

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



"ANALISIS QUIMICO DE MATERIALES
SILICOALUMINOSOS POR FLUORESCENCIA DE
RAYOS-X"

POR
Q.I. JORGE A. CABRIALES GARCIA

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO
DE MAESTRIA EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD EN
QUIMICA ANALITICA

MAYO 2002

TM

Z5521

FCQ

2002

.C3



1020147952

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**“ANÁLISIS QUÍMICO DE MATERIALES
SILICOALUMINOSOS POR FLUORESCENCIA DE
RAYOS-X”**

POR

Q.I. JORGE A. CABRIALES GARCIA

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO
DE MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD EN
QUÍMICA ANALÍTICA**

MAYO 2002

300921

TM
ZSS21
FCQ
2002
•E3



FONDO
TESIS

**“ANÁLISIS QUÍMICO DE MATERIALES
SILICOALUMINOSOS POR FLUORESCENCIA DE
RAYOS-X”**

Aprobación de la Tesis:

**M.C. Alejandro García García
Asesor y director de tesis**

**M.C. Perla Elizondo Martínez
Revisor y Sinodal**

**Dra. Blanca Nájera Martínez
Revisor y Sinodal**

**Dra. Rocío Castro Ríos
Revisor y Sinodal**



**Dra. Cecilia O. Rodríguez González
Coordinadora de la Escuela de Graduados
en Ciencias**

PREFACIO

Esta tesis es presentada a la Universidad Autónoma de Nuevo León para optar al grado académico de Maestro en Ciencias con Especialidad en Química Analítica. La investigación fue llevada a cabo bajo la asesoría del M.C. Alejandro García García. El objetivo de este trabajo es desarrollar una metodología de análisis químico, basado en fluorescencia de rayos-X, que permita realizar análisis de materiales silicoaluminosos con relativa rapidez y flexibilidad, abarcando la gran variedad de minerales que los contienen con precisión aceptable. La información generada por este método servirá como base para el diseño y desarrollo de mezclas para la síntesis de clinker de cemento portland y de otros tipos de clinkers especiales. El producto final de esta tesis es el método desarrollado y su campo de aplicación, con sus ventajas y limitaciones bien definidas, que constituya una alternativa real para el análisis espectroquímico de materiales silicoaluminosos.

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
RESUMEN	<i>viii</i>
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	
1.1. Proceso de elaboración de cemento portland	2
1.2. Materiales silicoaluminosos	4
1.3. Métodos de análisis de materiales silicoaluminosos	7
1.3.1. Análisis vía húmeda	7
1.3.2. Análisis por fluorescencia de rayos-X	12
1.3.2.1. Efecto matriz	15
1.3.2.2. Eliminación del efecto matriz	18
CAPÍTULO II. PARTE EXPERIMENTAL	
2.1. Instrumentos y equipos	22
2.2. Materiales y reactivos	22
2.3. Preparación de estándares	23
2.3.1. Preparación de los reactivos	23
2.3.2. Preparación de los estándares	23
2.4. Preparación de especímenes	25
2.5. Curvas de calibración	28
2.5.1. Evaluación estadística de la calibración	29
2.5.1.1. Parámetros estadísticos de la calibración	30
2.5.1.2. Valores anómalos	32
2.6. Validación del Método	34
2.6.1. Linealidad	35
2.6.1.1. Prueba de significación t	36
2.6.1.2. Prueba de significación F	37
2.6.1.3. Análisis de residuales d_i	38

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
2.6.2. Límite de detección LD y límite de cuantificación LC	40
2.6.3. Exactitud del Método	41
2.6.4. Precisión del método	42
CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
3.1. Preparación diluida 0.5:9.5	44
3.1.1. Preparación de especímenes	44
3.1.2. Calibración	45
3.1.2.1. Evaluación de la calibración	47
3.2 Preparación concentrada 2:8	50
3.2.1. Preparación de especímenes	50
3.2.2. Evaluación de la calibración	52
3.2.3. Validación del método	55
CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES	66
CAPÍTULO V. TENDENCIAS DE ANÁLISIS	69
ANEXO A	74
ANEXO B	96
ANEXO C	98
ANEXO D	105
BIBLIOGRAFÍA	115

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Pág.
1.1. Diagrama de producción de cemento portland	3
1.2. Diagrama para el análisis químico vía húmeda	9
1.3. Generación de rayos-X secundarios	13
1.4. Efectos de absorción e incremento debidos a la matriz	18
2.1. Posible resultados obtenidos en el análisis de residuales	39
3.1. Curvas de calibración obtenidas para SiO ₂ (a) y SO ₃ (b) empleando la preparación 0.5:9.5	48
3.2. Curvas de calibración obtenidas para SiO ₂ (a) y SO ₃ (b) empleando la preparación 2:8	53
3.3. Gráficas de análisis de residuales obtenidas para el SiO ₂ (a) y el TiO ₂ (b). Preparación 2:8	56
5.1. Equipos portátiles disponibles en el mercado	71
5.2. Esquema del equipo CHEMIN	72
A.1. Curva de calibración SiO ₂	74
A.2. Curva de calibración Al ₂ O ₃	76
A.3. Curva de calibración Fe ₂ O ₃	78
A.4. Curva de calibración CaO	80
A.5. Curva de calibración MgO	82
A.6. Curva de calibración SO ₃	84
A.7. Curva de calibración Na ₂ O	85
A.8. Curva de calibración K ₂ O	87
A.9. Curva de calibración TiO ₂	89

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Pág.
A.10. Curva de calibración P_2O_5	91
A.11. Curva de calibración Mn_2O_3	93
C.1. Gráfica de análisis de residuales obtenida para SiO_2	98
C.2. Gráfica de análisis de residuales obtenida para Al_2O_3	98
C.3. Gráfica de análisis de residuales obtenida para Fe_2O_3	99
C.4. Gráfica de análisis de residuales obtenida para CaO	99
C.5. Gráfica de análisis de residuales obtenida para MgO	100
C.6. Gráfica de análisis de residuales obtenida para SO_3	100
C.7. Gráfica de análisis de residuales obtenida para Na_2O	101
C.8. Gráfica de análisis de residuales obtenida para K_2O	101
C.9. Gráfica de análisis de residuales obtenida para TiO_2	102
C.10. Gráfica de análisis de residuales obtenida para P_2O_5	102
C.11. Gráfica de análisis de residuales obtenida para Mn_2O_3	103

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
1.1. Materiales usados en la elaboración de cemento portland	3
1.2. Ejemplos típicos de rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas y algunos minerales que las conforman	6
1.3. Composición química media de diversas rocas	7
1.4. Desarrollo cronológico de la espectrometría de rayos-X	16
2.1. Composición porcentual para la serie de 10 estándares.	26
2.2. Composición porcentual para la serie de 14 estándares.	27
3.1. Errores de preparación obtenidos para la dilución 0.5:9.5	49
3.2. Errores de preparación obtenidos para la preparación 2:8	53
3.3. Resultados de la prueba F para la evaluación de datos anómalos	54
3.4. Parámetros estadísticos evaluados para las curvas de calibración	54
3.5. Resultados obtenidos en la evaluación de linealidad	56
3.6. Límite de detección y cuantificación del método	57
3.7. Concentraciones obtenidas para muestras certificadas evaluadas con la curva de calibración	59
3.8. Comparación de la composición teórica de un clinker preparado con la arcilla certificada NCSDC73319 y los resultados obtenidos en un análisis por FRX en una curva de materiales certificados NIST	60
3.9. Precisión del instrumento para análisis de materiales silicoaluminosos	61
3.10. Repetibilidad intra-ensayo obtenida para la muestra NCSDC73321	62
3.11. Validación de la metodología de análisis para materiales silicoaluminosos por fluorescencia de rayos-X	63
4.1. Error del método de análisis de arcillas por XRF	66

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
A.1. Resultados obtenidos para la curva de calibración SiO_2	74
A.2. Resultados obtenidos para la curva de calibración Al_2O_3	76
A.3. Resultados obtenidos para la curva de calibración Fe_2O_3	80
A.4. Resultados obtenidos para la curva de calibración CaO	81
A.5. Resultados obtenidos para la curva de calibración MgO	82
A.6. Resultados obtenidos para la curva de calibración SO_3	84
A.7. Resultados obtenidos para la curva de calibración Na_2O	85
A.8. Resultados obtenidos para la curva de calibración K_2O	87
A.9. Resultados obtenidos para la curva de calibración TiO_2	89
A.10. Resultados obtenidos para la curva de calibración P_2O_5	90
A.11. Resultados obtenidos para la curva de calibración Mn_2O_3	92

RESUMEN

RESUMEN

En este trabajo se describe el desarrollo y validación de un método de análisis por fluorescencia de rayos-X para materiales silicoaluminosos.

Se puede cuantificar SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , SO_3 , Na_2O , K_2O , TiO_2 , P_2O_5 y Mn_2O_3 en los intervalos de concentración en los que los materiales silicoaluminosos suelen emplearse en la industria cementera.

Para la validación del método se determinaron la linealidad, el límite de detección, el límite de cuantificación, la exactitud y la repetibilidad del instrumento e intra-ensayo.

La simulación de la matriz de un material a partir de estándares sintéticos proporciona, en el desarrollo de métodos analíticos, la ventaja de trabajar en los intervalos de concentración en los que los materiales de interés se presenten.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

1.1. PROCESO DE ELABORACIÓN DE CEMENTO PORTLAND

El clinker del cemento portland se manufactura a partir de, fundamentalmente, dos materias primas, la primera de las cuales está constituida por material calcáreo (como fuente de calcio) principalmente; la segunda de ellas la forma un material arcilloso (como fuente de aluminio y silicio). Estos componentes deben mezclarse en la proporción adecuada y molerse finamente. La mezcla denominada harina cruda pasa a un horno rotatorio en donde se calienta lentamente hasta el punto de sinterización. El producto formado, llamado clinker, se enfría, se mezcla con yeso y se muele hasta obtener un polvo muy fino, que constituye el cemento portland¹⁻³. El esquema de producción correspondiente se presenta en la figura 1.1.

Para la elaboración de cemento portland se puede usar una variedad considerable de materiales, algunos de los cuales se listan en la tabla 1.1; sin embargo, el número de fuentes disponibles para tal efecto, se puede reducir si los materiales contienen cantidades apreciables de compuestos que afecten la calidad del cemento, tales como, MgO, Pb, Zn y sus compuestos, fosfatos, sulfatos, sulfuros, álcalis, etc³.

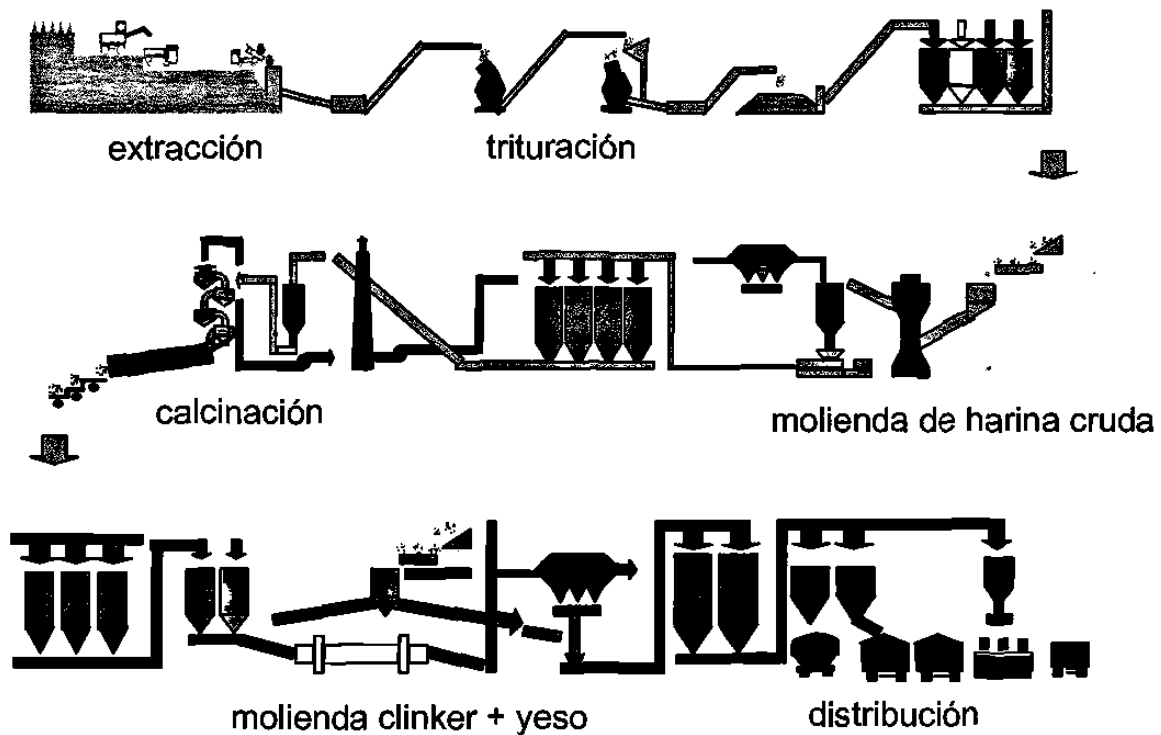


Figura 1.1. Diagrama de producción del cemento portland.

TABLA 1.1. Materiales usados en la elaboración de cemento portland.

MATERIALES		
FUENTE DE CALCIO	FUENTE DE ALUMINIO	FUENTE DE SILICIO
Caliza petrificada	Diáspora	Arena sílica
Tizas	Pizarras	Arenisca cuarcítica
Mármol	Esquistos	Cuarcita
Cretas	Caolines	Pizarra
Margas	Tobas	Diatomita
Conchas de ostras	Bauxita	
Arena de Arganito	Gramito	

De la misma forma en que la presencia de ciertos compuestos afecta la calidad del cemento, el empleo de una proporción inadecuada de los materiales de partida impactará en la calidad del producto final, es decir, una pequeña variación en las relaciones establecidas para los componentes principales, puede ser suficiente para cambiar las características de quemado, la formación correcta del clinker de la mezcla o las propiedades del cemento^{1,2}.

Lo anterior obliga a llevar a cabo un control de calidad estricto sobre las materias primas, así como la dosificación de las mismas, para lo cual es importante conocer su composición química.

1.2. MATERIALES SILICOALUMINOSOS

Las materias primas que se emplean en la industria del cemento se encuentran en la naturaleza en un gran número de variedades, formando parte de la corteza terrestre.

Estos materiales se forman a través de mecanismos muy diversos de entre los cuales podemos mencionar:

1. Solidificación del magma, dando lugar a la formación de rocas ígneas.
2. Desgaste de las rocas ígneas debido a la acción del viento y el agua, formando las rocas sedimentarias.
3. Efectos de calor, presión, fluidos y gases químicamente activos sobre las rocas, originando las rocas metamórficas^{4,5}.

La corteza terrestre, hasta una profundidad de 16 Km, está compuesta por un 95% de rocas ígneas, y un 5% de rocas sedimentarias (4% de pizarra, 0.75% arenisca y 0.25% caliza)⁶, las cuales están formadas, casi en su totalidad, por compuestos de oxígeno, en especial silicatos de Al, Na, K, Ca, Mg y Fe.

La tabla 1.2 lista ejemplos típicos de rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas y algunos de los minerales que las conforman.

Dada la amplia diversidad de minerales que conforman las rocas de la corteza terrestre, éstas presentan una composición química variable, como puede verse en la tabla 1.3.

El análisis químico de este tipo de materiales, que se emplean en la industria del cemento, se lleva a cabo por el método tradicional de vía húmeda, el cual es un método laborioso y lento para generar resultados, debido a la dificultad para disolver este tipo de materiales, así como a la

serie de pasos a seguir para la separación y cuantificación de los diferentes elementos que los conforman. Tales características han motivado el desarrollo de nuevos métodos de análisis más prácticos y rápidos

Tabla 1.2. Ejemplos típicos de rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas y algunos minerales que las conforman⁵.

ÍGNEAS	SEDIMENTARIAS	METAMÓRFICAS
Granito	Pizarra	Gneis
Gabro	Arenisca	Esquisto
Peridotita	Caliza	Mármol
Basalto	Conglomerado	Cuarcita
Riolita, etc	Tilita, etc	Pizarra dura, etc

MINERALES CARACTERÍSTICOS		
Ortoclasa	Cuarzo	Estaurolita
Pertita	Calcita	Cianita
Microclina	Minerales arcillosos	Andalucita
Plagioclasa	Minerales de precipitados	Sillimanita
Cuarzo	químicos y orgánicos	Cordierita
Nefelina	Halita	Granate
Leucita	Silvita	Zoisita
Horblenda	Yeso	Wollastonita
Augita	Anhidrita	Tremolita
Biotita	Glaucomita	Clorita
Muscovita	Pedernal	Grafito
Olivino	Carbonatos	Talco, etc
Materia vítrea, etc	Dolomita, etc	

Tabla 1.3. Composición química media de diversas rocas⁵.

Componente	Material (% P/P)			
	Roca ígnea	Pizarra blanda	Arenisca	Caliza
SiO ₂	59.14	58.10	78.23	5.19
Al ₂ O ₃	15.34	15.4	4.77	0.81
Fe ₂ O ₃	3.08	4.02	1.07	0.54
FeO	3.80	2.45	0.30	-
CaO	5.08	3.11	5.50	42.57
MgO	3.49	2.44	1.16	7.89
SO ₃	-	0.64	0.07	0.05
Na ₂ O	3.84	1.30	0.45	0.05
K ₂ O	3.13	3.24	1.31	0.33
TiO ₂	1.05	0.65	0.25	0.06
P ₂ O ₅	0.30	0.17	0.17	0.04
BaO	0.06	0.05	0.05	-
CO ₂	-	2.63	5.03	41.54
H ₂ O	1.15	5.00	1.63	0.77
C	-	0.80	-	-

1.3. MÉTODOS DE ANÁLISIS DE MATERIALES SILICOALUMINOSOS

1.3.1. ANÁLISIS VÍA HUMEDA

El análisis químico de aluminosilicatos por vía húmeda, método clásico de descomposición de la muestra y cuantificación de sus óxidos por separado o en serie, se realiza en un tiempo aproximado de 8 horas

para los materiales calcinados y más de 24 hrs. Para los materiales crudos.

Lo anterior hace que el análisis por vía húmeda sea impráctico si consideramos que en la mayor parte de las plantas de la industria del cemento, la toma de muestras y su correspondiente análisis se realiza cada hora. Así, con esta metodología, de ser necesaria una corrección al proceso, ésta se realizaría después de que pasaran 8 o 24 horas de producción, tiempo en que se habrían generado cantidades considerables de producto fuera de especificación.

Además, el análisis por vía húmeda, es un proceso difícil que requiere de un analista que tenga un amplio conocimiento de la química involucrada en las operaciones así como suficiente destreza para llevar a cabo el trabajo⁷⁻⁹.

La serie de pasos que se involucran en el análisis vía húmeda se muestran en la figura 1.2. Las reacciones involucradas en el proceso se listan a continuación⁸⁻¹¹.

Los materiales se disuelven realizando una fusión alcalina y posteriormente una disolución en HCl.

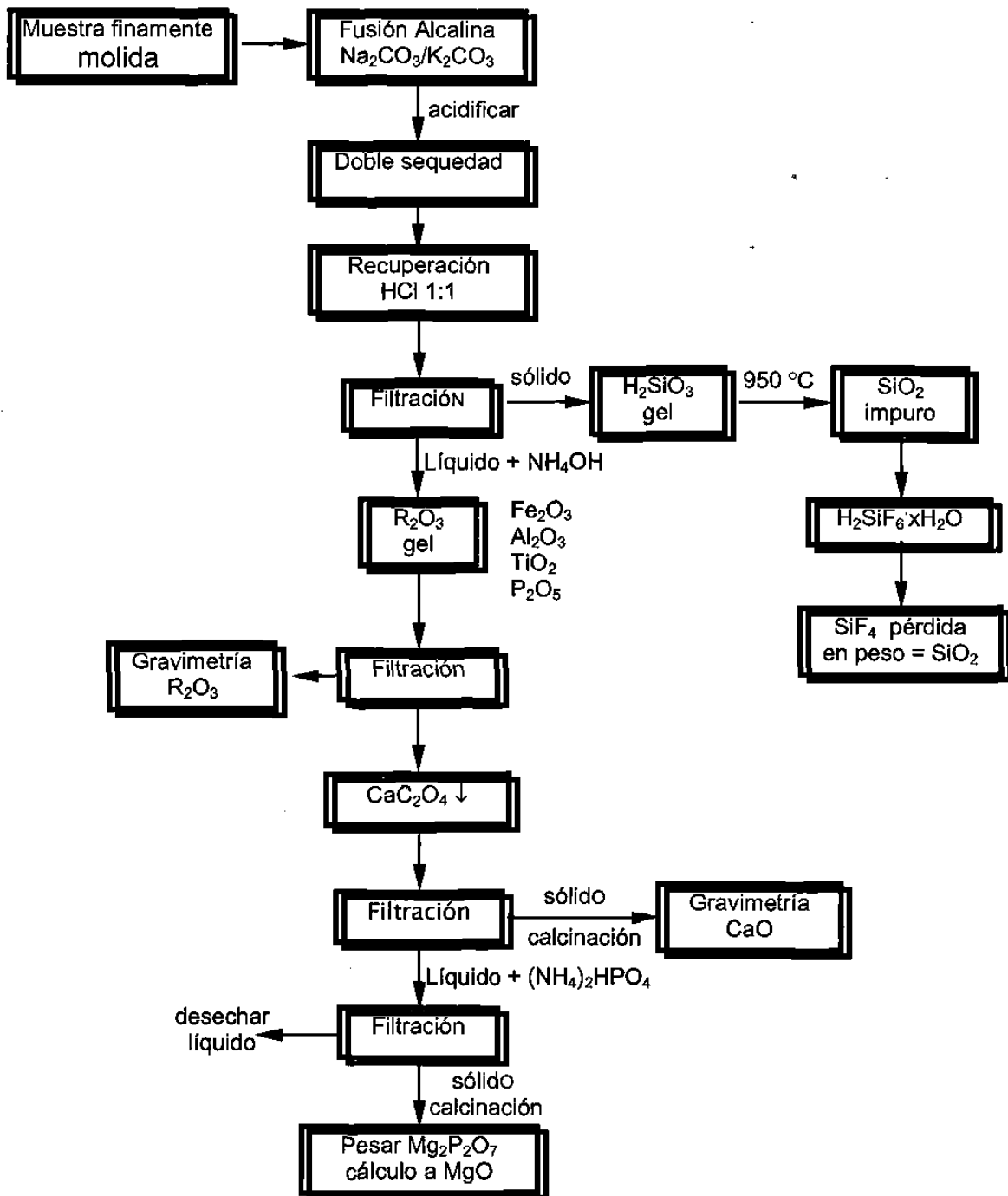
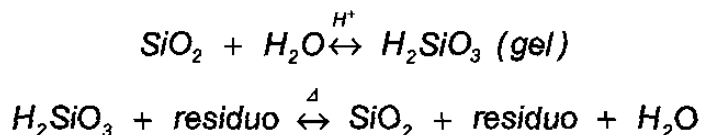
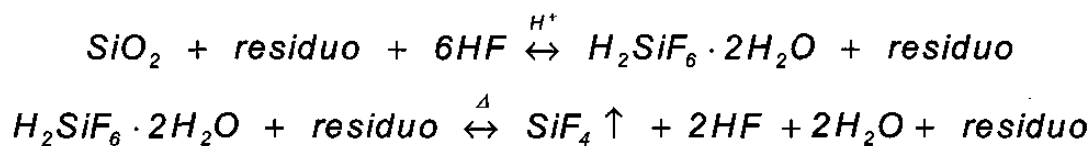


Figura 1.2. Diagrama para el análisis químico vía húmeda

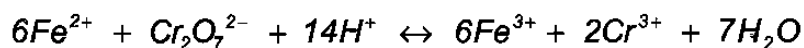
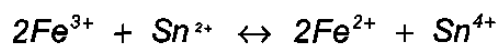
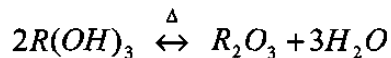
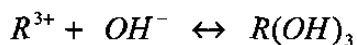
El residuo insoluble se somete a una doble evaporación, hasta sequedad de la solución de ácido clorhídrico para convertir todo el dióxido de silicio a su forma insoluble; el residuo de la doble sequedad se extrae con HCl, se filtra y se calcina el sólido.



