frac{u(R_m)}{R_m}\right)^2 + \left(\frac{u(R_s)}{R_s}\right)^2 + \left(\frac{u(R_{Rep})}{R_{Rep}}\right)^2} \quad (2)$$

$$R_m = \frac{C_{obs}}{C_{MRC}} \quad (3)$$

$$u(R_m) = R_m \sqrt{\left(\frac{s_{obs}}{C_{obs}}\right)^2 + \left(\frac{u(C_{MRC})}{C_{MRC}}\right)^2} \quad (4)$$

Donde:

C_{obs} es el promedio de los resultados del MRC

s_{obs} es la desviación estándar de los resultados obtenidos del MRC

C_{MRC} es la concentración del MRC

$u(R_m)$ es la incertidumbre estándar para la concentración del MRC

RESULTADOS

El valor de la incertidumbre estimada para cada uno de los siete analitos de cada patrón preparado se utilizó en la estimación final de la incertidumbre para la certificación del DMR 59a.

A continuación se presentan los resultados para los coeficientes de recuperación en el análisis del SRM 1c.

Se analizaron las seis muestras preparadas de manera independiente repitiendo el análisis durante tres días consecutivos.

Figura 3. Coeficientes de recuperación para el SRM 1c

Analito	Valor Certificado	Valor obtenido	R %	u(R) %
CaO	50,3 ± 0,03	50,3 ± 0,17	100	0,18
MgO	0,42 ± 0,04	0,39 ± 0,04	93	6,5
SiO ₂	1,13 ± 0,02	1,15 ± 0,02	102	6,1
Al ₂ O ₃	0,336 ± 0,01	0,311 ± 0,03	93	6,8
Fe ₂ O ₃	0,55 ± 0,03	0,53 ± 0,02	96	3,9
K ₂ O	0,28 ± 0,01	0,27 ± 0,01	96	1,8
TiO ₂	0,07 ± 0,01	0,07 ± 0,01	100	7,6

OBSERVACIONES

Los valores obtenidos para los coeficientes de recuperación de todos los analitos, indican una alta efectividad del método (Los resultados se encuentran dentro del intervalo $100 \pm 10\%$).

El MgO y Al₂O₃ presentan los valores más bajos con un valor cercano al 93%. Creemos que durante el proceso de fusión estamos teniendo una pequeña pérdida de Mg y Al ya que el control de la temperatura no es tan riguroso y estas especies químicas son muy ligeras. Consideramos que es necesario realizar una investigación más profunda en cuanto a las condiciones de sublimación para el Mg y Al en las condiciones de fusión. Por otro lado, es necesario realizar las modificaciones pertinentes a nuestro sistema de fusión para mejorar el control de temperatura pues actualmente solo se realiza por medio del flujo del gas.

CONCLUSIONES

El método de preparación empleado para producir los patrones de referencia del análisis de certificación del DMR 59a, mostró buenos resultados y ventajas sobre el método tradicional de análisis por polvos prensados de tal manera que los coeficientes de recuperación fueron aceptables.

Los resultados obtenidos por FRX para certificar el DMR 59a fueron acordes a los resultados obtenidos con otras técnicas analíticas por lo que se consideraron para la emisión de los valores certificados.

Aunque el método es susceptible de mejorarse, los resultados globales hasta este momento son buenos pues el nivel de incertidumbre final satisface completamente los requerimientos para el DMR 59a de acuerdo a su uso en las industrias del cemento y vidrio.

AGRADECIMIENTOS

A los integrantes de la división de Materiales Cerámicos y en especial a la metróloga Edith Zapata Campos.

REFERENCIAS

- [1] Claisse, Fernand, *Glass disks and solutions by fusion in borates*. Corporation Scientifique Claisse, 2nd edition, 1999. Pp. 8.
- [2] Lazos, R. Schmid, W. *Guía para evaluar la incertidumbre de la medición*. Documento en la página web: www.cenam.mx
- [3] Salas, J.A. *Archivo de documentos de preparación y análisis para la certificación del DMR 59a*. CENAM, 2000.
- [4] Perrin, D.D. and Armarego, W.L.F., *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, 1988
- [5] Guardado, J.A., Moreno, G. Procedimiento CENAM No. 600-AC-P.011 *Determinación de masa por peso*. , Marzo, 2000.
- [6] *Linear calibration using reference materials*, ISO 11095, 1994. Sección 8.3.
- [7] Quantifying uncertainty in analytical measurement. LGC. London. EURACHEM, 1995.
- [8] Barwick, V.J, Stephen L.R. *The evaluation of measurement uncertainty from validation studies*. Accred Qual Assur (2000)5; 47-53.