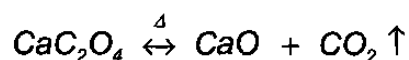
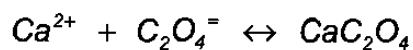
La determinación del óxido de silicio se realiza por volatilización del mismo a partir del residuo insoluble, con ácido fluorhídrico; el porcentaje de SiO₂ se calcula a partir de la diferencia de masa obtenida.



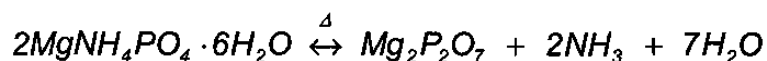
Los iones aluminio y fierro se precipitan, a partir del filtrado obtenido de la determinación de sílice, con NH₄OH. El precipitado se calcina y pesa a la forma de óxidos metálicos (R₂O₃). El Fe₂O₃ se puede determinar por separado, realizando una titulación con una solución de K₂Cr₂O₇. El valor del porcentaje de Fe₂O₃ se resta al del R₂O₃ para obtener el porcentaje de Al₂O₃.



El filtrado obtenido de la precipitación del R_2O_3 se utiliza para la determinación del óxido de calcio. El CaO se precipita como oxalato, se filtra y calcina.



El óxido de magnesio se obtiene a partir del filtrado de la determinación del óxido de calcio, precipitándolo como un fosfato de magnesio y amonio, el cual posteriormente se calcina y pesa a la forma de pirofosfato de magnesio.



1.3.2. ANÁLISIS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS-X

El análisis químico de materiales silicoaluminosos, usando el método tradicional de vía húmeda, es invariablemente complicado por la dificultad de llevar los materiales a solución. Como vía alterna a este análisis se inició el desarrollo de métodos analíticos instrumentales que ofrecieran ventajas con respecto a los frecuentemente tediosos métodos tradicionales¹².

De entre los diversos métodos instrumentales, el método de fluorescencia de rayos-X, se considera como más adecuado, debido a las ventajas que presenta, como son: rapidez en el análisis, fácil preparación de la muestra y no-destrucción de la misma, etc.

La espectrometría de fluorescencia de rayos-X es un método de análisis cualitativo y cuantitativo para elementos químicos basado sobre la medición de las longitudes de onda y las intensidades de las líneas espectrales emitidas por excitación secundaria. El rayo primario procedente de un tubo de rayos-X irradia la muestra, excitando cada elemento para emitir líneas espectrales secundarias, teniendo longitudes de onda características de cada elemento e intensidades relacionadas a su concentración¹²⁻¹⁴. La figura 1.3 muestra un esquema de la interacción de los rayos-X con la materia.

El desarrollo de espectrómetros de emisión de rayos-X para análisis elemental comenzó a finales de los 50's y principios de los 60's, aunque la espectroscopia de rayos-X surge en 1911 cuando Barkla obtuvo la primer evidencia positiva del espectro de emisión de rayos-X característicos. La tabla 1.4 presenta el desarrollo cronológico de la espectrometría de rayos-x.

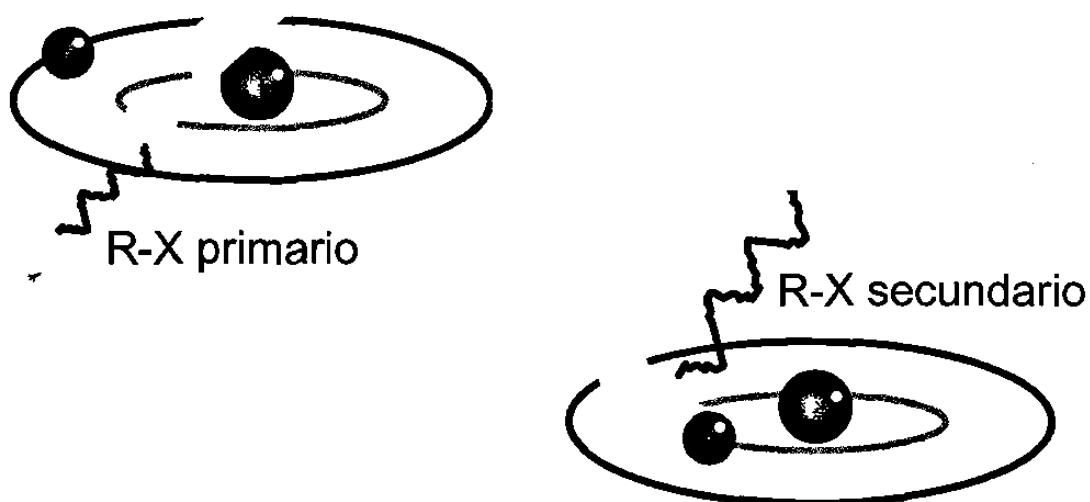


Figura 1.3. Generación de rayos-X secundarios

Entre las ventajas de la técnica de espectroscopia de fluorescencia de rayos-x podemos mencionar:

- 1) Selectividad.
- 2) Técnica no destructiva.
- 3) Análisis de sólidos, pastillas, polvos, líquidos o incluso gases, de materiales tanto metálicos como minerales, cerámicos, plásticos, textiles, papel, etc.
- 4) Método relativamente rápido.
- 5) Mejoría en el control de proceso.
- 6) Análisis para amplios intervalos de concentración.
- 7) Análisis multielemental para elementos con número atómico mayor al del flúor.
- 5) Técnica sensitiva, con buena precisión y exactitud.

Las desventajas que presenta son:

- 1) Dificultad para el análisis de elementos ligeros con número atómico menor al del flúor.
- 2) La medición se realiza sobre una delgada capa superficial (≤ 0.01 mm).
- 3) Las relaciones entre intensidad y concentración pueden ser seriamente afectados por la matriz (efecto matriz).
- 4) Los estándares empleados para el análisis cuantitativo deben tener la misma composición química de la muestra, así como

ser preparados de la misma forma en la que ésta sea preparada (pastilla, polvo, fundido, líquido).

1.3.2.1. EFECTO MATRIZ

En condiciones ideales la Intensidad de un elemento A en una Matriz M (I_{AM}) sería dada por la siguiente ecuación¹³:

$$I_{AM} = W_{AM}I_{AA} \quad (1)$$

donde: W_{AM} es la fracción en peso del analito A en la matriz M y I_{AA} es la intensidad de la línea del analito en su forma pura.

Debido a posibles interferencias de la matriz, la ecuación anterior comúnmente no se puede aplicar; el parámetro I_{AM} está dado en función de los parámetros anteriores y de la matriz misma. Esta dependencia se puede expresar como:

$$I_{AM} = f(W_{AM}, I_{AA}, M) \quad (2)$$

La influencia que la matriz ejerce sobre I_{AM} es lo que generalmente se conoce como efecto matriz.

Tabla 1.4. Desarrollo cronológico de la espectrometría de rayos-X¹³

1895	W.C. Roentegen descubre los rayos-X
1896	J. Perrin midió la intensidad de los rayos-X usando una cámara de ionización
1909	C.G. Barkla evidenció los bordes de absorción
1911	C.G. Barkla notó evidencia de las series de líneas de emisión las cuales designó como K, L, M, N, etc
1912	M.Von Laue, W. Friedrich y E.P. Knipping demostraron la difracción de rayos-X por cristales
1913	W.L. y W.H. Bragg construyeron el espectrómetro de rayos-X de Bragg
1913	H.G.J. Moseley mostró la relación entre la longitud de onda de las líneas espectrales y el número atómico estableció que las líneas del cobre son más fuertes que las líneas del zinc en un espectro de rayos-X de un bronce, por lo tanto estableció la base del análisis de rayos-X espectroquímico cualitativo y cuantitativo
1913	W. D. Coolidge introduce el tubo de rayos-X de filamento caliente y alto vacío
1913-23	M. Siegbahn efectuó su trabajo clásico de medición de longitud de onda de los espectros de rayos-X de los elementos químicos
1922	A. Hadding aplica por primera vez el análisis químico a minerales con espectro de rayos-X
1923	D. Coster y G. Von Hevesy descubren el hafnio, el primer elemento que fue identificado por su espectro de rayos-X
1924	W. Solter construyó un espectrómetro de rayos-X usando colimadores paralelos
1928	H. Geiger y W. Muller desarrollaron el detector de tubo lleno de gas con alto grado de confiabilidad
1928	R. Glocker y H. Schreiber aplicaron espectrometría de rayos-X de emisión secundaria (Fluorescencia)
1948	H. Friedman y L.S. Bircks construyeron el prototipo del primer espectrómetro de emisión secundaria comercial
1949	R. Castaing y A. Guinier construyeron el primer espectrómetro electroprobe de rayos-X de emisión primaria
60's	Se comenzó a utilizar la técnica analítica de fluorescencia de rayos-X en la industria del cemento, debido a ser un proceso continuo que requiere de un control químico con una velocidad de respuesta alta, a fin de mantener la composición química de la mezcla de materiales bajo ciertos límites que determinan el potencial de la calidad del cemento a producir

El efecto matriz puede manifestarse, ya sea por una diferencia en la absorción de la radiación primaria y/o fluorescente (efecto de absorción), o como un incremento en la intensidad de la radiación (efecto de incremento).

Los efectos de absorción e incremento pueden explicarse a través de la figura 1.4.

La absorción primaria ocurre debido a que todos los elementos que conforman la matriz pueden absorber los fotones de la fuente primaria, así la radiación primaria disponible para la excitación del analito (A) puede ser modificada por otro elemento (B) de la matriz, la figura 1.4 (a) muestra un esquema de la absorción de radiación primaria. La absorción secundaria ocurre cuando la radiación emitida por el analito (A) es absorbida por otro elemento en la matriz (B), el esquema de este efecto es mostrado en la figura 1.4 (b). La figura 1.4 (c) muestra el efecto de incremento, el cual ocurre cuando el analito (A) absorbe la radiación secundaria emitida por otro elemento (B) de la matriz^{13,14}.

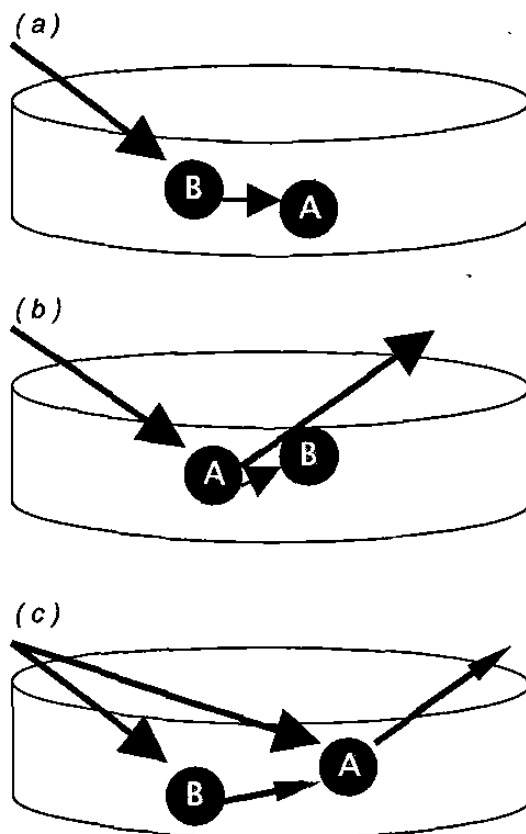


Figura 1.4. Efectos de absorción e incremento debidos a la matriz

1.3.2.2. ELIMINACIÓN DEL EFECTO MATRIZ

El efecto matriz o efecto absorción-incremento que afecta la relación entre la intensidad y la concentración se puede eliminar a través de diversos métodos, dentro de los cuales se pueden mencionar los siguientes: 1) estandarización interna, 2) dilución, 3) método de películas delgadas, 4) correcciones matemáticas, etc^{12,13}.

Los primeros tres métodos son considerados como métodos físicos ya que requieren de un pre-tratamiento de la muestra. Estos métodos han sido desplazados por los métodos de corrección matemática y son aplicados a problemas analíticos particulares en el cual la rapidez de la determinación no es primordial.

Entre los diferentes métodos de corrección matemática se podría mencionar dos de los más empleados: 1) el método del parámetro fundamental, 2) el método de coeficientes empíricos^{12,15}.

El método del parámetro fundamental parte de la relación matemática entre la intensidad de un elemento específico con las concentraciones individuales de todos los componentes en la matriz del material analizado, es decir $I_i = f(C_i, C_j, \dots, C_n)$, ecuación desarrollada inicialmente por Sherman¹⁵. La ecuación involucra parámetros físicos tales como: la superficie de la muestra, los campos de fluorescencia de los distintos componentes, los coeficientes de absorción de masa para la radiación primaria y fluorescente, etc. El método involucra el establecimiento de una serie de ecuaciones que tengan como incógnitas las concentraciones de los componentes. La resolución de las ecuaciones debido a su complejidad se realiza por un procedimiento iterativo. La principal limitante de este método es que para algunos elementos no son conocidos todos los parámetros físicos involucrados en las ecuaciones.

El método de los coeficientes empíricos, al igual que el método del parámetro fundamental, establece una relación entre la intensidad de un elemento con las concentraciones de los componentes de la matriz. A diferencia del método anterior, este método involucra el establecimiento de una serie de ecuaciones que contenga las concentraciones de los componentes individuales junto con coeficientes de corrección (α_{ij}) adecuados que reflejan la influencia de la composición sobre la intensidad fluorescente de todos los componentes. La determinación de los coeficientes α_{ij} puede realizarse con el uso de estándares y empleando métodos de regresión múltiple.

CAPÍTULO II

PARTE

EXPERIMENTAL

PARTE EXPERIMENTAL

2.1. INSTRUMENTOS Y EQUIPOS

- Espectrómetro de rayos-X, S4 Explorer Bruker
- Perladora, Claisse Fluxy
- Horno eléctrico Termolyne 62700
- Horno eléctrico de alta temperatura Termolyne 46200.

2.2. MATERIALES Y REACTIVOS

- SiO₂ patinal marca Merck.
- Al₂O₃ grado reactivo marca JT Baker.
- Fe₂O₃ grado reactivo marca JT Baker.
- CaCO₃ anhidro grado reactivo marca JT Baker.
- MgCO₃ anhidro grado reactivo Baker & Adamson.
- CaSO₄ anhidro grado reactivo marca JT Baker.
- Na₂C₂O₄ grado reactivo marca JT Baker.
- K₂CO₃ anhidro grado reactivo marca JT Baker.
- TiO₂ grado reactivo marca JT Baker.
- (NH₄)₂HPO₄ grado reactivo marca JT Baker.

- MnO_2 grado reactivo marca JT Baker.
- $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ spectramelt A10 marca Merck.
- LiBO_2 - Metaborato (50:50) marca Claisse
- Acetona grado reactivo marca DEQ.
- Crisoles de porcelana
- Crisoles de platino

2.3. PREPARACIÓN DE ESTÁNDARES

2.3.1. PREPARACIÓN DE LOS REACTIVOS

Los reactivos se secaron en una estufa a $110\text{ }^\circ\text{C}$ con el objeto de eliminar las moléculas de agua. El Fe_2O_3 se calentó a $600\text{ }^\circ\text{C}$ en un horno eléctrico durante una noche para asegurar que todo el Fe presente estuviese oxidado, posteriormente se realizó una titulación con $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ para determinar la cantidad de Fe^{3+} presente en el reactivo.

2.3.2 PREPARACIÓN DE LOS ESTÁNDARES

A partir de los reactivos secos, se prepararon dos series de 10 y 14 estándares con intervalos de composición, tales que, simularan las matrices de los materiales que conforman la corteza terrestre y que

comúnmente son empleados como materia prima en la industria del cemento.

Una vez, establecidas las composiciones de cada estándar se calcularon las cantidades de reactivos que deberían ser pesadas. Los reactivos se pesaron y mezclaron en un mortero de ágata, para facilitar la homogeneización de la mezcla se agregó un poco de acetona.

Se empleó 1 g de cada estándar para la determinación de la pérdida por ignición, la cual se llevó a cabo empleando crisoles de porcelana y sometiendo las muestras a una temperatura de 950 °C durante 1 hora, inicialmente, y posteriormente durante 15 minutos hasta obtener un peso constante. Conocido el porcentaje de pérdida por ignición de cada estándar y considerando la pureza de los reactivos usados, así como los gramos utilizados de cada reactivo en la preparación del estándar, se recalcularon las concentraciones, en porcentaje, de los elementos en su forma de óxidos en base ígnea. La composición final de los estándares se muestra en las tablas 2.1 y 2.2.

2.4. PREPARACIÓN DE ESPECÍMENES

El método de preparación de especímenes empleado fue el método de fusión con bórax, el cual es considerado el más efectivo para la preparación de especímenes homogéneos. Este método fue propuesto por Claisse en 1957 e involucra una fusión de la muestra con un exceso de tetraborato de sodio o litio y formación de una perla sólida. La reacción química en el fundido convierte las fases presentes en la muestra en un vidrio homogéneo de dimensiones controlables¹⁶.

Se trabajaron dos curvas de calibración con diferente fundente, dilución y peso final del espécimen. Los estándares se prepararon por triplicado, con una relación 0.5:9.5 estándar calcinado-tetraborato de litio para la curva con estándares diluidos y con un peso final del espécimen de 7.5 g, el mínimo necesario para llenar el molde de platino. La curva con menor dilución se preparó con relación 2:8 estándar calcinado-fundente, donde el fundente empleado fue una mezcla 50:50 de tetraborato-metaborato de litio y masa final del espécimen de 10 g, la cantidad máxima recomendada para el llenado del molde de platino.

Tabla 2.1. Composición porcentual para la serie de 10 estándares.

	STD_01	STD_02	STD_03	STD_04	STD_05	STD_06	STD_07	STD_08	STD_09	STD_10
SiO ₂	59.22	60.91	62.86	64.44	66.17	67.81	69.22	71.21	72.65	74.43
Al ₂ O ₃	21.31	19.12	17.08	14.86	12.70	10.47	8.23	6.17	3.95	1.82
Fe ₂ O ₃	3.11	3.52	3.97	4.44	4.95	5.40	5.86	6.40	6.88	7.37
CaO	7.41	6.86	6.01	5.36	4.53	3.82	3.64	2.42	1.72	1.02
MgO	1.43	2.32	2.98	3.73	4.52	5.22	5.94	6.62	7.56	8.19
SO ₃	1.05	1.06	0.86	0.67	0.59	0.49	0.39	0.27	0.16	0.05
Na ₂ O	0.85	1.01	1.50	2.01	2.45	2.97	3.47	4.03	4.53	4.99
K ₂ O	4.99	4.44	3.87	3.46	2.91	2.49	1.84	1.35	0.83	0.31
TiO ₂	0.08	0.24	0.35	0.54	0.69	0.88	1.04	1.16	1.37	1.51
P ₂ O ₅	0.53	0.46	0.41	0.36	0.31	0.25	0.19	0.14	0.08	0.04
Mn ₂ O ₃	0.03	0.05	0.09	0.12	0.18	0.19	0.20	0.23	0.27	0.28
Suma	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

SiO ₂	13.1553	13.6686	14.0811	14.5696	15.0413	15.5665	16.0681	16.5251	17.1249	17.5319
Al ₂ O ₃	4.7348	4.2919	3.8264	3.3586	2.8864	2.4031	1.9110	1.4320	0.9313	0.4291
Fe ₂ O ₃	0.6916	0.7898	0.8882	1.0041	1.1248	1.2391	1.3608	1.4843	1.6217	1.7356
CaO	1.6456	1.5402	1.3472	1.2112	1.0307	0.8774	0.8443	0.5614	0.4047	0.2403
MgO	0.3171	0.5211	0.6683	0.8425	1.0285	1.1985	1.3785	1.5374	1.7820	1.9293
SO ₃	0.2326	0.2377	0.1934	0.1524	0.1346	0.1129	0.0894	0.0624	0.0373	0.0114
Na ₂ O	0.1882	0.2268	0.3361	0.4551	0.5558	0.6826	0.8055	0.9361	1.0673	1.1766
K ₂ O	1.1076	0.9957	0.8666	0.7829	0.6614	0.5718	0.4263	0.3127	0.1959	0.0728
TiO ₂	0.0175	0.0545	0.0817	0.1224	0.1566	0.2015	0.2405	0.2690	0.3233	0.3559
P ₂ O ₅	0.1186	0.1036	0.0927	0.0824	0.0699	0.0584	0.0441	0.0313	0.0200	0.0083
Mn ₂ O ₃	0.0069	0.0122	0.0196	0.0272	0.0400	0.0425	0.0454	0.0542	0.0627	0.0650
Suma	22.2160	22.4422	22.4013	22.6083	22.7300	22.9544	23.2139	23.2058	23.5710	23.5560

PARA 20g de STD B.J.

SiO ₂	11.8816	12.2119	12.556	12.8851	13.2398	13.6072	13.9397	14.2574	14.6163	14.9312
Al ₂ O ₃	4.2962	3.8517	3.4267	2.9824	2.5503	2.1077	1.6623	1.2375	0.7943	0.3624
Fe ₂ O ₃	0.6267	0.708	0.7947	0.891	0.9934	1.0868	1.1845	1.2849	1.3888	1.4831
CaCO ₃	2.3913	2.1965	1.9322	1.745	1.474	1.2484	1.2109	0.7983	0.5766	0.3513
MgCO ₃	0.6491	1.055	1.3504	1.6884	2.0516	2.3742	2.71	3.0058	3.4467	3.7235
CaSO ₄	0.3613	0.3652	0.2966	0.2318	0.2037	0.1697	0.1334	0.0926	0.0548	0.0167
Na ₂ C ₂ O ₄	0.3674	0.438	0.6478	0.8698	1.0574	1.2896	1.5103	1.7455	1.9688	2.1657
K ₂ CO ₃	1.4671	1.3046	1.1332	1.0154	0.8538	0.733	0.5424	0.3956	0.2452	0.0909
TiO ₂	0.0158	0.0487	0.0728	0.1082	0.1378	0.1761	0.2086	0.232	0.2758	0.303
(NH ₄) ₂ HPO ₄	0.1993	0.1722	0.1538	0.1355	0.1144	0.0949	0.0711	0.0503	0.0318	0.0131
MnO ₂	0.0069	0.012	0.0192	0.0265	0.0388	0.0409	0.0434	0.0515	0.0589	0.0609
Suma	22.2627	22.3638	22.3834	22.5791	22.715	22.9285	23.2166	23.1514	23.458	23.5018
PPI	9.718	10.6933	10.8664	11.5974	12.0121	12.6218	13.2809	13.7572	14.6828	14.8681
AlSiO ₂	0.0048	0.0049	0.0050	0.0052	0.0053	0.0054	0.0056	0.0057	0.0058	0.0060
CaOAnh	0.1470	0.1486	0.1207	0.0943	0.0829	0.0691	0.0543	0.0377	0.0223	0.0068

Tabla 2.2. Composición porcentual para la serie de 14 estándares.

	STD_01	STD_02	STD_03	STD_04	STD_05	STD_06	STD_07	STD_08	STD_09	STD_10	STD_11	STD_12	STD_13	STD_14
SiO2	57.11	60.18	62.78	68.43	67.34	68.63	70.10	73.87	73.68	75.49	56.90	77.76	77.60	54.30
Al2O3	22.03	19.95	17.94	11.63	13.18	10.51	8.35	3.97	4.05	1.82	25.56	3.88	7.71	23.08
Fe2O3	3.52	3.51	4.00	4.51	5.03	5.42	5.96	6.49	6.99	7.52	1.57	14.90	10.12	12.71
CaO	10.05	8.33	6.50	5.90	3.95	4.42	3.60	2.77	1.91	1.02	1.94	0.50	0.10	0.31
MgO	1.19	1.83	2.47	3.15	3.81	4.38	5.04	5.71	6.29	6.96	9.32	0.05	0.47	7.91
SO3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na2O	0.50	1.00	1.50	2.03	2.55	3.00	3.53	4.03	4.50	5.04	0.06	0.30	0.08	0.11
K2O	4.99	4.46	3.95	3.32	2.96	2.39	1.94	1.37	0.86	0.30	1.01	0.49	1.02	0.71
TiO2	0.05	0.21	0.38	0.55	0.72	0.86	1.04	1.36	1.35	1.53	2.57	1.97	2.01	0.71
P2O5	0.52	0.47	0.41	0.37	0.32	0.25	0.25	0.20	0.09	0.03	1.01	0.06	0.80	0.08
Mn2O3	0.03	0.06	0.09	0.12	0.15	0.18	0.20	0.24	0.27	0.30	0.05	0.10	0.08	0.09
Suma	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

SiO2	12.97	13.63	14.33	15.30	15.07	15.74	16.09	17.00	17.26	17.56	12.96	15.96	15.73	11.98
Al2O3	5.00	4.52	4.10	2.60	2.95	2.41	1.92	0.91	0.95	0.42	5.82	0.80	1.56	5.09
Fe2O3	0.80	0.80	0.91	1.01	1.13	1.24	1.37	1.49	1.64	1.75	0.36	3.06	2.05	2.80
CaO	2.28	1.89	1.48	1.32	0.88	1.01	0.83	0.64	0.45	0.24	0.44	0.10	0.02	0.07
MgO	0.27	0.42	0.56	0.70	0.85	1.00	1.16	1.31	1.47	1.62	2.12	0.01	0.10	1.75
SO3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na2O	0.11	0.23	0.34	0.45	0.57	0.69	0.81	0.93	1.06	1.17	0.01	0.06	0.02	0.02
K2O	1.13	1.01	0.90	0.74	0.66	0.55	0.45	0.31	0.20	0.07	0.23	0.10	0.21	0.16
TiO2	0.01	0.05	0.09	0.12	0.16	0.20	0.24	0.31	0.32	0.36	0.59	0.40	0.41	0.16
P2O5	0.12	0.11	0.09	0.08	0.07	0.06	0.06	0.05	0.02	0.01	0.23	0.01	0.16	0.02
Mn2O3	0.01	0.01	0.02	0.03	0.03	0.04	0.05	0.06	0.06	0.07	0.01	0.02	0.02	0.02
Suma	22.71	22.65	22.83	22.36	22.38	22.94	22.96	23.01	23.43	23.26	22.77	20.53	20.27	22.06

PARA 20g de STD 8.1.

SiO2	11.4818	12.0928	12.5753	13.4986	13.2571	13.7423	13.9720	14.6635	14.7249	15.0262	11.2720	15.7809	15.4630	10.7678
Al2O3	4.4495	4.0265	3.6096	2.3030	2.6038	2.1119	1.6692	0.7870	0.8096	0.3585	5.0892	0.7846	1.5393	4.5968
Fe2O3	0.7101	0.7078	0.8031	0.8930	0.9935	1.0890	1.1922	1.2926	1.4020	1.5019	0.3121	3.0339	2.0223	2.5281
CaCO3	3.5702	2.9569	2.2990	2.0548	1.3732	1.5642	1.2663	0.9701	0.6732	0.3571	0.6799	0.1792	0.0355	0.1072
MgCO3	0.5438	0.8346	1.1205	1.4085	1.6979	1.9887	2.2745	2.5669	2.8500	3.1389	4.1864	0.0210	0.2136	3.5554
CaSO4	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Na2C2O4	6.2186	4.4333	6.6483	8.8664	1.0841	1.2970	1.5200	1.7308	1.9459	2.1667	0.0248	0.1295	0.0344	0.0476
K2CO3	1.4723	1.3146	1.1605	0.9591	0.8542	0.7010	0.5672	0.3976	0.2520	0.0889	0.2936	0.1466	0.2995	0.2054
TiO2	0.0102	0.0426	0.0752	0.1081	0.1408	0.1732	0.2063	0.2700	0.2707	0.3048	0.5096	0.4000	0.4001	0.1412
(NH4)2HPO4	0.1940	0.1740	0.1536	0.1345	0.1174	0.0950	0.0913	0.0743	0.0338	0.0111	0.3721	0.0222	0.2978	0.0298
MnO2	0.0067	0.0132	0.0198	0.0264	0.0331	0.0397	0.0442	0.0530	0.0595	0.0661	0.0112	0.0223	0.0175	0.0195

Suma	22.66	22.60	22.46	22.29	22.16	22.80	22.80	22.81	23.02	23.02	22.75	20.52	20.323	22.008
PPI	11.52	11.31	12.30	11.81	12.08	12.70	13.21	13.76	14.72	14.46	13.03	1.17	1.74	10.14

AlSiO2	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.0061852	0.0043071
CaOAnh	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0	0

	SiO2	Al2O3	Fe2O3	CaCO3	MgCO3	CaSO4	Na2C2O4	K2CO3	TiO2	(NH4)2HPO4	MnO2
SiO2	99.96	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al2O3	0.04	99.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe2O3	0.00	0.00	99.63	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	0.00	0.00	0.00	56.58	0.00	40.69	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	44.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SO3	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	58.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

La mezcla se fundió en crisoles de platino, los cuales se colocaron en la perladora Claisse Fluxy, en la cual, éstos son soportados sobre mecheros de gas con la ayuda de unas pinzas. Se emplea un programa de calentamiento gradual para obtener las pastillas de vidrio (perla). Cuando las muestras se encuentran completamente fundidas, el instrumento vacía el líquido en moldes circulares de platino. Una vez enfriado el fundido la perla se extrajo del molde, etiquetó y almacenó para posteriormente llevar a cabo el análisis.

2.5. CURVAS DE CALIBRACIÓN

Las curvas de calibración se elaboraron empleando un espectrómetro de fluorescencia de rayos-X secuencial Bruker S4 Explorer.

El S4 Explorer emplea un tubo de Rh de 1000 W, que trabaja en un intervalo de 20 - 50 kV y 5 - 50 mA; un intercambiador de filtros (Pueden ser empleados 10 diferentes); dos colimadores con ángulos de apertura de 0.23 y 0.46°; un intercambiador de cristales para LiF200, PET y OVO-55; un detector proporcional Ar-CH₄ para un intervalo de energía de 0.1 - 8 keV (Be - Cu); un detector de centelleo NaI para energías mayores a 4 keV (Sc - U).

Los estándares se midieron y se obtuvieron las Intensidades netas para cada elemento, a partir de las cuales el software obtiene las intensidades corregidas por efecto matriz. Las intensidades corregidas son graficadas contra la concentración para generar la curva de calibración.

2.5.1 EVALUACIÓN ESTADÍSTICA DE LA CALIBRACIÓN

Una vez establecidas las curvas de calibración es importante fundamentar los resultados proporcionados por las mismas para lo cual es necesario considerar las siguientes preguntas estadísticas:

1. ¿Es lineal la gráfica de calibración?
2. ¿Cuál es la mejor línea recta que pasa por los puntos?
3. Si la calibración es lineal, ¿cuáles son los errores estimados y los límites de confianza para la pendiente y la ordenada al origen de la recta?
4. ¿Existen valores anómalos en los datos experimentales que deban ser eliminados?
5. ¿Cuál es el límite de detección del método?

Los cálculos y consideraciones estadísticas para responder esta serie de preguntas son discutidos a continuación, con excepción de los puntos referentes a la verificación de la linealidad y el cálculo del límite de detección, los cuales serán discutidos en la sección 2.6 de este capítulo.

2.5.1.1. PARÁMETROS ESTADÍSTICOS DE LA CALIBRACIÓN

Suponiendo que existe una correlación lineal entre la señal analítica y la concentración, la mejor línea recta que pasa a través de los puntos es calculada por el método de mínimos cuadrados.

Una vez definida la recta de regresión a emplear, los errores aleatorios en los valores de la pendiente y la ordenada en el origen son calculados a través de la siguiente serie de ecuaciones^{17,18}.

El primer dato estadístico a determinar es la desviación estándar residual s_y , parámetro que proporciona información sobre la dispersión de los valores medidos alrededor de la línea de regresión y es calculado a partir de la siguiente ecuación:

$$s_y = \left\{ \frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (2.1)$$

donde: y_i es el valor experimental, \hat{y}_i son los valores obtenidos a partir de la recta de regresión y $(n-2)$ son los grados de libertad con n igual al número de pares de datos empleados en el cálculo de regresión.

Conocido el valor de s_y el cálculo de las desviaciones estándar para la pendiente (s_m) y la ordenada al origen (s_b) y los límites de confianza LC_m y LC_b son dados por:

$$s_m = \frac{s_y}{\left\{ \sum_i (x_i - \bar{x})^2 \right\}^{\frac{1}{2}}} \quad (2.2)$$

$$s_b = s_y \left\{ \frac{\sum_i x_i^2}{n \sum_i (x_i - \bar{x})^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (2.3)$$

$$LC_m = m \pm ts_m \quad (2.4)$$

$$LC_b = b \pm ts_b \quad (2.5)$$

donde: x_i son los valores experimentales, \bar{x}_i es el promedio de los valores experimentales y t es un parámetro estadístico obtenido a partir de tablas para un nivel de confianza deseado y $n-2$ grados de libertad.

De igual forma se calculan parámetros adicionales que caracterizan la calibración, éstos son la desviación estándar y la desviación estándar relativa o coeficiente de variación, los cuales son calculados a partir de las ecuaciones listadas a continuación.

$$DE = \frac{s_y}{m} \quad (2.6)$$

$$DER \text{ o } CV = \frac{DE}{\bar{x}} \cdot 100 (\%) \quad (2.7)$$

2.5.1.2. VALORES ANÓMALOS

En el desarrollo de situaciones experimentales es frecuente detectar valores que difieren del resto de manera aparentemente inexplicable. Estas medidas se conocen como resultados anómalos, los cuales en algunos casos pueden ser atribuidos a errores humanos.

En la evaluación de curvas de calibración, pueden presentarse pares de datos que no se ajusten a la calibración propuesta, dichos pares de datos pueden ser eliminados si se comprueba mediante una prueba estadística que son valores anómalos y que no son solamente una desviación aleatoria de los datos¹⁸.

La eliminación de valores anómalos en la calibración se llevó a cabo bajo dos consideraciones, basadas en el error de preparación obtenido para los materiales empleados en la curva de calibración. De acuerdo a esto se consideraron puntos anómalos aquellos valores cuya desviación absoluta fuese mayor al error de preparación promedio obtenido para el elemento calibrado; en situaciones en las que se obtuvo un error de preparación pequeño se eliminaron los estándares con mayor error hasta obtener para la calibración una desviación estándar residual s_y , igual al error de preparación promedio.

Una prueba F se realizó para confirmar si la eliminación de dichos valores de la calibración procede.

El valor ensayado TV , por sus iniciales en inglés, es calculado a partir de la siguiente ecuación:

$$TV = \frac{(n_1 - 2)s_{y_1}^2 - (n_2 - 2)s_{y_2}^2}{s_{y_2}^2} \quad (2.8)$$

donde: n_1 son los pares de datos iniciales de la calibración; n_2 son los pares de datos empleados en la calibración después de eliminar los posibles valores anómalos; s_{y1} y s_{y2} son las desviaciones estándar residual calculadas para n_1 y n_2 respectivamente.

Los posibles valores anómalos serán eliminados si el valor de TV obtenido es mayor que el valor F reportado en tablas para un nivel de significación deseado a $\nu_1 = 1$ y $\nu_2 = n - 2$ grados de libertad.

2.6. VALIDACIÓN DEL MÉTODO

Una vez definidos los parámetros estadísticos que definen la calibración, se llevó a cabo la validación del método, para lo cual se emplearon una serie de estándares certificados. El procedimiento llevado a cabo para la validación del método se describe a continuación^{19,20}.

2.6.1. LINEALIDAD

Como primer punto, se determinó el coeficiente de correlación r para conocer si los puntos experimentales se ajustaban a la línea recta definida, considerando que un valor de $r = 0.999$ es generalmente aceptado como evidencia del ajuste de los datos²⁰.

Sin embargo, la determinación de r es solo el primer paso dentro de la evaluación de la linealidad y no el único a ser considerado, siempre es necesario acompañar este dato de la representación gráfica de los datos y realizar otros ensayos estadísticos.

Para este trabajo, además del parámetro r y la representación gráfica, la verificación de linealidad se realizó aplicando las pruebas estadísticas de significación t , F y el análisis de residuales.

2.6.1.1. PRUEBA DE SIGNIFICACIÓN t

La prueba de significación t permite evaluar a través del valor de la pendiente m la hipótesis nula de que el valor verdadero de m es 0, o lo que es lo mismo que no existe correlación entre la concentración y la respuesta analítica.

La aplicación de esta prueba conlleva el cálculo del valor t a partir de la siguiente ecuación:

$$t = \frac{m}{s_m} \quad (2.9)$$

El criterio para rechazar la hipótesis nula y concluir que existe una correlación y que el valor de m es aceptable, es que $|t|$ sea mayor que el valor t crítico tabulado, para un nivel de significación deseado y $n-2$ grados de libertad²¹.

2.6.1.2. PRUEBA DE SIGNIFICACIÓN F

La prueba F permite determinar si la relación entre dos variables dependiente e independiente, que presentan un valor de r^2 alto ocurre por azar. La hipótesis nula para esta prueba es que la relación entre las variables ocurre como un hecho aleatorio, es decir no existe correlación entre éstas²¹.

El valor F es calculado a partir de la siguiente ecuación:

$$F = \frac{MS}{s_b} \quad (2.10)$$

donde: el término MS está dado por $MS = \sum_i \left(\hat{y} - \bar{y}_i \right)^2$

Si el valor obtenido para F es mayor que el F tabulado a un nivel de significación deseado para $v_1 = k$, siendo $k = \text{no. de variables}$, y $v_2 = n - (k + 1)$, la hipótesis nula se rechaza y se concluye que la ecuación de regresión puede ser aplicada a los datos observados y que, por lo tanto, la correlación entre las variables no es un hecho aleatorio.

2.6.1.3. ANÁLISIS DE RESIDUALES

El análisis de residuales permite evaluar si la función $y=mx + b$ aplicada al modelo de calibración describe adecuadamente los valores observados.

El residual d_i es definido como la distancia vertical que existe entre los datos experimentales y la línea de regresión.

$$d_i = y_i - \hat{y}_i \quad (2.11)$$

Los residuales d_i son distribuidos entre valores positivos y negativos, si el modelo de regresión es correcto. Si los residuales presentan una tendencia, entonces el modelo de regresión debe ser verificado. La figura 2.1 muestra gráficos que pueden ser obtenidos en un análisis de residuales^{18,19,21}.

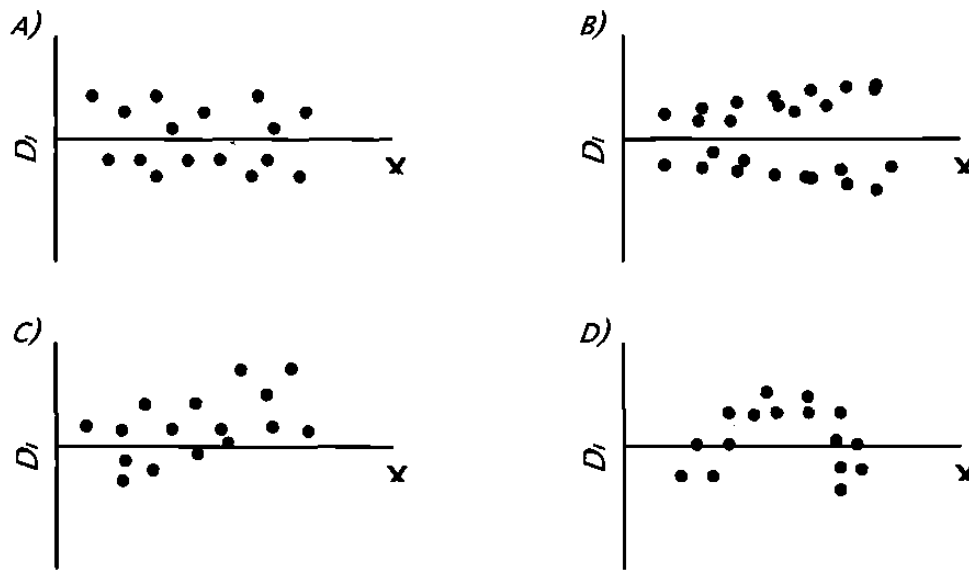


Figura 2.1. Resultados obtenidos en el análisis de residuales, el modelo de ajuste es correcto si se obtiene una gráfica como la presentada en *a*); gráficas como *b*) y *c*) son indicativas de que el modelo de ajuste debe ser verificado; la gráfica presentada en *d*) es obtenida para los casos en los que es necesario un ajuste de segundo orden.

2.6.2. LÍMITE DE DETECCIÓN (LD) Y LÍMITE CUANTIFICACIÓN (LC)

El límite de detección (LD) de un método esta definido como la cantidad mínima de analito que puede ser detectada.

En espectrometría de rayos-X el LD es directamente proporcional a la pendiente (m , dada en unidades de %/Kcps) y a la raíz cuadrada de la razón intercepto / tiempo de medición¹⁶.

$$LD = \frac{3}{m} \times \sqrt{\frac{b}{t}} \quad (2.12)$$

Los resultados para el LD se obtuvieron aplicando esta ecuación y los tiempos de medición empleados en el análisis de cada elemento.

El límite de cuantificación (LC) de un método definido como la cantidad mínima de analito que puede ser cuantificada, se obtuvo empleando la siguiente ecuación^{19,20}.

$$LC = 3LD \quad (2.13)$$

2.6.3. EXACTITUD DEL MÉTODO

La exactitud o error de un método es la diferencia entre el valor medido y el valor verdadero de una muestra. La determinación de la exactitud se llevó a cabo empleando una serie de materiales certificados, los cuales cubrían el intervalo de concentración de trabajo.

Los materiales certificados se prepararon empleando el mismo procedimiento usado con los estándares y fueron leídos en la curva de calibración. Los valores obtenidos en base ígnea se recalcularon a base original y se compararon con los valores reportados en el certificado.

El error del método es el promedio obtenido de los errores para cada muestra los cuales se calcularon empleando la siguiente ecuación^{19,20}:

$$ERROR = |C_{EXP} - C_{CERT}| \quad (2.14)$$

donde: C_{exp} es el valor experimental recalculado a base original

C_{cert} es el valor reportado por el certificado.

2.6.4. PRECISIÓN DEL MÉTODO

La precisión de un método analítico es la magnitud de la dispersión obtenida a partir de análisis múltiples de una muestra homogénea.

En el estudio de precisión del método es importante evaluar la precisión del instrumento o repetibilidad, así como la precisión o repetibilidad intra-ensayo²⁰.

La precisión del instrumento se evaluó realizando 10 mediciones consecutivas de los materiales certificados. La precisión es reportada como la desviación estándar relativa (DER) de las mediciones realizadas.

La precisión intra-ensayo se evaluó preparando para un material certificado 8 réplicas, que son analizadas en la curva de calibración. La DER de las réplicas se calcula y reporta como precisión.

CAPÍTULO III

RESULTADOS

RESULTADOS

3.1. PREPARACIÓN DILUIDA 0.5:9.5

3.1.1. PREPARACIÓN DE ESPECÍMENES

Los altos puntos de fusión que presentan los materiales empleados para la elaboración de los estándares, así como la temperatura (950°C) a la cual opera la perladora fueron inicialmente una limitante para trabajar con una preparación concentrada.

Durante el desarrollo del trabajo se diseñaron experimentos en los que se varió la dilución y la masa total del espécimen, con la finalidad de determinar el método de preparación que proporcionara los mejores especímenes en cuanto a homogeneidad y reproducibilidad. La preparación 0.5:9.5 estándar:tetraborato de litio para una masa total de 7.5 g cumplió con estos requisitos debido a lo cual se trabajaron los estándares con esta preparación.

3.1.2. CALIBRACIÓN

Una vez que los especímenes estuvieron preparados se procedió a la medición de los mismos en el espectrómetro Bruker S4 Explorer.

Las curvas de calibración son obtenidas a través del software del equipo, empleando la siguiente ecuación de cálculo.

$$C_i = C_{0i} + m_i \times I_i \times (1 + \sum \alpha_{ij} \times C_j) \quad (3.1)$$

donde: C_i e I_i son la concentración e Intensidad del elemento calibrado; C_{0i} es la ordenada al origen; m_i es la pendiente, C_j e I_j son la concentración e Intensidad de los elementos en la matriz y el término $(1 + \alpha_{ij} \times C_j)$ es el término de corrección por efecto matriz, en el cual α_{ij} son los factores de corrección para los efectos de absorción e incremento²².

El software desarrollado por Bruker emplea el método del parámetro fundamental para llevar a cabo la corrección por el efecto matriz.

Inicialmente calcula los valores iniciales para las concentraciones a partir de las intensidades medidas; una vez que se tienen dichos valores de concentración, se emplean para realizar el método iterativo en la

ecuación de Sherman, en la que a partir de las concentraciones de los elementos, se obtiene la intensidad corregida por efecto matriz, la cual será empleada en la ecuación 3.1; el proceso de iteración se lleva a cabo hasta que la diferencia entre el valor de concentración obtenido a través de la ecuación del parámetro fundamental C_{XRF} y la concentración química del estándar, C_{QUIM} sea mínima.

Cabe mencionar que este software permite realizar la corrección por efecto matriz a cada estándar y muestra, por lo cual se puede emplear en un intervalo amplio de concentración, a diferencia de otro software, los cuales trabajan con la concentración promedio del intervalo y determinan la corrección para ese valor medio, lo que los hace aplicables a un intervalo pequeño de concentración, debido a que las desviaciones serán mayores en los extremos del intervalo.

Como puede ser visto en la ecuación 3.1, debido a que I es el valor medido y C_i es la concentración que será calculada para un analito, la ecuación de regresión se representa en como:

$$C_i = mI_{icorr} + b \quad (3.2)$$

donde: C_i es la concentración de la muestra problema, I_{icorr} es la Intensidad corregida por efecto matriz para el elemento i y b es la ordenada al origen, de acuerdo a esta ecuación se realizó la evaluación a

las curvas de calibración, aún y cuando la representación gráfica se presenta de la forma usual, l corregida con respecto a concentración.

3.1.2.1. EVALUACIÓN DE LA CALIBRACIÓN

Se obtuvo una calibración con 10 estándares que contenían diferentes proporciones de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , SO_3 , Na_2O , K_2O , TiO_2 , P_2O_5 y Mn_2O_3 .

Las curvas de calibración para cada óxido, se evaluaron inicialmente sólo de forma visual mostrando una linealidad aceptable para todos los óxidos con excepción del SO_3 , cuya gráfica de calibración presentó una dispersión alta para los datos experimentales obtenidos, la figura 3.1 muestra la gráfica correspondiente al SiO_2 y al SO_3 .

Considerando los resultados obtenidos para el SO_3 se decidió preparar una serie de 14 estándares sin este óxido con la finalidad de emplear esta segunda serie si el SO_3 en procedimientos posteriores continuaba presentando la misma dispersión.

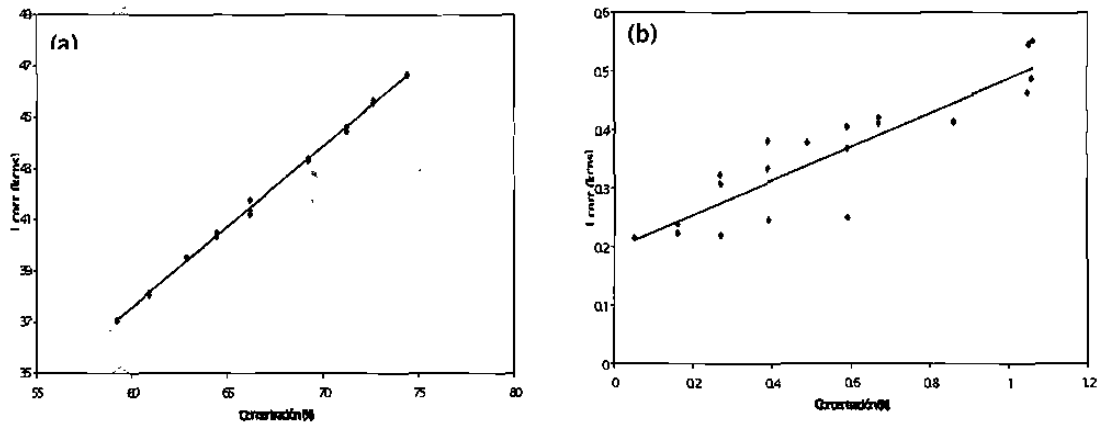


Figura 3.1. Curvas de calibración obtenidas para SiO₂ (a) y SO₃ (b) empleando la preparación 0.5:9.5.

El error de preparación se determinó para cada óxido como una diferencia de los valores obtenidos entre réplicas, los resultados son presentados en la tabla 3.1.

El error de preparación alto obtenido para el SiO₂, que es el compuesto mayoritario en las muestras a analizar, hizo esta preparación poco prometedora para el análisis, este error es atribuido a la baja dilución con la que se trabajó ya que debían ser pesadas cantidades pequeñas de material, 0.375 g, para preparar el espécimen.

Tabla 3.1. Errores de preparación obtenidos para la dilución 0.5:0.95

óxido	Error de Preparación (diferencia)
SiO ₂	0.680
Al ₂ O ₃	0.210
Fe ₂ O ₃	0.170
CaO	0.120
MgO	0.080
SO ₃	0.150
Na ₂ O	0.110
K ₂ O	0.097
TiO ₂	0.018
P ₂ O ₅	0.011
Mn ₂ O ₃	0.008

Debido a los resultados obtenidos en el error de preparación, antes de iniciar el proceso de validación, se evaluó la exactitud del método, para lo cual se analizaron muestras certificadas. Las diferencias entre los valores reportados y los valores certificados fueron altas (> 0.5 %).

Los resultados obtenidos en el estudio de exactitud sumados a los errores de preparación, fueron el punto de partida para no considerar éste método como viable para el análisis, así como para llevar a cabo el desarrollo de un método de preparación de especímenes con menor dilución que permitiera disminuir los errores por pesada y proporcionara mejores resultados.

3.2. PREPARACIÓN CONCENTRADA 2:8

3.2.1. PREPARACIÓN DE ESPECÍMENES

Entre las variables que pueden ser consideradas para el desarrollo del método de preparación de especímenes se encuentran la temperatura, la dilución empleada, la cantidad de material y el fundente²³.

Para el desarrollo de un nuevo método de preparación para el análisis de materiales silicoaluminosos, la temperatura, un factor importante en la fusión, no pudo ser incrementada más de 950°C por limitaciones del equipo de fusión. Las bajas diluciones no ofrecían resultados aceptables; la cantidad de material a usar no pudo ser menor de 7.5 g ya que se corre el riesgo de no llenar por completo el molde; así, el fundente, único factor por analizar, fue cambiado para el desarrollo de una nueva preparación, la que se llevó a cabo empleando una mezcla 50:50 de metaborato de litio-tetraborato de litio.

La selección de este fundente se basó en un estudio realizado por Claisse²⁴ en el cual se muestra que los óxidos ácidos como Al_2O_3 , SiO_2 , son más fácilmente fundidos cuando se emplea metaborato de litio

(LiBO₂) o una mezcla de metaborato-tetraborato, específicamente en este estudio la mezcla 50:50 presentó mejores resultados en fusión, tanto para óxidos básicos como ácidos.

Una vez seleccionado el fundente se realizó una serie de experimentos variando la dilución y manteniendo como masa total 10 g para definir la nueva preparación. En este desarrollo experimental, la relación 2:8 muestra: fundente fue la preparación que proporcionó especímenes reproducibles y homogéneos.

Establecido el nuevo método, se prepararon un total de 22 estándares, de los cuales 8 eran de la serie inicial de 10 estándares y 14 de la segunda serie sin contenido de SO₃. La preparación se realizó por triplicado, lo que dio un total de 66 especímenes.

3.2.2. EVALUACIÓN DE LA CALIBRACIÓN

La curva de calibración fue elaborada con la nueva preparación y empleando los 22 estándares por triplicado. Los estándares se midieron en el S4 Explorer y se obtuvieron las correspondientes curvas de calibración para cada óxido.

La evaluación visual de las curvas de calibración mostró mejores resultados para esta preparación y al igual que antes, se apreciaba una linealidad aceptable en los resultados. La figura 3.2 muestra las curvas de calibración obtenidas para SiO_2 y SO_3 , el que, cabe mencionar, mostró una menor dispersión en los datos para esta preparación; el resto de los óxidos así como una tabulación de los resultados obtenidos se muestran en el anexo A.

El error de preparación, como puede ser visto en la tabla 3.2, presentó mejores resultados para esta preparación, de acuerdo a lo esperado.

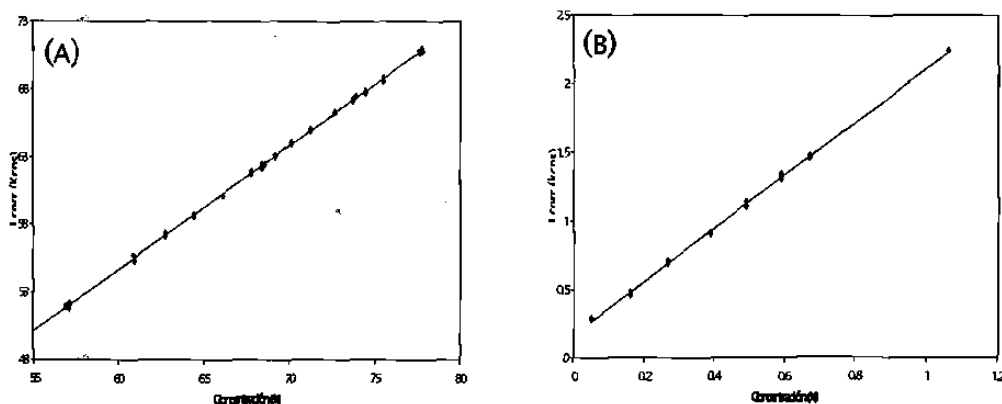


Figura 3.2. Curvas de calibración obtenidas para SiO_2 (a) y SO_3 (b) empleando la preparación 2:8.

Tabla 3.2. Errores de preparación obtenidos para la dilución 2:8.

óxido	Error de Preparación (diferencia)
SiO_2	0.252
Al_2O_3	0.061
Fe_2O_3	0.035
CaO	0.037
MgO	0.018
SO_3	0.008
Na_2O	0.053
K_2O	0.060
TiO_2	0.006
P_2O_5	0.004
Mn_2O_3	0.005

Antes de determinar los parámetros que definen las curvas de calibración, se procedió a la eliminación de los valores anómalos, bajo los criterios antes utilizados. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 3.3.

Tabla 3.3. Resultados de la prueba F para valores anómalos.

	n_1	s_{y_1}	n_2	s_{y_2}	TV	F	<i>critério</i>	<i>anómalos</i>
SiO ₂	66	1.094	46	0.134	4225	7.15	desv > error prep	Si
Al ₂ O ₃	66	0.490	55	0.061	4080	7.16	sy = error prep	Si
Fe ₂ O ₃	66	0.088	46	0.029	539	7.26	sy = error prep	Si
CaO	66	0.298	56	0.032	5507	7.15	sy = error prep	Si
MgO	66	0.048	54	0.0232	225	7.17	sy = error prep	Si
SO ₃	24	0.013	21	0.0088	27	7.51	sy = error prep	Si
Na ₂ O	66	0.070	56	0.053	58	7.15	sy = error prep	Si
K ₂ O	66	0.183	61	0.036	1591	7.09	sy = error prep	Si
TiO ₂	66	0.183	56	0.006	59352	7.15	sy = error prep	Si
P ₂ O ₅	59	0.008	43	0.004	187	7.3	sy = error prep	Si
Mn ₂ O ₃	58	0.013	39	0.005	336	7.39	sy = error prep	Si

Una vez eliminados los valores anómalos, se determinaron los parámetros que caracterizan las curvas de calibración, los cuales son listados en la tabla 3.4.

Tabla 3.4. Parámetros estadísticos evaluados para las curvas de calibración.

	m	s_m	LC +/-	b	s_b	LC +/-	s_y	<i>desv</i> <i>std</i>	<i>CV</i>
SiO ₂	1.0950	0.003	0.02	0.109	0.199	1.445	0.134	0.122	0.22
Al ₂ O ₃	0.3710	0.0004	0.003	-0.068	0.015	0.107	0.061	0.164	0.23
Fe ₂ O ₃	0.3213	0.001	0.004	0.041	0.013	0.094	0.029	0.090	0.15
CaO	0.2823	0.001	0.004	-0.091	0.010	0.071	0.045	0.159	0.38
MgO	0.2317	0.0003	0.002	-0.327	0.007	0.05	0.023	0.099	0.10
SO ₃	0.5136	0.004	0.03	-0.086	0.004	0.028	0.009	0.018	0.91
Na ₂ O	0.2957	0.001	0.01	-0.343	0.015	0.107	0.053	0.179	0.53
K ₂ O	0.2277	0.0008	0.01	-0.076	0.008	0.057	0.036	0.158	0.40
TiO ₂	0.3253	0.00050	0.004	-0.079	0.002	0.014	0.006	0.019	0.19
P ₂ O ₅	0.5640	0.002	0.01	-0.048	0.001	0.007	0.005	0.009	1.02
Mn ₂ O ₃	0.2382	0.002	0.01	-0.036	0.002	0.014	0.005	0.021	0.57

3.2.3. VALIDACIÓN DEL MÉTODO

El primer paso en la validación del método fue la verificación de la linealidad, la cual se llevó a cabo evaluando el coeficiente de correlación, y realizando las pruebas estadísticas t , F y el análisis de residuales.

Los resultados obtenidos para la evaluación de la linealidad del método son presentados en la tabla 3.5, en la cual podemos observar que la mayoría de los óxidos presentan valores de $r > 0.999$ y explican más de un 99.9 % de la varianza o dispersión de los datos; los estadísticos t y F son mayores a los reportados en tablas para un nivel de significación del 99% y $n-2$ grados de libertad por lo cual se puede concluir que las gráficas obtenidas son lineales en el intervalo de concentración trabajado. Las tablas t y F son incluidas en el Anexo B.

El análisis de residuales respalda los resultados obtenidos con los estadísticos t y F . Las gráficas de residuales para SiO_2 y SO_3 son mostradas en la figura 3.3, los resultados de los óxidos restantes se muestran en el anexo C.

Tabla 3.5. Resultados obtenidos en la evaluación de linealidad.

	n	r	t	t rep	F	F rep	Varianza explicada
SiO ₂	46	0.9998	341	2.576	11662	7.26	99.96
Al ₂ O ₃	55	0.99990	819	2.576	670300	7.16	99.98
Fe ₂ O ₃	46	0.9999	500	2.576	250244	7.26	99.98
CaO	60	0.9998	433	2.576	187673	7.10	99.96
MgO	54	0.9999	801	2.576	642069	7.17	99.98
SO ₃	21	0.9994	126	2.576	16127	8.18	99.88
Na ₂ O	56	0.9995	231	2.576	53398	7.15	99.90
K ₂ O	61	0.9997	290	2.576	84421	7.09	99.94
TiO ₂	56	0.9999	705	2.576	497631	7.15	99.98
P ₂ O ₅	43	0.9998	327	2.576	107447	7.3	99.96
Mn ₂ O ₃	39	0.9982	102	2.576	10386	7.39	99.64

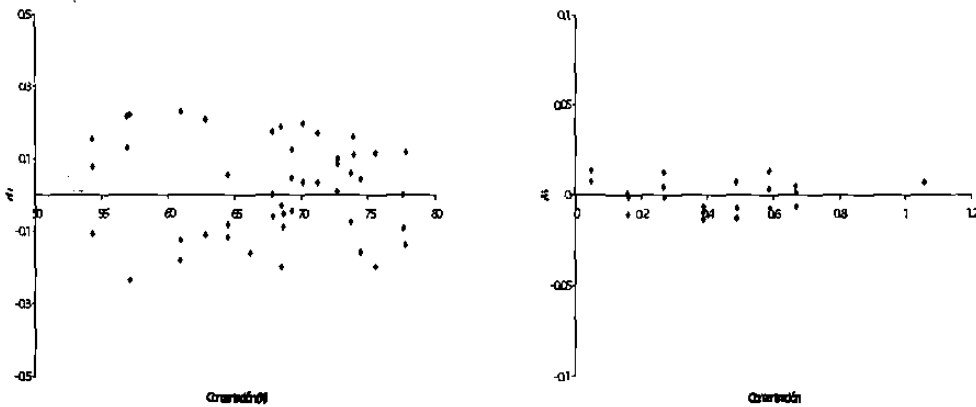


Figura 3.3. Gráficas de análisis de residuales obtenidas para el SiO₂ (a) y el SO₃ (b) empleando la preparación 2:8.

El siguiente paso en la validación, una vez que se ha verificado la linealidad, es determinar el LD y el LC de cuantificación del Método, que son listados en la tabla 3.6.

Tabla 3.6. Límite de detección y cuantificación del método.

óxido	LD %	LC %
SiO ₂	0.01	0.04
Al ₂ O ₃	0.004	0.01
Fe ₂ O ₃	0.001	0.002
CaO	0.002	0.01
MgO	0.01	0.02
SO ₃	0.003	0.01
Na ₂ O	0.01	0.03
K ₂ O	0.002	0.01
TiO ₂	0.003	0.01
P ₂ O ₅	0.003	0.01
Mn ₂ O ₃	0.001	0.003

La evaluación de la exactitud se llevó a cabo analizando en la calibración 6 muestras certificadas. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3.7.

Los valores obtenidos para las muestras certificadas presentan, para los elementos mayoritarios, un error que se encuentra dentro del nivel de incertidumbre reportado en el certificado. Los certificados de los materiales empleados son incluidos en el Anexo D.

Cabe mencionar que en un inicio, al evaluar la exactitud, se presentaron errores $> 0.4 \%$ para las muestras con contenido de $\text{SiO}_2 > 70\%$, los cuales fueron minimizados realizando cambios en los parámetros de la línea analítica del Si, después de dichos cambios los resultados para SiO_2 mejoraron y los errores obtenidos fueron menores a las variaciones reportadas para los datos certificados.

El material certificado NCSDC73319 presentó un error alto para MgO, que fue repetitivo en análisis duplicados. Para facilitar el análisis de este elemento y descartar que fuese un error del método se procedió a realizar un cambio en la matriz del material.

La arcilla certificada se mezcló con carbonato de calcio puro; la mezcla se calcinó a $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ para obtener un clinker cuya matriz es menos compleja de analizar que la de una arcilla, razón por la que en la industria del cemento una forma de llevar a cabo la verificación de la calidad de las materias primas es a través del análisis del clinker obtenido.

Si existiese algún error en la concentración de alguno de los componentes de las materias primas éste impactaría en la composición del mismo.

Tabla 3.7. Concentraciones obtenidas para muestras certificadas evaluadas en la curva con preparación 0.5:9.5.

Muestra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Mn ₂ O ₃
GBW 3103	66.49	13.12	4.68	3.24	1.89	0.02	1.86	2.51	0.66	0.10	0.09
certificado	66.64	13.28	4.64	3.23	1.84	0.03	1.81	2.50	0.66	0.11	0.10
+/-	0.18	0.12	0.07	0.11	0.08	0.10	0.06	0.09	0.03	0.01	0.03
error abs	0.15	0.16	0.04	0.01	0.05	-0.01	0.05	0.01	0.00	0.00	0.01
GBW 3103 + NIST 98b (1:1)	61.89	20.13	3.11	1.66	1.26	0.01	0.98	3.01	1.02	0.07	0.05
certificado	61.83	20.15	3.16	1.67	1.22	0.01	1.01	2.94	1.00	0.09	0.06
+/-	0.28	0.27	0.04	0.06	0.05	0.01	0.04	0.09	0.03	0.01	0.02
error abs	0.06	0.02	0.05	0.01	0.04	0.00	0.02	0.07	0.02	0.01	0.01
NCS DC 73319	62.59	14.07	5.13	1.72	1.82	0.01	1.70	2.64	0.80	0.15	0.25
certificado	62.60	14.18	5.19	1.72	1.18	0.08	1.66	2.59	0.81	0.17	0.25
+/-	0.22	0.21	0.13	0.08	0.12	NC	0.05	0.06	0.04	0.01	0.01
error abs	0.01	0.11	0.06	0.00	0.64	0.08	0.04	0.05	0.01	0.02	0.00
NCS DC 73321	74.43	12.06	2.00	1.25	0.57	0.01	2.72	3.06	0.37	0.06	0.04
certificado	74.72	12.24	2.00	1.27	0.58	0.03	2.71	3.04	0.37	0.07	0.04
+/-	0.29	0.14	0.07	0.06	0.05	0.00	0.08	0.07	0.02	0.01	0.00
error abs	0.29	0.18	0.00	0.02	0.01	0.03	0.01	0.02	0.00	0.01	0.01
NCS DC 73323	52.65	21.48	12.56	0.04	0.65	0.08	0.12	1.54	1.05	0.07	0.20
certificado	52.57	21.58	12.62	0.10	0.61	0.10	0.12	1.50	1.05	0.09	0.20
+/-	0.25	0.23	0.27	NC	0.08	0.01	0.03	0.07	0.05	0.01	0.02
error abs	0.08	0.10	0.06	0.06	0.04	-0.02	0.00	0.04	0.00	0.02	0.00
NCS DC 73326	58.81	11.81	4.47	8.38	2.39	0.02	1.76	2.46	0.65	0.14	0.09
certificado	58.61	11.92	4.48	8.27	2.38	0.03	1.72	2.42	0.63	0.18	0.09
+/-	0.20	0.23	0.07	0.18	0.10	0.01	0.07	0.07	0.01	0.01	0.00
error abs	0.20	0.11	0.01	0.11	0.01	0.01	0.04	0.04	0.02	0.04	0.00

El clinker obtenido empleando la arcilla certificada, como materia prima, se analizó en una curva de calibración de estándares NIST. La composición teórica del clinker y los resultados obtenidos se presentan en la tabla 3.8.

La composición teórica es la que debería ser obtenida de acuerdo a la mezcla de un 24.34 % de arcilla y 75.66 % de carbonato de calcio.

Los datos presentados en la tabla 3.8 permiten concluir que el valor obtenido para MgO en la curva de calibración es aceptable y que existe un error en el valor certificado reportado, que muy posiblemente sea debido a un error de impresión más que un error en el análisis; se notificará a los proveedores de estos materiales para que ellos a su vez informen sobre este hecho al instituto emisor del certificado que en esta caso es el China National Analysis Center for Iron Steel.

Tabla 3.8. Comparación de la composición teórica de un clinker preparado con la arcilla certificada NCSDC73319 y los resultados obtenidos en un análisis por FRX en una curva de materiales certificados NIST.

	clinker teorico	clinker experimental	NCSDC 73319	certificado	desv
SiO ₂	23.75	24.19	62.71	62.60	-0.11
Al ₂ O ₃	5.38	5.44	14.10	14.18	0.08
Fe ₂ O ₃	1.97	1.98	5.13	5.19	0.06
CaO	66.71	67.76	1.67	1.72	0.05
MgO	0.45	0.56	1.45	1.41	-0.04
Na ₂ O	0.63	0.63	1.63	1.66	0.03
K ₂ O	0.98	1.01	2.62	2.59	-0.03

Evaluadas las muestras certificadas y verificada la calibración se procedió a realizar el estudio de precisión. Las muestras certificadas fueron medidas 10 veces consecutivas para evaluar la repetibilidad del

instrumento, el promedio, desviación estándar y desviación relativa son listados en la tabla 3.9.

La repetibilidad intra-ensayo se evaluó preparando 8 pastillas del material NCSDC73321 y evaluándolas en la curva de calibración, se obtuvieron el promedio, desviación estándar DE y la desviación estándar relativa DER y se reportan en la tabla 3.10.

Tabla 3.9. Precisión del instrumento para análisis de materiales silicoaluminosos

Muestra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Mn ₂ O ₃
GBW 3103PROM	66.46	13.14	4.69	3.23	1.87	0.01	1.85	2.50	0.67	0.10	0.09
DE	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
DER	0.03	0.14	0.17	0.25	0.68	-21.63	0.70	0.26	0.44	1.65	0.94
GBW 3103 + NIST 98b (1:1) PROM	61.94	20.16	3.21	1.67	1.29	0.01	1.05	3.02	1.03	0.07	0.05
DE	0.03	0.02	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
DER	0.04	0.10	0.18	0.22	0.77	10.61	0.67	0.18	0.37	1.92	1.37
NCSDC73319 PROM	62.67	14.06	5.14	1.71	1.82	0.01	1.69	2.64	0.81	0.15	0.25
DE	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
DER	0.03	0.08	0.18	0.50	0.28	10.84	0.71	0.29	0.42	1.95	0.55
NCSDC73321 PROM	74.44	12.05	2.00	1.24	0.58	0.01	2.73	3.06	0.37	0.06	0.03
DE	0.03	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
DER	0.04	0.04	0.21	0.29	0.88	21.55	0.42	0.35	0.52	1.98	1.76
NCSDC73323 PROM	52.67	21.40	12.57	0.03	0.65	0.08	0.19	1.53	1.06	0.07	0.20
DE	0.02	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
DER	0.04	0.11	0.12	4.47	0.62	5.73	3.14	0.40	0.29	1.55	0.54
NCSDC73326 PROM	58.85	11.777	4.4586	8.365	2.394	0.019	1.7696	2.45	0.65	0.1522	0.08585
DE	0.018	0.011	0.0069	0.009	0.012	0.001	0.0059	0.01	0.003	0.0028	0.00158
DER	0.028	0.0849	0.1409	0.101	0.456	7.039	0.3041	0.38	0.354	1.6471	1.67774

La precisión o repetibilidad se reporta como la DER o CV, un criterio reportado para la evaluación de éste parámetro es que la repetibilidad del instrumento debe ser menor al 1% mientras que la precisión intra-ensayo deber ser menor al 2%¹⁹, considerando este criterio los resultados obtenidos en este estudio son aceptables.

Tabla 3.10. Repetibilidad intra-ensayo obtenida para la muestra NCS DC 73321.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Mn ₂ O ₃
1	74.45	1.98	11.86	1.23	0.58	0.019	2.72	3.05	0.36	0.06	0.03
2	74.40	2.02	12.06	1.24	0.57	0.02	2.68	3.06	0.37	0.06	0.03
3	74.65	2.01	12.09	1.24	0.56	0.02	2.71	3.07	0.37	0.06	0.03
4	74.20	2.02	11.98	1.23	0.57	0.02	2.70	3.04	0.37	0.06	0.03
5	74.19	2.00	12.02	1.24	0.57	0.02	2.65	3.03	0.37	0.06	0.03
6	74.14	1.99	11.99	1.23	0.56	0.02	2.66	3.02	0.37	0.06	0.03
7	74.18	2.00	12.10	1.24	0.57	0.02	2.65	3.03	0.37	0.06	0.03
8	74.16	1.99	12.06	1.23	0.56	0.02	2.66	3.04	0.37	0.06	0.03
PROM	74.30	2.00	12.02	1.23	0.57	0.02	2.68	3.04	0.37	0.06	0.03
DE	0.18	0.01	0.08	0.00	0.01	4E-04	0.03	0.02	0.00	0.00	0.00
DER	0.25	0.69	0.63	0.38	1.51	1.96	1.01	0.50	0.75	1.77	1.53

Evaluados los parámetros necesarios para la validación de métodos analíticos, los resultados de la validación del método de análisis por fluorescencia de rayos-X de materiales silicoaluminosos se presentan de forma resumida en la tabla 3.16.

Tabla 3.11. Validación de la metodología de análisis para materiales silicoaluminosos por fluorescencia de rayos-X .

	Intervalo lineal %	Límite de Detección	Límite de Cuantificación	Exactitud	Precisión del Instrumento	Precisión Intra-ensayo	Error de Preparación
SiO ₂	54.3 – 77.6	0.01	0.04	0.13	0.12	0.25	0.20
Al ₂ O ₃	1.82 – 25.56	0.004	0.01	0.14	0.09	0.69	0.01
Fe ₂ O ₃	3.52 – 14.9	0.001	0.002	0.04	0.17	0.63	0.01
CaO	0.1 – 10.05	0.002	0.01	0.04	0.97	0.38	0.01
MgO	0.05 – 9.32	0.01	0.02	0.14	0.61	1.51	0.01
SO ₃	0.05 – 1.06	0.003	0.01	0.04	5.69	1.96	0.01
Na ₂ O	0.06 – 5.04	0.01	0.03	0.03	0.99	1.01	0.01
K ₂ O	0.3 – 4.99	0.002	0.01	0.04	0.31	0.50	0.01
TiO ₂	0.05 – 2.57	0.003	0.01	0.01	0.40	0.75	0.01
P ₂ O ₅	0.03 – 1.01	0.003	0.01	0.02	1.78	1.77	0.01
Mn ₂ O ₃	0.05 – 0.27	0.001	0.003	0.01	1.14	1.53	0.01

De forma adicional se evaluó el método para análisis de materiales silicoaluminosos en el espectrómetro Philips Venus 200, el que trabaja en canales fijos y con un canal goniométrico; el tubo que emplea es de Cr y trabaja a 50 kV y 4 mA de forma continua; emplea un detector de centelleo para energías altas, un detector de flujo para elementos ligeros como Na, Mg, P, etc, un detector sellado de Kr para elementos de energías intermedias como K, Fe, etc; Los cristales que emplea son PX1, LiF200 y PET.

Como se mencionó anteriormente, durante la evaluación de la exactitud en S4 Explorer, se observó para SiO₂ errores altos, ante estos resultados se evaluó la curva de calibración en Venus 200 en el cual se

obtuvieron para todos los casos, un error menor a la incertidumbre reportada por el certificado, a partir de estos datos se analizaron las condiciones de trabajo para SiO₂ empleadas en el S4 Explorer, al realizar cambios en las condiciones analíticas de la línea de Si y reevaluar la calibración, se pudo efectuar la validación del método.

CAPÍTULO IV

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Se implementó, desarrolló y validó un método para análisis de materiales silicoaluminosos por fluorescencia de rayos-X a partir de estándares sintéticos.

El método permite determinar los óxidos de interés para la industria del cemento en los intervalos de concentración y con los errores mostrados en la tabla 4.1. El método desarrollado es aceptable y presenta errores menores a los permitidos por la norma ASTM C114.

Tabla 4.1. Error del método de análisis de arcillas por XRF.

Óxido	Intervalo de concentración	Error	Error ASTM C114
SiO ₂	54.3 - 77.6	0.13	0.20
Al ₂ O ₃	1.82 - 25.56	0.14	0.20
Fe ₂ O ₃	3.52 - 14.9	0.04	0.10
CaO	0.1 - 10.05	0.04	0.30
MgO	0.05 - 9.32	0.14	0.20
SO ₃	0.05 - 1.06	0.04	0.20
Na ₂ O	0.06 - 5.04	0.03	0.10
K ₂ O	0.3 - 4.99	0.04	0.05
TiO ₂	0.05 - 2.57	0.01	0.05
P ₂ O ₅	0.03 - 1.01	0.02	0.03
Mn ₂ O ₃	0.05 - 0.27	0.01	0.03

Es factible simular la matriz de diversos materiales a partir de estándares sintéticos, lo cual proporciona la ventaja de realizar curvas de calibración en intervalos de concentración que estén acordes a necesidades particulares y no limita a trabajar únicamente en los intervalos de concentraciones en los que los materiales certificados estén disponibles.

El método de preparación de espécimen es un factor sumamente importante en el desarrollo del método, si bien una baja dilución proporciona la ventaja de disminuir el efecto matriz, ésta afecta los errores de preparación y la exactitud del método. Las preparaciones concentradas son más fácilmente reproducibles y proporcionan resultados más exactos.

CAPÍTULO V

TENDENCIAS

TENDENCIAS

La versatilidad de la instrumentación de la técnica de fluorescencia de rayos-X, aunada a los avances tecnológicos, ha permitido llevar a cabo el desarrollo de métodos que satisfagan la amplia variedad de necesidades que se presentan en el campo del análisis.

Como un ejemplo se puede citar la necesidad industrial de llevar a cabo un control de proceso que garantice la calidad del producto final, la cual fue el punto de partida para el desarrollo de sistemas de fluorescencia de rayos-X para análisis en línea.

Los sistemas de análisis en línea permiten generar registros de la calidad del producto, lo que a su vez contribuye a mantener el control del proceso dentro de las especificaciones requeridas, además, otorgan las mismas ventajas de análisis que los equipos de Fluorescencia convencionales. El análisis de sólidos, líquidos polvos, slurries, etc. es rápido del orden de 5 - 10 minutos. La determinación de una amplia variedad de elementos desde el Mg al U puede ser llevada a cabo y como técnica no destructiva permite que la muestra analizada en línea sea reincorporada al proceso después del análisis²⁵⁻²⁷.

Como otro ejemplo esta la necesidad de la realización de análisis de campo que dio origen al desarrollo de equipos de fluorescencia de rayos-X portátiles.

Los equipos portátiles son capaces de analizar hasta 24 elementos incluyendo los 8 metales de la RCRA, en menos de un minuto; permiten analizar suelos, polvos o residuos sólidos. Son comúnmente empleados en estudios de contaminación de suelos y dentro de este campo permiten: determinar un plan de muestreo, realizar una rápida localización de las fuentes de contaminación, establecer fronteras de contaminación, delimitar las regiones de alta y baja contaminación, etc²⁸⁻³⁰.

Los equipos portátiles dado su tamaño (21.00 cm x 7.6 cm x 4.8 cm) y su peso (1.13 Kg.) son prácticos, utilizan fuentes radioactivas como fuente de ionización. Trabajan en un intervalo de temperatura desde -7 hasta 49 °C para humedades relativas desde 0 hasta 95%. La figura 5.1 muestra dos modelos de equipos portátiles.

El aporte de estos equipos dentro del análisis de campo es de suma importancia, incluso se encuentra establecido un método para análisis de campo con equipos de fluorescencia de rayos-X portátiles por la EPA (Environmental Protection Agency)³¹.

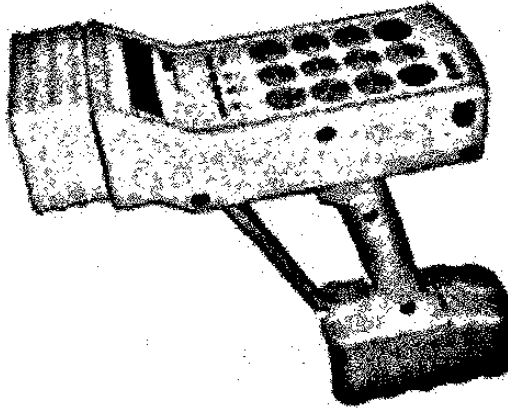


Figura 5.1. Equipos portátiles disponibles en el mercado.

Otra aplicación de los equipos portátiles ha sido llevada a cabo por la NASA para los estudios de los constituyentes minerales de planetas, asteroides y cometas. La mineralogía lleva las historias de presión, temperatura, fugacidad de oxígeno y química de solución, las cuales en conjunto con las historias de sedimentación, actividad ígnea, metamorfismo, impacto y erosión superficial, aunadas a la determinación química y mineralógica proporcionan información sobre el origen y evolución de estos cuerpos.

Los considerables avances en la tecnología de Fluorescencia de rayos-X y Difracción de rayos-X han permitido el desarrollo de un equipo simultáneo FRX/DRX llamado CHEMIN (Chemical-Mineralogical) diseñado para caracterizar la composición elemental y la mineralogía de granos pequeños o polvos, es un equipo ligero $< 1\text{Kg}$ de peso y un volumen de 500 cm^3 capaz de detectar elementos químicos con $4 < Z < 92$. Un esquema del CHEMIN es presentado en la figura 5.1, este equipo es el empleado por la NASA³².

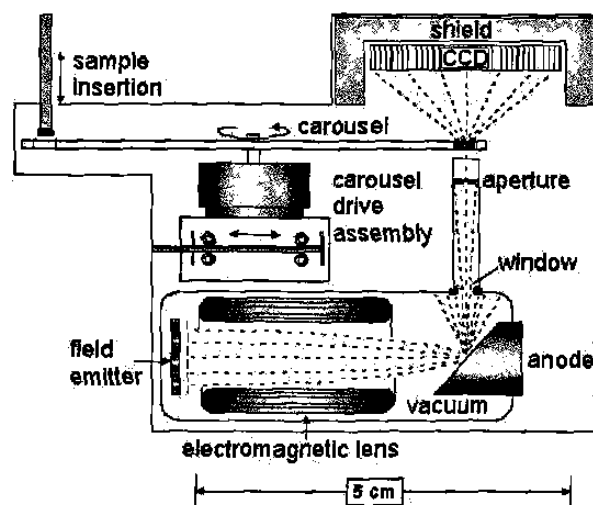
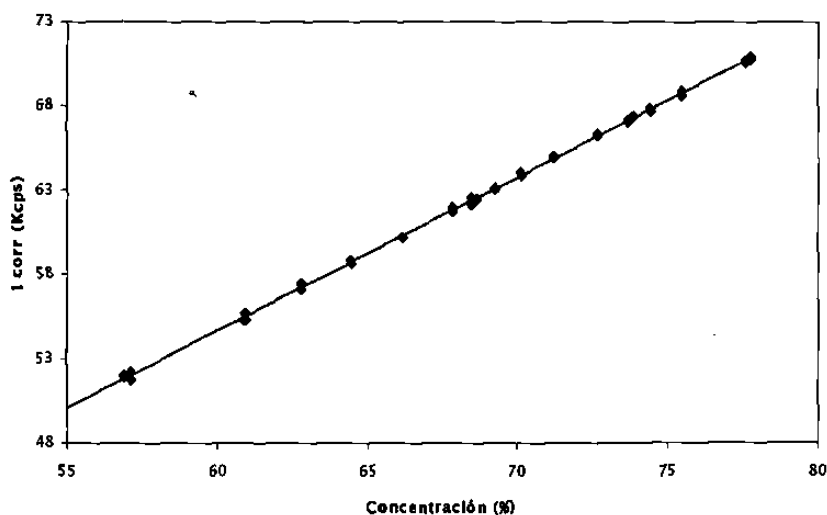


Figura 5.2. Esquema del equipo CHEMIN

ANEXO A

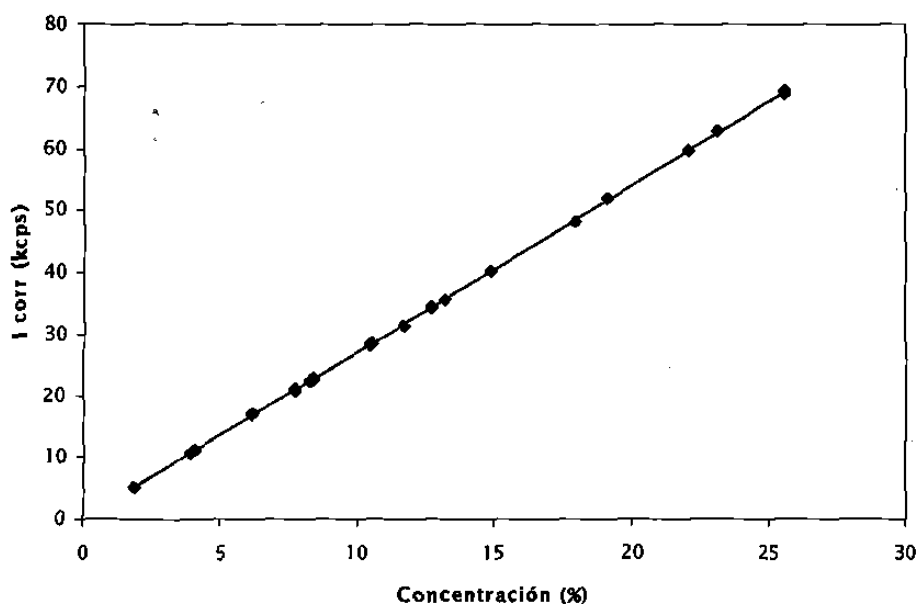
CURVAS DE CALIBRACIÓN Y TABULACIÓN DE RESULTADOS

Figura A.1. Curva de calibración de SiO₂.Tabla A.1. Resultados obtenidos para la curva de calibración de SiO₂.

No.	Estándar	I neta	Conc.	Conc. XRF	Desv	Desv. Rel.	I gruesa	I corr.
1	Tesis_Arc_Stc_02 A	66.736	60.91	60.785	-0.125	-0.2045	66.736	55.362
2	Tesis_Arc_Stc_02 B	67.126	60.91	61.139	0.229	0.3761	67.126	55.685
3	Tesis_Arc_Stc_02 C	66.675	60.91	60.73	-0.18	-0.295	66.675	55.311
4	Tesis_Arc_Stc_04 A	71.026	64.44	64.355	-0.085	-0.1316	71.026	58.627
5	Tesis_Arc_Stc_04 B	71.179	64.44	64.493	0.053	0.0828	71.179	58.753
6	Tesis_Arc_Stc_04 C	70.989	64.44	64.322	-0.118	-0.1828	70.989	58.597
7	Tesis_Arc_Stc_05 A	73.023	66.17	66.007	-0.163	-0.2467	73.023	60.138
8	Tesis_Arc_Stc_05 B	73.53	66.17	66.463	0.293	0.4429	73.53	60.555
9	Tesis_Arc_Stc_05 C	73.567	66.17	66.496	0.326	0.4924	73.567	60.585
10	Tesis_Arc_Stc_06 A	75.432	67.81	67.979	0.169	0.2499	75.432	61.942
11	Tesis_Arc_Stc_06 B	75.171	67.81	67.745	-0.065	-0.0953	75.171	61.728
12	Tesis_Arc_Stc_06 C	75.238	67.81	67.806	-0.004	-0.0065	75.238	61.783
13	Tesis_Arc_Stc_07 A	77.15	69.22	69.339	0.119	0.1719	77.15	63.185
14	Tesis_Arc_Stc_07 B	76.963	69.22	69.171	-0.049	-0.0711	76.963	63.032
15	Tesis_Arc_Stc_07 C	77.063	69.22	69.261	0.041	0.0595	77.063	63.114
16	Tesis_Arc_Stc_08 A	79.091	71.21	70.921	-0.289	-0.4064	79.091	64.632
17	Tesis_Arc_Stc_08 B	79.595	71.21	71.371	0.161	0.2256	79.595	65.044
18	Tesis_Arc_Stc_08 C	79.442	71.21	71.234	0.024	0.0337	79.442	64.919
19	Tesis_Arc_Stc_09 A	81.281	72.65	72.727	0.077	0.106	81.281	66.284
20	Tesis_Arc_Stc_09 B	81.195	72.65	72.65	0	0.0004	81.195	66.214
21	Tesis_Arc_Stc_09 C	81.297	72.65	72.741	0.091	0.1246	81.297	66.297

Tabla A.1. Resultados obtenidos para la curva de calibración de SiO₂ (continuación).

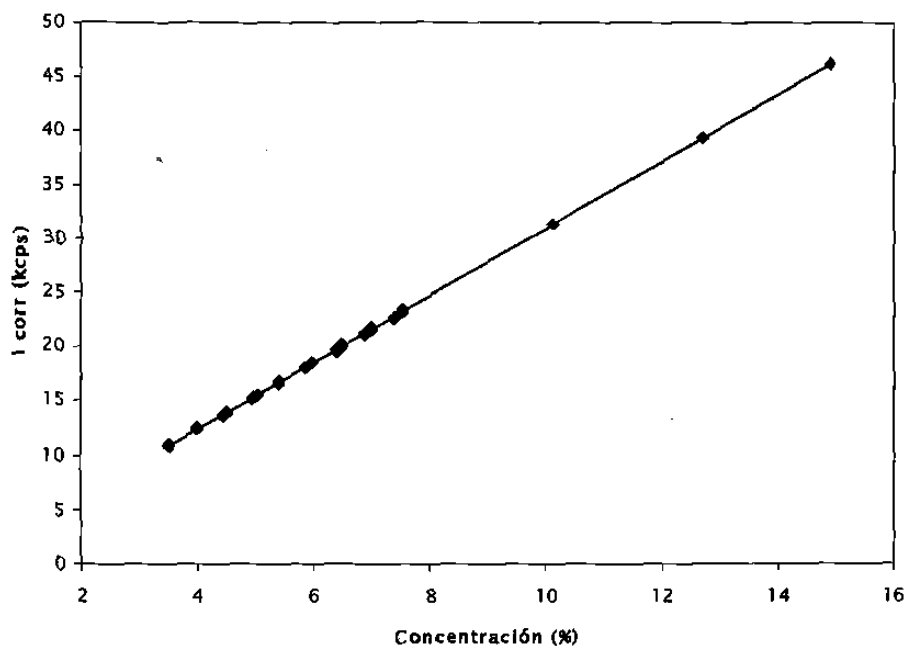
No.	Estándar	I neta	Conc.	Conc. XRF	Desv	Desv. Rel	I gruesa	I corr
22	Tesis_Arc_Stc_10 A	83.457	74.43	74.464	0.034	0.0458	83.457	67.873
23	Tesis_Arc_Stc_10 B	83.918	74.43	74.874	0.444	0.5964	83.918	68.248
24	Tesis_Arc_Stc_10 C	83.229	74.43	74.261	-0.169	-0.227	83.229	67.687
25	Tesis_Arc_Stc_sS_01 A	62.011	57.11	56.783	-0.327	-0.5731	62.011	51.701
26	Tesis_Arc_Stc_sS_01 B	62.617	57.11	57.334	0.224	0.3931	62.617	52.205
27	Tesis_Arc_Stc_sS_02 A	71.685	60.18	65.359	5.179	8.6054	71.685	59.545
28	Tesis_Arc_Stc_sS_02 B	71.433	60.18	65.131	4.951	8.2263	71.433	59.336
30	Tesis_Arc_Stc_sS_03 B	69.233	62.78	62.987	0.207	0.3303	69.233	57.376
31	Tesis_Arc_Stc_sS_04 A	76.365	68.43	68.397	-0.033	-0.0488	76.365	62.323
32	Tesis_Arc_Stc_sS_04 B	76.606	68.43	68.612	0.182	0.266	76.606	62.52
33	Tesis_Arc_Stc_sS_05 A	73.96	67.34	66.837	-0.503	-0.7464	73.96	60.897
34	Tesis_Arc_Stc_sS_05 B	73.586	67.34	66.5	-0.84	-1.2467	73.586	60.589
35	Tesis_Arc_Stc_sS_06 A	76.205	68.6	68.542	-0.058	-0.0841	76.205	62.457
36	Tesis_Arc_Stc_sS_06 B	76.568	68.6	68.868	0.268	0.39	76.568	62.754
37	Tesis_Arc_Stc_sS_07 A	78.348	70.1	70.29	0.19	0.2713	78.348	64.055
38	Tesis_Arc_Stc_sS_07 B	78.166	70.1	70.127	0.027	0.0386	78.166	63.906
39	Tesis_Arc_Stc_sS_08 A	83.299	73.87	74.02	0.15	0.2031	83.299	67.467
40	Tesis_Arc_Stc_sS_08 B	83.244	73.87	73.971	0.101	0.137	83.244	67.422
41	Tesis_Arc_Stc_sS_09 A	82.493	73.68	73.596	-0.084	-0.1145	82.493	67.079
42	Tesis_Arc_Stc_sS_09 B	82.644	73.68	73.73	0.05	0.0676	82.644	67.202
43	Tesis_Arc_Stc_sS_10 A	84.959	75.49	75.593	0.103	0.1361	84.959	68.905
44	Tesis_Arc_Stc_sS_10 B	85.13	75.49	75.744	0.254	0.3368	85.13	69.044
45	Tesis_Arc_Stc_sS_11 A	60.632	56.9	57.033	0.133	0.2337	60.632	51.93
46	Tesis_Arc_Stc_sS_11 B	60.725	56.9	57.12	0.22	0.3867	60.725	52.009
47	Tesis_Arc_Stc_sS_12 A	87.928	77.76	77.864	0.104	0.134	87.928	70.983
48	Tesis_Arc_Stc_sS_12 B	87.638	77.76	77.608	-0.152	-0.1951	87.638	70.749
49	Tesis_Arc_Stc_sS_13 A	87.427	77.6	77.495	-0.105	-0.1353	87.427	70.645
50	Tesis_Arc_Stc_sS_13 B	87.531	77.6	77.586	-0.014	-0.0174	87.531	70.729
51	Tesis_Arc_Stc_sS_14 A	57.125	54.3	54.46	0.16	0.2948	57.125	49.576
52	Tesis_Arc_Stc_sS_14 B	57.045	54.3	54.384	0.084	0.1545	57.045	49.507
53	Tesis_Arc_Stc_sS_01 C	62.117	57.11	56.879	-0.231	-0.4048	62.117	51.789
54	Tesis_Arc_Stc_sS_02 C	71.224	60.18	64.94	4.76	7.9103	71.224	59.162
55	Tesis_Arc_Stc_sS_03 C	68.601	62.78	62.415	-0.365	-0.5817	68.601	56.852
56	Tesis_Arc_Stc_sS_04 C	76.174	68.43	68.227	-0.203	-0.2972	76.174	62.168
57	Tesis_Arc_Stc_sS_05 C	73.319	67.34	66.26	-1.08	-1.6035	73.319	60.369
58	Tesis_Arc_Stc_sS_06 C	76.165	68.6	68.507	-0.093	-0.1362	76.165	62.424
59	Tesis_Arc_Stc_sS_07 C	77.715	70.1	69.724	-0.376	-0.5364	77.715	63.538
60	Tesis_Arc_Stc_sS_08 C	82.446	73.87	73.265	-0.605	-0.8196	82.446	66.776
61	Tesis_Arc_Stc_sS_09 C	82.269	73.68	73.397	-0.283	-0.3838	82.269	66.897
62	Tesis_Arc_Stc_sS_10 C	84.607	75.49	75.281	-0.209	-0.2773	84.607	68.62
63	Tesis_Arc_Stc_sS_11 C	60.097	56.9	56.532	-0.368	-0.6465	60.097	51.472
64	Tesis_Arc_Stc_sS_12 C	87.165	77.76	77.191	-0.569	-0.7317	87.165	70.367
65	Tesis_Arc_Stc_sS_13 C	86.857	77.6	76.991	-0.609	-0.7846	86.857	70.184
66	Tesis_Arc_Stc_sS_14 C	56.851	54.3	54.2	-0.1	-0.1846	56.851	49.338

Figura A.2. Curva de calibração de Al_2O_3 .Tabla A.2. Resultados obtenidos para la curva de calibração de Al_2O_3 .

No.	Estándar	I_{neto}	Conc.	Conc. XRF	Desv.	Desv. Rel.	I_{gruesa}	I_{corr}
1	Tesis_Arc_Stc_02 A	46.982	19.12	19.584	0.464	2.428	46.982	53
2	Tesis_Arc_Stc_02 B	46.073	19.12	19.204	0.084	0.44	46.073	51.975
3	Tesis_Arc_Stc_02 C	46.014	19.12	19.18	0.06	0.311	46.014	51.908
4	Tesis_Arc_Stc_04 A	35.696	14.86	15.008	0.148	0.994	35.696	40.655
5	Tesis_Arc_Stc_04 B	35.774	14.86	15.04	0.18	1.213	35.774	40.743
6	Tesis_Arc_Stc_04 C	35.25	14.86	14.819	-0.041	-0.274	35.25	40.146
7	Tesis_Arc_Stc_05 A	29.834	12.7	12.596	-0.104	-0.816	29.834	34.15
8	Tesis_Arc_Stc_05 B	30.263	12.7	12.778	0.078	0.617	30.263	34.641
9	Tesis_Arc_Stc_05 C	29.854	12.7	12.605	-0.095	-0.75	29.854	34.173
10	Tesis_Arc_Stc_06 A	24.78	10.47	10.501	0.031	0.3	24.78	28.499
11	Tesis_Arc_Stc_06 B	24.586	10.47	10.418	-0.052	-0.492	24.586	28.275
12	Tesis_Arc_Stc_06 C	24.611	10.47	10.429	-0.041	-0.39	24.611	28.304
13	Tesis_Arc_Stc_07 A	19.319	8.23	8.215	-0.015	-0.185	19.319	22.33
14	Tesis_Arc_Stc_07 B	19.393	8.23	8.247	0.017	0.202	19.393	22.416
15	Tesis_Arc_Stc_07 C	19.524	8.23	8.303	0.073	0.885	19.524	22.568
16	Tesis_Arc_Stc_08 A	14.5	6.17	6.179	0.009	0.141	14.5	16.838
17	Tesis_Arc_Stc_08 B	14.683	6.17	6.257	0.087	1.416	14.683	17.05
18	Tesis_Arc_Stc_08 C	14.441	6.17	6.153	-0.017	-0.269	14.441	16.77
19	Tesis_Arc_Stc_09 A	9.301	3.95	3.963	0.013	0.33	9.301	10.861
20	Tesis_Arc_Stc_09 B	9.307	3.95	3.965	0.015	0.389	9.307	10.867
21	Tesis_Arc_Stc_09 C	9.371	3.95	3.993	0.043	1.088	9.371	10.942

Tabla A.2. Resultados obtenidos para la curva de calibración de Al₂O₃ (continuación).

No.	Estándar	I neta	Conc.	Conc. XRF	Desv	Desv Rel	I gruesa	I corr.
29	Tesis_Arc_Stc_sS_03 A	42.547	17.94	17.783	-0.157	-0.873	42.547	48.142
30	Tesis_Arc_Stc_sS_03 B	42.585	17.94	17.799	-0.141	-0.785	42.585	48.185
31	Tesis_Arc_Stc_sS_04 A	27.487	11.63	11.527	-0.103	-0.889	27.487	31.264
32	Tesis_Arc_Stc_sS_04 B	27.58	11.63	11.566	-0.064	-0.549	27.58	31.371
33	Tesis_Arc_Stc_sS_05 A	31.095	13.18	13.101	-0.079	-0.597	31.095	35.512
34	Tesis_Arc_Stc_sS_05 B	31.219	13.18	13.154	-0.026	-0.199	31.219	35.653
35	Tesis_Arc_Stc_sS_06 A	24.817	10.51	10.492	-0.018	-0.169	24.817	28.474
36	Tesis_Arc_Stc_sS_06 B	24.962	10.51	10.554	0.044	0.421	24.962	28.641
37	Tesis_Arc_Stc_sS_07 A	19.561	8.35	8.298	-0.052	-0.626	19.561	22.554
38	Tesis_Arc_Stc_sS_07 B	19.742	8.35	8.375	0.025	0.297	19.742	22.762
39	Tesis_Arc_Stc_sS_08 A	9.411	3.97	3.98	0.01	0.242	9.411	10.906
40	Tesis_Arc_Stc_sS_08 B	9.397	3.97	3.974	0.004	0.094	9.397	10.89
41	Tesis_Arc_Stc_sS_09 A	9.482	4.05	4.026	-0.024	-0.587	9.482	11.032
42	Tesis_Arc_Stc_sS_09 B	9.482	4.05	4.026	-0.024	-0.594	9.482	11.031
43	Tesis_Arc_Stc_sS_10 A	4.409	1.82	1.847	0.027	1.511	4.409	5.154
44	Tesis_Arc_Stc_sS_10 B	4.411	1.82	1.848	0.028	1.552	4.411	5.156
45	Tesis_Arc_Stc_sS_11 A	60.507	25.56	25.559	-0.001	-0.005	60.507	69.117
46	Tesis_Arc_Stc_sS_11 B	60.66	25.56	25.623	0.063	0.247	60.66	69.291
47	Tesis_Arc_Stc_sS_12 A	9.247	3.88	3.892	0.012	0.305	9.247	10.669
48	Tesis_Arc_Stc_sS_12 B	9.218	3.88	3.879	-0.001	-0.016	9.218	10.635
49	Tesis_Arc_Stc_sS_13 A	18.528	7.71	7.755	0.045	0.58	18.528	21.089
50	Tesis_Arc_Stc_sS_13 B	18.265	7.71	7.644	-0.066	-0.857	18.265	20.79
51	Tesis_Arc_Stc_sS_14 A	53.692	23.08	23.25	0.17	0.737	53.692	62.889
52	Tesis_Arc_Stc_sS_14 B	53.579	23.08	23.201	0.121	0.524	53.579	62.756
53	Tesis_Arc_Stc_sS_01 C	51.991	22.03	21.595	-0.435	-1.976	51.991	58.423
54	Tesis_Arc_Stc_sS_02 C	42.418	19.95	17.655	-2.295	-11.502	42.418	47.797
55	Tesis_Arc_Stc_sS_03 C	42.223	17.94	17.648	-0.292	-1.63	42.223	47.776
56	Tesis_Arc_Stc_sS_04 C	27.458	11.63	11.515	-0.115	-0.992	27.458	31.232
57	Tesis_Arc_Stc_sS_05 C	30.762	13.18	12.961	-0.219	-1.665	30.762	35.132
58	Tesis_Arc_Stc_sS_06 C	24.83	10.51	10.498	-0.012	-0.116	24.83	28.489
59	Tesis_Arc_Stc_sS_07 C	19.681	8.35	8.349	-0.001	-0.013	19.681	22.692
60	Tesis_Arc_Stc_sS_08 C	9.38	3.97	3.966	-0.004	-0.092	9.38	10.87
61	Tesis_Arc_Stc_sS_09 C	9.542	4.05	4.052	0.002	0.05	9.542	11.101
62	Tesis_Arc_Stc_sS_10 C	4.448	1.82	1.864	0.044	2.433	4.448	5.2
63	Tesis_Arc_Stc_sS_11 C	60.35	25.56	25.492	-0.068	-0.266	60.35	68.937
64	Tesis_Arc_Stc_sS_12 C	9.232	3.88	3.885	0.005	0.139	9.232	10.652
65	Tesis_Arc_Stc_sS_13 C	18.363	7.71	7.685	-0.025	-0.321	18.363	20.902
66	Tesis_Arc_Stc_sS_14 C	53.554	23.08	23.19	0.11	0.477	53.554	62.727

Figura A.3. Curva de calibración de Fe_2O_3 .Tabla A.3. Resultados obtenidos para la curva de calibración de Fe_2O_3 .

No.	Estándar	I_neta	Conc.	Conc. XRF	Desviación	Desv Rel	I_groesa	I_corr
1	Tesis_Arc_Stc_02 A	59.36	3.52	3.488	-0.032	-0.9	61.07	10.808
2	Tesis_Arc_Stc_02 B	59.63	3.52	3.505	-0.015	-0.437	61.34	10.859
3	Tesis_Arc_Stc_02 C	59.4	3.52	3.491	-0.029	-0.83	61.11	10.816
4	Tesis_Arc_Stc_04 A	76.2	4.44	4.387	-0.053	-1.19	77.91	13.595
5	Tesis_Arc_Stc_04 B	76.86	4.44	4.426	-0.014	-0.327	78.57	13.714
6	Tesis_Arc_Stc_04 C	76.48	4.44	4.403	-0.037	-0.824	78.19	13.645
7	Tesis_Arc_Stc_05 A	86.44	4.95	4.92	-0.03	-0.605	88.15	15.247
8	Tesis_Arc_Stc_05 B	86.92	4.95	4.947	-0.003	-0.053	88.63	15.332
9	Tesis_Arc_Stc_05 C	86.83	4.95	4.942	-0.008	-0.156	88.54	15.316
10	Tesis_Arc_Stc_06 A	95.12	5.4	5.367	-0.033	-0.618	96.83	16.632
11	Tesis_Arc_Stc_06 B	94.69	5.4	5.343	-0.057	-1.064	96.4	16.557
12	Tesis_Arc_Stc_06 C	95.05	5.4	5.363	-0.037	-0.694	96.76	16.619
13	Tesis_Arc_Stc_07 A	103.69	5.86	5.818	-0.042	-0.72	105.4	18.03
14	Tesis_Arc_Stc_07 B	103.82	5.86	5.825	-0.035	-0.601	105.53	18.052
15	Tesis_Arc_Stc_07 C	104.09	5.86	5.84	-0.02	-0.344	105.8	18.099
16	Tesis_Arc_Stc_08 A	114.7	6.4	6.332	-0.068	-1.068	116.41	19.624
17	Tesis_Arc_Stc_08 B	116.09	6.4	6.408	0.008	0.127	117.8	19.861
18	Tesis_Arc_Stc_08 C	115.41	6.4	6.371	-0.029	-0.454	117.12	19.745
19	Tesis_Arc_Stc_09 A	124.62	6.88	6.813	-0.067	-0.98	126.33	21.115
20	Tesis_Arc_Stc_09 B	124.44	6.88	6.803	-0.077	-1.126	126.15	21.083
21	Tesis_Arc_Stc_09 C	125.01	6.88	6.834	-0.046	-0.675	126.72	21.18
22	Tesis_Arc_Stc_10 A	135.93	7.37	7.353	-0.017	-0.231	137.64	22.79

Tabla A.3. Resultados obtenidos para la curva de calibración de Fe₂O₃ (continuación).

No.	Estandar	I _{meta}	Conc.	Conc. XRF	Desv	Desv Rel	I gruesa	I corr
23	Tesis_Arc_Stc_10 B	135.63	7.37	7.337	-0.033	-0.452	137.34	22.739
24	Tesis_Arc_Stc_10 C	135.01	7.37	7.303	-0.067	-0.91	136.72	22.635
25	Tesis_Arc_Stc_sS_01 A	57.1	3.52	3.482	-0.038	-1.079	58.81	10.789
26	Tesis_Arc_Stc_sS_01 B	57.99	3.52	3.537	0.017	0.47	59.7	10.958
27	Tesis_Arc_Stc_sS_02 A	52.92	3.51	3.157	-0.353	-10.068	54.63	9.78
28	Tesis_Arc_Stc_sS_02 B	52.68	3.51	3.142	-0.368	-10.481	54.39	9.735
29	Tesis_Arc_Stc_sS_03 A	68.05	4	3.973	-0.027	-0.68	69.76	12.31
30	Tesis_Arc_Stc_sS_03 B	68.78	4	4.015	0.015	0.379	70.49	12.442
31	Tesis_Arc_Stc_sS_04 A	77.68	4.51	4.5	-0.01	-0.228	79.39	13.944
32	Tesis_Arc_Stc_sS_04 B	77.53	4.51	4.491	-0.019	-0.415	79.24	13.918
33	Tesis_Arc_Stc_sS_05 A	86.45	5.03	4.893	-0.137	-2.727	88.16	15.163
34	Tesis_Arc_Stc_sS_05 B	86.52	5.03	4.897	-0.133	-2.648	88.23	15.175
35	Tesis_Arc_Stc_sS_06 A	95.28	5.42	5.406	-0.014	-0.258	96.99	16.754
36	Tesis_Arc_Stc_sS_06 B	96.01	5.42	5.448	0.028	0.512	97.72	16.883
37	Tesis_Arc_Stc_sS_07 A	105.99	5.96	5.955	-0.005	-0.089	107.7	18.455
38	Tesis_Arc_Stc_sS_07 B	105.97	5.96	5.953	-0.007	-0.115	107.68	18.45
39	Tesis_Arc_Stc_sS_08 A	116.22	6.49	6.473	-0.017	-0.267	117.93	20.061
40	Tesis_Arc_Stc_sS_08 B	116.89	6.49	6.51	0.02	0.308	118.6	20.177
41	Tesis_Arc_Stc_sS_09 A	126.73	6.99	6.953	-0.037	-0.526	128.44	21.551
42	Tesis_Arc_Stc_sS_09 B	127.54	6.99	6.998	0.008	0.108	129.25	21.688
43	Tesis_Arc_Stc_sS_10 A	138.15	7.52	7.487	-0.033	-0.443	139.86	23.205
44	Tesis_Arc_Stc_sS_10 B	139.43	7.52	7.556	0.036	0.476	141.14	23.419
45	Tesis_Arc_Stc_sS_11 A	29.59	1.57	1.602	0.032	2.059	31.3	4.961
46	Tesis_Arc_Stc_sS_11 B	29.6	1.57	1.603	0.033	2.071	31.31	4.962
47	Tesis_Arc_Stc_sS_12 A	259.43	14.9	14.709	-0.191	-1.285	261.14	45.594
48	Tesis_Arc_Stc_sS_12 B	260.51	14.9	14.77	-0.13	-0.874	262.22	45.784
49	Tesis_Arc_Stc_sS_13 A	179.43	10.12	9.965	-0.155	-1.531	181.14	30.888
50	Tesis_Arc_Stc_sS_13 B	179.75	10.12	9.983	-0.137	-1.356	181.46	30.943
51	Tesis_Arc_Stc_sS_14 A	231.73	12.71	12.616	-0.094	-0.743	233.44	39.105
52	Tesis_Arc_Stc_sS_14 B	231.84	12.71	12.621	-0.089	-0.698	233.55	39.123
53	Tesis_Arc_Stc_sS_01 C	58.46	3.52	3.565	0.045	1.269	58.46	11.045
54	Tesis_Arc_Stc_sS_02 C	53.96	3.51	3.219	-0.291	-8.3	53.96	9.972
55	Tesis_Arc_Stc_sS_03 C	69.3	4	4.045	0.045	1.137	69.3	12.536
56	Tesis_Arc_Stc_sS_04 C	78.72	4.51	4.56	0.05	1.106	78.72	14.131
57	Tesis_Arc_Stc_sS_05 C	88.04	5.03	4.983	-0.047	-0.937	88.04	15.442
58	Tesis_Arc_Stc_sS_06 C	96.92	5.42	5.499	0.079	1.462	96.92	17.043
59	Tesis_Arc_Stc_sS_07 C	108.04	5.96	6.07	0.11	1.843	108.04	18.812
60	Tesis_Arc_Stc_sS_08 C	117.39	6.49	6.538	0.048	0.732	117.39	20.262
61	Tesis_Arc_Stc_sS_09 C	128.32	6.99	7.04	0.05	0.719	128.32	21.82
62	Tesis_Arc_Stc_sS_10 C	139.48	7.52	7.558	0.038	0.511	139.48	23.427
63	Tesis_Arc_Stc_sS_11 C	30.06	1.57	1.628	0.058	3.664	30.06	5.039
64	Tesis_Arc_Stc_sS_12 C	263.14	14.9	14.919	0.019	0.127	263.14	46.246
65	Tesis_Arc_Stc_sS_13 C	182.39	10.12	10.129	0.009	0.093	182.39	31.398
66	Tesis_Arc_Stc_sS_14 C	233.67	12.71	12.721	0.011	0.084	233.67	39.431

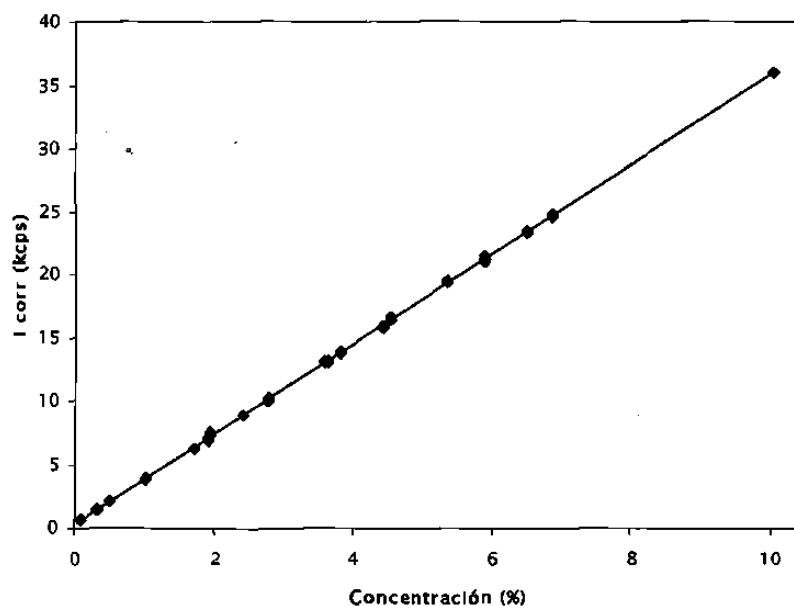


Figura A.4. Curva de calibración de CaO.

Tabla A.4. Resultados obtenidos para la curva de calibración de CaO.

No.	Estándar	I _{neto}	Conc.	Conc. XRF	Desv.	Desv. Rel.	gruesa	I _{corr}
1	Tesis_Arc_Stc_02 A	61.641	6.86	6.824	-0.036	-0.521	61.641	24.562
2	Tesis_Arc_Stc_02 B	62.323	6.86	6.901	0.041	0.591	62.323	24.834
3	Tesis_Arc_Stc_02 C	61.64	6.86	6.824	-0.036	-0.523	61.64	24.562
4	Tesis_Arc_Stc_04 A	49.294	5.36	5.368	0.008	0.151	49.294	19.383
5	Tesis_Arc_Stc_04 B	49.57	5.36	5.399	0.039	0.721	49.57	19.492
6	Tesis_Arc_Stc_04 C	49.301	5.36	5.369	0.009	0.167	49.301	19.386
7	Tesis_Arc_Stc_05 A	42.59	4.53	4.593	0.063	1.387	42.59	16.626
8	Tesis_Arc_Stc_05 B	42.099	4.53	4.539	0.009	0.196	42.099	16.434
9	Tesis_Arc_Stc_05 C	42.849	4.53	4.621	0.091	2.013	42.849	16.727
10	Tesis_Arc_Stc_06 A	35.786	3.82	3.818	-0.002	-0.042	35.786	13.871
11	Tesis_Arc_Stc_06 B	35.797	3.82	3.82	0	-0.009	35.797	13.876
12	Tesis_Arc_Stc_06 C	35.873	3.82	3.828	0.008	0.206	35.873	13.905
13	Tesis_Arc_Stc_07 A	34.168	3.64	3.61	-0.03	-0.826	34.168	13.13
14	Tesis_Arc_Stc_07 B	34.47	3.64	3.643	0.003	0.07	34.47	13.246
15	Tesis_Arc_Stc_07 C	34.198	3.64	3.613	-0.027	-0.737	34.198	13.142
16	Tesis_Arc_Stc_08 A	23.297	2.42	2.417	-0.003	-0.106	23.297	8.889
17	Tesis_Arc_Stc_08 B	23.181	2.42	2.405	-0.015	-0.622	23.181	8.844
18	Tesis_Arc_Stc_08 C	23.395	2.42	2.428	0.008	0.328	23.395	8.926
19	Tesis_Arc_Stc_09 A	16.67	1.72	1.693	-0.027	-1.586	16.67	6.311
20	Tesis_Arc_Stc_09 B	16.609	1.72	1.686	-0.034	-1.966	16.609	6.288
21	Tesis_Arc_Stc_09 C	16.695	1.72	1.695	-0.025	-1.431	16.695	6.321
22	Tesis_Arc_Stc_10 A	10.298	1.02	1.006	-0.014	-1.335	10.298	3.87
23	Tesis_Arc_Stc_10 B	10.314	1.02	1.008	-0.012	-1.163	10.314	3.876
24	Tesis_Arc_Stc_10 C	10.296	1.02	1.006	-0.014	-1.352	10.296	3.87

Tabla A.4. Resultados obtenidos para la curva de calibración de CaO (continuación).

No.	Estándar	I neta	Conc.	Conc. XRF	Desv	Desv Rel	I gruesa	I corr
24	Tesis_Arc_Stc_s10 C	10.296	1.02	1.006	-0.014	-1.352	10.296	3.87
25	Tesis_Arc_Stc_s1 A	89.929	10.05	10.04	-0.01	-0.097	89.929	36
26	Tesis_Arc_Stc_s1 B	90.13	10.05	10.063	0.013	0.128	90.13	36.081
27	Tesis_Arc_Stc_s2 A	52.92	3.51	3.157	-0.353	-10.068	54.63	9.78
28	Tesis_Arc_Stc_s2 B	66.51	8.33	7.362	-0.968	-11.617	66.51	26.476
29	Tesis_Arc_Stc_s3 A	59.133	6.5	6.495	-0.005	-0.079	59.133	23.391
30	Tesis_Arc_Stc_s3 B	59.304	6.5	6.514	0.014	0.215	59.304	23.459
31	Tesis_Arc_Stc_s4 A	54.027	5.9	5.887	-0.013	-0.218	54.027	21.229
32	Tesis_Arc_Stc_s4 B	54.534	5.9	5.943	0.043	0.732	54.534	21.429
33	Tesis_Arc_Stc_s5 A	45.643	3.95	4.929	0.979	24.793	45.643	17.823
34	Tesis_Arc_Stc_s5 B	45.748	3.95	4.941	0.991	25.083	45.748	17.863
35	Tesis_Arc_Stc_s6 A	40.951	4.42	4.377	-0.043	-0.975	40.951	15.858
36	Tesis_Arc_Stc_s6 B	41.168	4.42	4.4	-0.02	-0.443	41.168	15.942
37	Tesis_Arc_Stc_s7 A	34.227	3.6	3.621	0.021	0.571	34.227	13.168
38	Tesis_Arc_Stc_s7 B	33.892	3.6	3.584	-0.016	-0.437	33.892	13.039
39	Tesis_Arc_Stc_s8 A	26.973	2.77	2.814	0.044	1.603	26.973	10.301
40	Tesis_Arc_Stc_s8 B	26.745	2.77	2.79	0.02	0.72	26.745	10.214
41	Tesis_Arc_Stc_s9 A	18.729	1.91	1.914	0.004	0.197	18.729	7.097
42	Tesis_Arc_Stc_s9 B	18.77	1.91	1.918	0.008	0.428	18.77	7.113
43	Tesis_Arc_Stc_s10 A	10.478	1.02	1.026	0.006	0.575	10.478	3.94
44	Tesis_Arc_Stc_s10 B	10.382	1.02	1.016	-0.004	-0.416	10.382	3.904
45	Tesis_Arc_Stc_s11 A	19.613	1.94	2.017	0.077	3.964	19.613	7.464
46	Tesis_Arc_Stc_s11 B	19.715	1.94	2.028	0.088	4.524	19.715	7.503
47	Tesis_Arc_Stc_s12 A	5.701	0.5	0.52	0.02	3.929	5.701	2.139
48	Tesis_Arc_Stc_s12 B	5.471	0.5	0.495	-0.005	-0.935	5.471	2.053
49	Tesis_Arc_Stc_s13 A	2.018	0.1	0.134	0.034	33.952	2.018	0.767
50	Tesis_Arc_Stc_s13 B	1.703	0.1	0.1	0	0.327	1.703	0.648
51	Tesis_Arc_Stc_s14 A	3.913	0.31	0.33	0.02	6.32	3.913	1.463
52	Tesis_Arc_Stc_s14 B	3.685	0.31	0.306	-0.004	-1.421	3.685	1.378
53	Tesis_Arc_Stc_s1 C	88.402	10.05	9.868	-0.182	-1.807	88.402	35.389
54	Tesis_Arc_Stc_s2 C	65.7	8.33	7.272	-1.058	-12.705	65.7	26.154
55	Tesis_Arc_Stc_s3 C	58.076	6.5	6.377	-0.123	-1.887	58.076	22.973
56	Tesis_Arc_Stc_s4 C	53.546	5.9	5.834	-0.066	-1.119	53.546	21.04
57	Tesis_Arc_Stc_s5 C	45.101	3.95	4.87	0.92	23.286	45.101	17.611
58	Tesis_Arc_Stc_s6 C	40.349	4.42	4.311	-0.109	-2.459	40.349	15.625
59	Tesis_Arc_Stc_s7 C	33.04	3.6	3.492	-0.108	-2.997	33.04	12.711
60	Tesis_Arc_Stc_s8 C	26.224	2.77	2.734	-0.036	-1.299	26.224	10.015
61	Tesis_Arc_Stc_s9 C	18.38	1.91	1.877	-0.033	-1.75	18.38	6.965
62	Tesis_Arc_Stc_s10 C	10.135	1.02	0.99	-0.03	-2.982	10.135	3.81
63	Tesis_Arc_Stc_s11 C	19.204	1.94	1.973	0.033	1.707	19.204	7.309
64	Tesis_Arc_Stc_s12 C	5.523	0.5	0.501	0.001	0.172	5.523	2.072
65	Tesis_Arc_Stc_s13 C	1.692	0.1	0.099	-0.001	-0.869	1.692	0.643
66	Tesis_Arc_Stc_s14 C	3.582	0.31	0.295	-0.015	-4.915	3.582	1.339

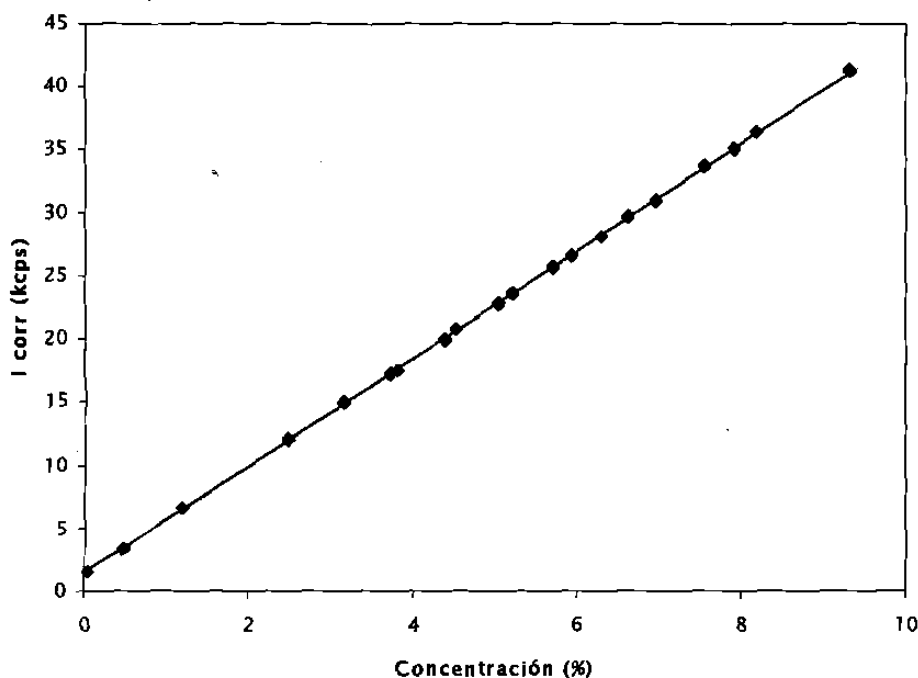


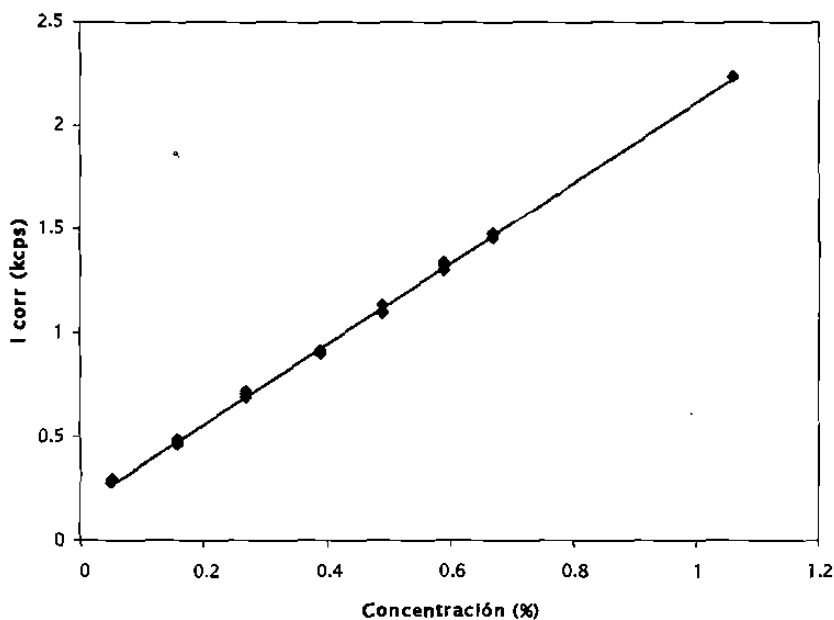
Figura A.5. Curva de calibração de MgO.

Tabla A.5. Resultados obtenidos para la curva de calibração de MgO.

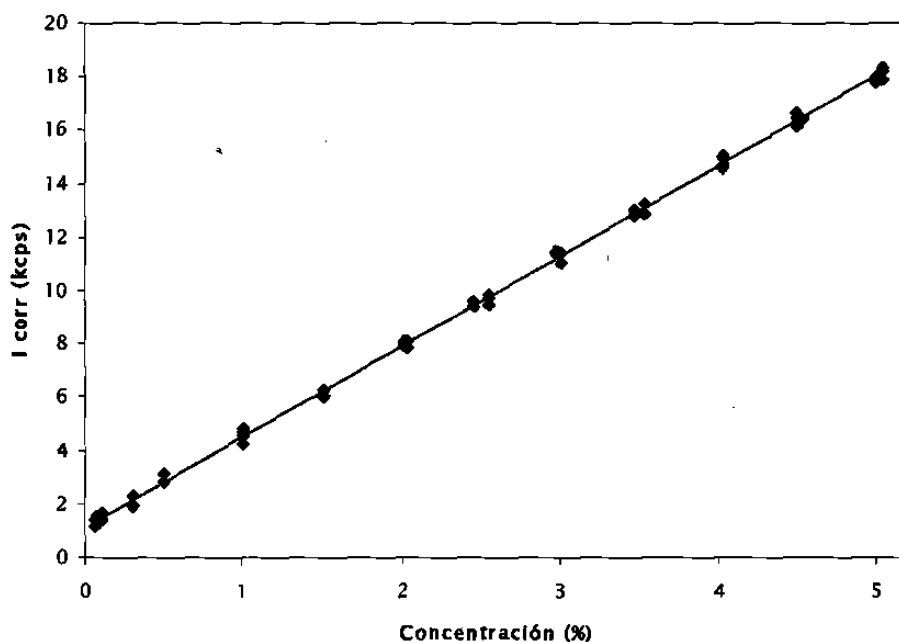
No.	Estándar	I _{neto}	Conc.	Conc. XRF	Desv.	Desv. Rel.	I _{gruesa}	I _{corr}
1	Tesis_Arc_Stc_02 A	6.326	2.32	2.2208	-0.0992	-4.2768	6.326	10.865
2	Tesis_Arc_Stc_02 B	6.371	2.32	2.2387	-0.0813	-3.5024	6.371	10.942
3	Tesis_Arc_Stc_02 C	6.339	2.32	2.2261	-0.0939	-4.0493	6.339	10.888
4	Tesis_Arc_Stc_04 A	10.054	3.73	3.7187	-0.0113	-0.3019	10.054	17.266
5	Tesis_Arc_Stc_04 B	10.114	3.73	3.7427	0.0127	0.3395	10.114	17.368
6	Tesis_Arc_Stc_04 C	10.143	3.73	3.7542	0.0242	0.6492	10.143	17.417
7	Tesis_Arc_Stc_05 A	12.135	4.52	4.5604	0.0404	0.8947	12.135	20.862
8	Tesis_Arc_Stc_05 B	12.099	4.52	4.5458	0.0258	0.5703	12.099	20.8
9	Tesis_Arc_Stc_05 C	12.129	4.52	4.5578	0.0378	0.8353	12.129	20.851
10	Tesis_Arc_Stc_06 A	13.753	5.22	5.2202	0.0002	0.0039	13.753	23.682
11	Tesis_Arc_Stc_06 B	13.704	5.22	5.2005	-0.0195	-0.3738	13.704	23.597
12	Tesis_Arc_Stc_06 C	13.772	5.22	5.228	0.008	0.1536	13.772	23.715
13	Tesis_Arc_Stc_07 A	15.484	5.94	5.9314	-0.0086	-0.145	15.484	26.72
14	Tesis_Arc_Stc_07 B	15.513	5.94	5.9429	0.0029	0.0494	15.513	26.77
15	Tesis_Arc_Stc_07 C	15.478	5.94	5.9288	-0.0112	-0.1878	15.478	26.71
16	Tesis_Arc_Stc_08 A	17.144	6.62	6.6151	-0.0049	-0.0747	17.144	29.642
17	Tesis_Arc_Stc_08 B	17.159	6.62	6.6212	0.0012	0.0177	17.159	29.668
18	Tesis_Arc_Stc_08 C	17.237	6.62	6.6523	0.0323	0.4883	17.237	29.801
19	Tesis_Arc_Stc_09 A	19.498	7.56	7.584	0.024	0.3175	19.498	33.782
20	Tesis_Arc_Stc_09 B	19.42	7.56	7.5526	-0.0074	-0.0984	19.42	33.648
21	Tesis_Arc_Stc_09 C	19.422	7.56	7.5531	-0.0069	-0.0919	19.422	33.65
22	Tesis_Arc_Stc_10 A	21	8.19	8.2109	0.0209	0.255	21	36.461
23	Tesis_Arc_Stc_10 B	21.002	8.19	8.212	0.022	0.2687	21.002	36.465
24	Tesis_Arc_Stc_10 C	20.973	8.19	8.1999	0.0099	0.1214	20.973	36.414

Tabla A.5. Resultados obtenidos para la curva de calibración de MgO (continuación).

No.	Estándar	I neta	Conc.	Conc. XRF	Desv	Desv Rel	l gruesa	I corr
25	Tesis_Arc_Stc_sS_01 A	3.833	1.19	1.2335	0.0435	3.6523	3.833	6.646
26	Tesis_Arc_Stc_sS_01 B	3.838	1.19	1.2354	0.0454	3.8178	3.838	6.655
27	Tesis_Arc_Stc_sS_02 A	4.875	1.83	1.6464	-0.1836	-10.0338	4.875	8.411
28	Tesis_Arc_Stc_sS_02 B	4.902	1.83	1.6569	-0.1731	-9.4594	4.902	8.456
29	Tesis_Arc_Stc_sS_03 A	6.988	2.47	2.4901	0.0201	0.8128	6.988	12.016
30	Tesis_Arc_Stc_sS_03 B	7.028	2.47	2.5061	0.0361	1.4634	7.028	12.085
31	Tesis_Arc_Stc_sS_04 A	8.647	3.15	3.1557	0.0057	0.1798	8.647	14.86
32	Tesis_Arc_Stc_sS_04 B	8.734	3.15	3.1905	0.0405	1.287	8.734	15.009
33	Tesis_Arc_Stc_sS_05 A	10.179	3.81	3.7771	-0.0329	-0.8628	10.179	17.515
34	Tesis_Arc_Stc_sS_05 B	10.099	3.81	3.745	-0.065	-1.7059	10.099	17.378
35	Tesis_Arc_Stc_sS_06 A	11.515	4.38	4.3237	-0.0563	-1.2848	11.515	19.851
36	Tesis_Arc_Stc_sS_06 B	11.616	4.38	4.3644	-0.0156	-0.3561	11.616	20.025
37	Tesis_Arc_Stc_sS_07 A	13.262	5.04	5.0388	-0.0012	-0.0233	13.262	22.907
38	Tesis_Arc_Stc_sS_07 B	13.214	5.04	5.0195	-0.0205	-0.4065	13.214	22.824
39	Tesis_Arc_Stc_sS_08 A	14.831	5.71	5.6851	-0.0249	-0.4359	14.831	25.668
40	Tesis_Arc_Stc_sS_08 B	14.892	5.71	5.7099	-0.0001	-0.001	14.892	25.774
41	Tesis_Arc_Stc_sS_09 A	16.212	6.29	6.2573	-0.0327	-0.5203	16.212	28.113
42	Tesis_Arc_Stc_sS_09 B	16.271	6.29	6.2809	-0.0091	-0.1443	16.271	28.214
43	Tesis_Arc_Stc_sS_10 A	17.858	6.96	6.9423	-0.0177	-0.2549	17.858	31.04
44	Tesis_Arc_Stc_sS_10 B	17.876	6.96	6.9496	-0.0104	-0.1491	17.876	31.071
45	Tesis_Arc_Stc_sS_11 A	24.594	9.32	9.3565	0.0365	0.3913	24.594	41.356
46	Tesis_Arc_Stc_sS_11 B	24.623	9.32	9.3677	0.0477	0.5123	24.623	41.404
47	Tesis_Arc_Stc_sS_12 A	0.864	0.05	0.0383	-0.0117	-23.3348	0.864	1.54
48	Tesis_Arc_Stc_sS_12 B	0.866	0.05	0.0393	-0.0107	-21.4153	0.866	1.544
49	Tesis_Arc_Stc_sS_13 A	1.93	0.47	0.4689	-0.0011	-0.2266	1.93	3.38
50	Tesis_Arc_Stc_sS_13 B	1.947	0.47	0.4757	0.0057	1.2209	1.947	3.409
51	Tesis_Arc_Stc_sS_14 A	20.238	7.91	7.9111	0.0011	0.0137	20.238	35.18
52	Tesis_Arc_Stc_sS_14 B	20.422	7.91	7.9856	0.0756	0.9555	20.422	35.498
53	Tesis_Arc_Stc_sS_01 C	3.789	1.19	1.2162	0.0262	2.2054	3.789	6.573
54	Tesis_Arc_Stc_sS_02 C	4.852	1.83	1.6372	-0.1928	-10.5332	4.852	8.372
55	Tesis_Arc_Stc_sS_03 C	6.953	2.47	2.4762	0.0062	0.2525	6.953	11.957
56	Tesis_Arc_Stc_sS_04 C	8.64	3.15	3.1529	0.0029	0.0924	8.64	14.848
57	Tesis_Arc_Stc_sS_05 C	10.099	3.81	3.7448	-0.0652	-1.7109	10.099	17.377
58	Tesis_Arc_Stc_sS_06 C	11.56	4.38	4.3417	-0.0383	-0.8744	11.56	19.928
59	Tesis_Arc_Stc_sS_07 C	13.167	5.04	5.0005	-0.0395	-0.7844	13.167	22.743
60	Tesis_Arc_Stc_sS_08 C	14.76	5.71	5.6566	-0.0534	-0.9356	14.76	25.546
61	Tesis_Arc_Stc_sS_09 C	16.258	6.29	6.2759	-0.0141	-0.2241	16.258	28.192
62	Tesis_Arc_Stc_sS_10 C	17.796	6.96	6.9169	-0.0431	-0.6196	17.796	30.931
63	Tesis_Arc_Stc_sS_11 C	24.545	9.32	9.3372	0.0172	0.1849	24.545	41.273
64	Tesis_Arc_Stc_sS_12 C	0.825	0.05	0.0222	-0.0278	-55.5816	0.825	1.471
65	Tesis_Arc_Stc_sS_13 C	1.902	0.47	0.4577	-0.0123	-2.619	1.902	3.332
66	Tesis_Arc_Stc_sS_14 C	20.184	7.91	7.8893	-0.0207	-0.2614	20.184	35.087
65	Tesis_Arc_Stc_sS_13 C	1.692	0.1	0.099	-0.001	-0.869	1.692	0.643
66	Tesis_Arc_Stc_sS_14 C	3.582	0.31	0.295	-0.015	-4.915	3.582	1.339

Figura A.6. Curva de calibração de SO₃.Tabla A.6. Resultados obtenidos para la curva de calibração de SO₃.

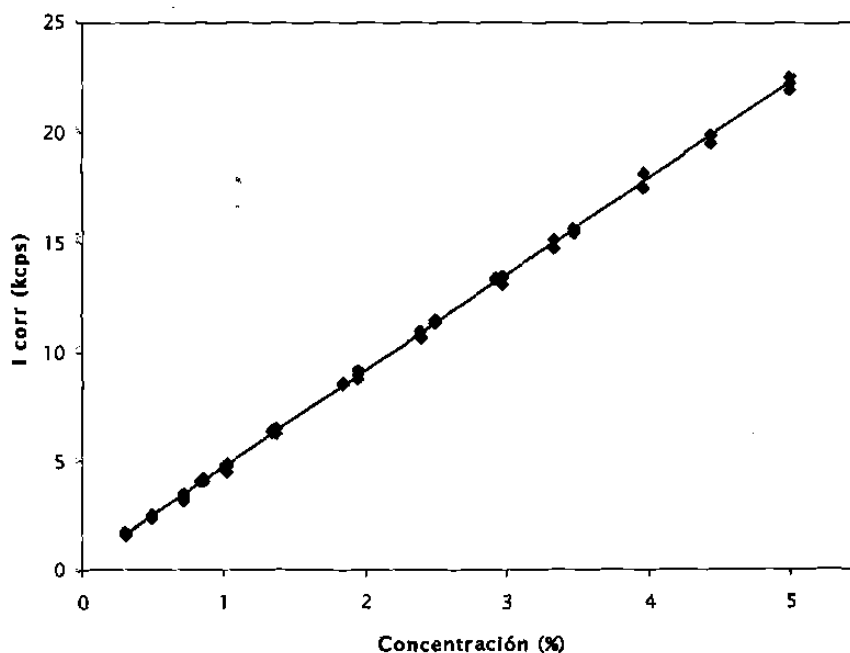
No.	Estándar	I neta	Conc	Conc. XRF	Desv	Desv Rel	I gruesa	I corr
1	Tesis_Arc_Stc_02 A	4.4017	1.06	1.0839	0.0239	2.254	4.4017	2.2451
2	Tesis_Arc_Stc_02 B	4.2041	1.06	1.0308	-0.0292	-2.751	4.2041	2.1443
3	Tesis_Arc_Stc_02 C	4.2649	1.06	1.0472	-0.0128	-1.21	4.2649	2.1754
4	Tesis_Arc_Stc_04 A	2.8765	0.67	0.6787	0.0087	1.299	2.8765	1.4753
5	Tesis_Arc_Stc_04 B	2.8908	0.67	0.6826	0.0126	1.876	2.8908	1.4826
6	Tesis_Arc_Stc_04 C	2.8469	0.67	0.6707	0.0007	0.109	2.8469	1.4601
7	Tesis_Arc_Stc_05 A	2.534	0.59	0.5882	-0.0018	-0.3	2.534	1.3034
8	Tesis_Arc_Stc_05 B	2.6099	0.59	0.6088	0.0188	3.183	2.6099	1.3424
9	Tesis_Arc_Stc_05 C	2.5733	0.59	0.5989	0.0089	1.504	2.5733	1.3236
10	Tesis_Arc_Stc_06 A	2.1498	0.49	0.4854	-0.0046	-0.931	2.1498	1.1081
11	Tesis_Arc_Stc_06 B	2.1287	0.49	0.4797	-0.0103	-2.095	2.1287	1.0972
12	Tesis_Arc_Stc_06 C	2.2044	0.49	0.5002	0.0102	2.092	2.2044	1.1362
13	Tesis_Arc_Stc_07 A	1.7459	0.39	0.3767	-0.0133	-3.42	1.7459	0.9014
14	Tesis_Arc_Stc_07 B	1.7724	0.39	0.3838	-0.0062	-1.579	1.7724	0.915
15	Tesis_Arc_Stc_07 C	1.7611	0.39	0.3808	-0.0092	-2.365	1.7611	0.9092
16	Tesis_Arc_Stc_08 A	1.3563	0.27	0.2721	0.0021	0.789	1.3563	0.7028
17	Tesis_Arc_Stc_08 B	1.334	0.27	0.2661	-0.0039	-1.462	1.334	0.6912
18	Tesis_Arc_Stc_08 C	1.3861	0.27	0.2803	0.0103	3.805	1.3861	0.7182
19	Tesis_Arc_Stc_09 A	0.8837	0.16	0.1438	-0.0162	-10.132	0.8837	0.4589
20	Tesis_Arc_Stc_09 B	0.92	0.16	0.1537	-0.0063	-3.945	0.92	0.4777
21	Tesis_Arc_Stc_09 C	0.9275	0.16	0.1557	-0.0043	-2.658	0.9275	0.4816
22	Tesis_Arc_Stc_10 A	0.5612	0.05	0.056	0.006	12.092	0.5612	0.2922
23	Tesis_Arc_Stc_10 B	0.5975	0.05	0.066	0.016	32.012	0.5975	0.3111
24	Tesis_Arc_Stc_10 C	0.5383	0.05	0.0498	-0.0002	-0.445	0.5383	0.2803

Figura A.7. Curva de calibración de Na₂O.Tabla A.7. Resultados obtenidos para la curva de calibración de Na₂O.

No.	Estándar	I neta	Conc.	Conc. XRF	Desv	Desv Rel	l gruesa	I corr
1	Tesis_Arc_Stc_02 A	1.6837	1.01	1.0164	0.0064	0.63	1.6837	4.557
2	Tesis_Arc_Stc_02 B	1.7309	1.01	1.0559	0.0459	4.55	1.7309	4.691
3	Tesis_Arc_Stc_02 C	1.8237	1.01	1.1338	0.1238	12.25	1.8237	4.954
4	Tesis_Arc_Stc_04 A	2.866	2.01	1.995	-0.015	-0.74	2.866	7.862
5	Tesis_Arc_Stc_04 B	2.9138	2.01	2.0351	0.0251	1.25	2.9138	7.997
6	Tesis_Arc_Stc_04 C	2.9324	2.01	2.0507	0.0407	2.02	2.9324	8.049
7	Tesis_Arc_Stc_05 A	3.5003	2.45	2.5208	0.0708	2.89	3.5003	9.637
8	Tesis_Arc_Stc_05 B	3.4357	2.45	2.4666	0.0166	0.68	3.4357	9.454
9	Tesis_Arc_Stc_05 C	3.4931	2.45	2.5148	0.0648	2.64	3.4931	9.616
10	Tesis_Arc_Stc_06 A	4.1517	2.97	3.0616	0.0916	3.08	4.1517	11.462
11	Tesis_Arc_Stc_06 B	4.1345	2.97	3.0472	0.0772	2.6	4.1345	11.414
12	Tesis_Arc_Stc_06 C	4.1548	2.97	3.0642	0.0942	3.17	4.1548	11.471
13	Tesis_Arc_Stc_07 A	4.7012	3.47	3.5187	0.0487	1.4	4.7012	13.006
14	Tesis_Arc_Stc_07 B	4.6943	3.47	3.5129	0.0429	1.24	4.6943	12.986
15	Tesis_Arc_Stc_07 C	4.6289	3.47	3.458	-0.012	-0.35	4.6289	12.801
16	Tesis_Arc_Stc_08 A	5.4499	4.03	4.1406	0.1106	2.74	5.4499	15.106
17	Tesis_Arc_Stc_08 B	5.3212	4.03	4.0325	0.0025	0.06	5.3212	14.741
18	Tesis_Arc_Stc_08 C	5.4115	4.03	4.1083	0.0783	1.94	5.4115	14.997
19	Tesis_Arc_Stc_09 A	5.9179	4.53	4.527	-0.003	-0.07	5.9179	16.41
20	Tesis_Arc_Stc_09 B	5.9326	4.53	4.5394	0.0094	0.21	5.9326	16.452
21	Tesis_Arc_Stc_09 C	5.9223	4.53	4.5307	0.0007	0.02	5.9223	16.423
22	Tesis_Arc_Stc_10 A	6.4558	4.99	4.9748	-0.0152	-0.3	6.4558	17.922
23	Tesis_Arc_Stc_10 B	6.4908	4.99	5.0043	0.0143	0.29	6.4908	18.022
24	Tesis_Arc_Stc_10 C	6.424	4.99	4.9481	-0.0419	-0.84	6.424	17.832

Tabla A.7. Resultados obtenidos para la curva de calibración de Na₂O (continuación).

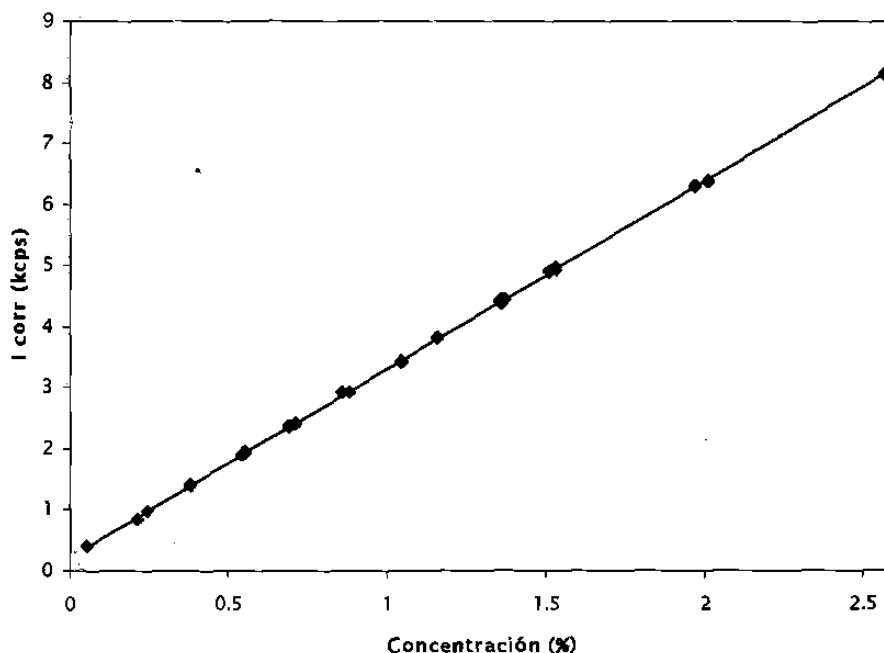
No.	Estándar	I neta	Conc.	Conc. XRF	Desv	Desv Rel	I gruesa	I corr
25	Tesis_Arc_Stc_sS_01 A	1.1646	0.5	0.5951	0.0951	19.02	1.1646	3.135
26	Tesis_Arc_Stc_sS_01 B	1.1861	0.5	0.6131	0.1131	22.62	1.1861	3.196
27	Tesis_Arc_Stc_sS_02 A	1.7645	1	1.0895	0.0895	8.95	1.7645	4.804
28	Tesis_Arc_Stc_sS_02 B	1.5543	1	0.9133	-0.0867	-8.67	1.5543	4.209
29	Tesis_Arc_Stc_sS_03 A	2.3919	1.5	1.6082	0.1082	7.21	2.3919	6.555
30	Tesis_Arc_Stc_sS_03 B	2.2983	1.5	1.5297	0.0297	1.98	2.2983	6.29
31	Tesis_Arc_Stc_sS_04 A	3.0454	2.03	2.1498	0.1198	5.9	3.0454	8.384
32	Tesis_Arc_Stc_sS_04 B	2.9423	2.03	2.0633	0.0333	1.64	2.9423	8.092
33	Tesis_Arc_Stc_sS_05 A	3.582	2.55	2.593	0.043	1.68	3.582	9.88
34	Tesis_Arc_Stc_sS_05 B	3.5327	2.55	2.5516	0.0016	0.06	3.5327	9.741
35	Tesis_Arc_Stc_sS_06 A	3.9849	3	2.9294	-0.0706	-2.35	3.9849	11.016
36	Tesis_Arc_Stc_sS_06 B	4.1276	3	3.0492	0.0492	1.64	4.1276	11.421
37	Tesis_Arc_Stc_sS_07 A	4.9239	3.53	3.7136	0.1836	5.2	4.9239	13.664
38	Tesis_Arc_Stc_sS_07 B	4.7749	3.53	3.5885	0.0585	1.66	4.7749	13.242
39	Tesis_Arc_Stc_sS_08 A	5.3925	4.03	4.1037	0.0737	1.83	5.3925	14.981
40	Tesis_Arc_Stc_sS_08 B	5.4295	4.03	4.1349	0.1049	2.6	5.4295	15.086
41	Tesis_Arc_Stc_sS_09 A	5.9972	4.5	4.6068	0.1068	2.37	5.9972	16.68
42	Tesis_Arc_Stc_sS_09 B	5.9185	4.5	4.5407	0.0407	0.9	5.9185	16.457
43	Tesis_Arc_Stc_sS_10 A	6.5341	5.04	5.054	0.014	0.28	6.5341	18.19
44	Tesis_Arc_Stc_sS_10 B	6.575	5.04	5.0885	0.0485	0.96	6.575	18.306
45	Tesis_Arc_Stc_sS_11 A	0.8434	0.06	0.254	0.194	323.33	0.8434	1.983
46	Tesis_Arc_Stc_sS_11 B	0.6384	0.06	0.0841	0.0241	40.14	0.6384	1.409
47	Tesis_Arc_Stc_sS_12 A	1.0076	0.3	0.4793	0.1793	59.77	1.0076	2.744
48	Tesis_Arc_Stc_sS_12 B	0.8499	0.3	0.3434	0.0434	14.48	0.8499	2.285
49	Tesis_Arc_Stc_sS_13 A	0.61	0.08	0.1271	0.0471	58.9	0.61	1.555
50	Tesis_Arc_Stc_sS_13 B	0.5906	0.08	0.1106	0.0306	38.23	0.5906	1.499
51	Tesis_Arc_Stc_sS_14 A	0.7675	0.11	0.2204	0.1104	100.37	0.7675	1.87
52	Tesis_Arc_Stc_sS_14 B	0.6897	0.11	0.1543	0.0443	40.27	0.6897	1.646
53	Tesis_Arc_Stc_sS_01 C	1.0574	0.5	0.5051	0.0051	1.01	1.0574	2.831
54	Tesis_Arc_Stc_sS_02 C	1.4658	1	0.839	-0.161	-16.1	1.4658	3.958
55	Tesis_Arc_Stc_sS_03 C	2.2094	1.5	1.4552	-0.0448	-2.99	2.2094	6.039
56	Tesis_Arc_Stc_sS_04 C	2.8409	2.03	1.9782	-0.0518	-2.55	2.8409	7.805
57	Tesis_Arc_Stc_sS_05 C	3.4444	2.55	2.4776	-0.0724	-2.84	3.4444	9.491
58	Tesis_Arc_Stc_sS_06 C	3.9986	3	2.9409	-0.0591	-1.97	3.9986	11.055
59	Tesis_Arc_Stc_sS_07 C	4.6479	3.53	3.4818	-0.0482	-1.37	4.6479	12.881
60	Tesis_Arc_Stc_sS_08 C	5.2535	4.03	3.9869	-0.0431	-1.07	5.2535	14.587
61	Tesis_Arc_Stc_sS_09 C	5.8005	4.5	4.4415	-0.0585	-1.3	5.8005	16.122
62	Tesis_Arc_Stc_sS_10 C	6.4214	5.04	4.9593	-0.0807	-1.6	6.4214	17.87
63	Tesis_Arc_Stc_sS_11 C	0.557	0.06	0.0167	-0.0433	-72.17	0.557	1.182
64	Tesis_Arc_Stc_sS_12 C	0.7254	0.3	0.2361	-0.0639	-21.29	0.7254	1.923
65	Tesis_Arc_Stc_sS_13 C	0.5082	0.08	0.0405	-0.0395	-49.44	0.5082	1.262
66	Tesis_Arc_Stc_sS_14 C	0.6074	0.11	0.0843	-0.0257	-23.33	0.6074	1.41
65	Tesis_Arc_Stc_sS_13 C	1.692	0.1	0.099	-0.001	-0.869	1.692	0.643
66	Tesis_Arc_Stc_sS_14 C	3.582	0.31	0.295	-0.015	-4.915	3.582	1.339

Figura A.8. Curva de calibración de K_2O .Tabla A.8. Resultados obtenidos para la curva de calibración de K_2O .

No.	Estándar	I neta	Conc.	Conc. XRF	Desv	Desv Rel	I gruesa	I corr
1	Tesis_Arc_Stc_02 A	41.524	4.44	4.2848	-0.1552	-3.497	41.524	19.126
2	Tesis_Arc_Stc_02 B	43.023	4.44	4.442	0.002	0.044	43.023	19.817
3	Tesis_Arc_Stc_02 C	42.235	4.44	4.3593	-0.0807	-1.817	42.235	19.454
4	Tesis_Arc_Stc_04 A	33.454	3.46	3.4401	-0.0199	-0.575	33.454	15.416
5	Tesis_Arc_Stc_04 B	33.619	3.46	3.4574	-0.0026	-0.074	33.619	15.492
6	Tesis_Arc_Stc_04 C	33.845	3.46	3.4811	0.0211	0.611	33.845	15.596
7	Tesis_Arc_Stc_05 A	28.702	2.91	2.9431	0.0331	1.136	28.702	13.232
8	Tesis_Arc_Stc_05 B	28.724	2.91	2.9454	0.0354	1.216	28.724	13.243
9	Tesis_Arc_Stc_05 C	28.983	2.91	2.9726	0.0626	2.151	28.983	13.362
10	Tesis_Arc_Stc_06 A	24.701	2.49	2.5213	0.0313	1.256	24.701	11.38
11	Tesis_Arc_Stc_06 B	24.543	2.49	2.5046	0.0146	0.588	24.543	11.306
12	Tesis_Arc_Stc_06 C	24.818	2.49	2.5335	0.0435	1.747	24.818	11.433
13	Tesis_Arc_Stc_07 A	18.533	1.84	1.8729	0.0329	1.79	18.533	8.531
14	Tesis_Arc_Stc_07 B	18.505	1.84	1.87	0.03	1.628	18.505	8.518
15	Tesis_Arc_Stc_07 C	18.493	1.84	1.8687	0.0287	1.56	18.493	8.513
16	Tesis_Arc_Stc_08 A	13.68	1.35	1.3655	0.0155	1.151	13.68	6.302
17	Tesis_Arc_Stc_08 B	13.662	1.35	1.3637	0.0137	1.013	13.662	6.294
18	Tesis_Arc_Stc_08 C	13.759	1.35	1.3738	0.0238	1.762	13.759	6.339
19	Tesis_Arc_Stc_09 A	8.741	0.83	0.8473	0.0173	2.079	8.741	4.026
20	Tesis_Arc_Stc_09 B	8.778	0.83	0.8512	0.0212	2.549	8.778	4.043
21	Tesis_Arc_Stc_09 C	8.746	0.83	0.8477	0.0177	2.134	8.746	4.028
22	Tesis_Arc_Stc_10 A	3.772	0.31	0.3263	0.0163	5.258	3.772	1.737
23	Tesis_Arc_Stc_10 B	3.75	0.31	0.3241	0.0141	4.533	3.75	1.727
24	Tesis_Arc_Stc_10 C	3.69	0.31	0.3177	0.0077	2.498	3.69	1.7

Tabla A.8. Resultados obtenidos para la curva de calibración de K₂O (continuación).

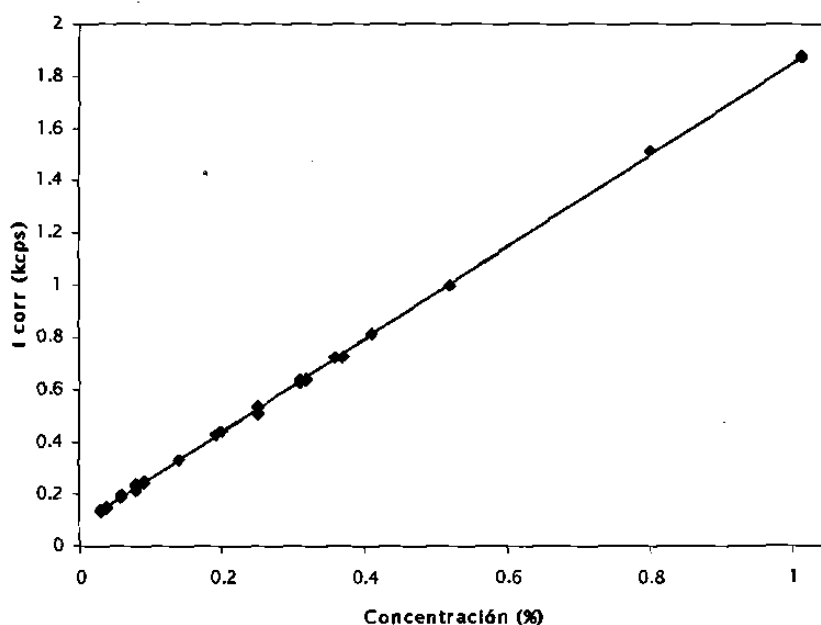
No.	Estándar	I _{neto}	Conc.	Conc. XRF	Desv	Desv Rel	I gruesa	I corr
25	Tesis_Arc_Stc_sS_01 A	48.55	4.99	4.9851	-0.0049	-0.099	48.55	22.203
26	Tesis_Arc_Stc_sS_01 B	49.121	4.99	5.0446	0.0546	1.093	49.121	22.464
27	Tesis_Arc_Stc_sS_02 A	38.706	4.46	3.9736	-0.4864	-10.906	38.706	17.759
28	Tesis_Arc_Stc_sS_02 B	38.344	4.46	3.9358	-0.5242	-11.752	38.344	17.594
29	Tesis_Arc_Stc_sS_03 A	39.349	3.95	4.0517	0.1017	2.576	39.349	18.103
30	Tesis_Arc_Stc_sS_03 B	39.275	3.95	4.044	0.094	2.38	39.275	18.069
31	Tesis_Arc_Stc_sS_04 A	32.744	3.32	3.3656	0.0456	1.373	32.744	15.089
32	Tesis_Arc_Stc_sS_04 B	32.743	3.32	3.3655	0.0455	1.37	32.743	15.088
33	Tesis_Arc_Stc_sS_05 A	29.144	2.96	2.9917	0.0317	1.07	29.144	13.446
34	Tesis_Arc_Stc_sS_05 B	28.947	2.96	2.971	0.011	0.373	28.947	13.355
35	Tesis_Arc_Stc_sS_06 A	23.252	2.39	2.3671	-0.0229	-0.959	23.252	10.702
36	Tesis_Arc_Stc_sS_06 B	23.773	2.39	2.4217	0.0317	1.327	23.773	10.942
37	Tesis_Arc_Stc_sS_07 A	19.977	1.94	2.0244	0.0844	4.35	19.977	9.197
38	Tesis_Arc_Stc_sS_07 B	19.435	1.94	1.9675	0.0275	1.419	19.435	8.947
39	Tesis_Arc_Stc_sS_08 A	13.965	1.37	1.3955	0.0255	1.859	13.965	6.434
40	Tesis_Arc_Stc_sS_08 B	14.036	1.37	1.4029	0.0329	2.4	14.036	6.467
41	Tesis_Arc_Stc_sS_09 A	9.089	0.86	0.8839	0.0239	2.785	9.089	4.187
42	Tesis_Arc_Stc_sS_09 B	9.091	0.86	0.8841	0.0241	2.807	9.091	4.188
43	Tesis_Arc_Stc_sS_10 A	3.723	0.3	0.3214	0.0214	7.148	3.723	1.716
44	Tesis_Arc_Stc_sS_10 B	3.73	0.3	0.3221	0.0221	7.37	3.73	1.719
45	Tesis_Arc_Stc_sS_11 A	10.34	1.01	1.0168	0.0068	0.678	10.34	4.771
46	Tesis_Arc_Stc_sS_11 B	10.049	1.01	0.9862	-0.0238	-2.352	10.049	4.636
47	Tesis_Arc_Stc_sS_12 A	5.402	0.49	0.4964	0.0064	1.315	5.402	2.485
48	Tesis_Arc_Stc_sS_12 B	5.436	0.49	0.5	0.01	2.04	5.436	2.5
49	Tesis_Arc_Stc_sS_13 A	10.237	1.02	1.01	-0.01	-0.976	10.237	4.741
50	Tesis_Arc_Stc_sS_13 B	10.442	1.02	1.0317	0.0117	1.146	10.442	4.836
51	Tesis_Arc_Stc_sS_14 A	7.373	0.71	0.6983	-0.0117	-1.654	7.373	3.371
52	Tesis_Arc_Stc_sS_14 B	7.648	0.71	0.7268	0.0168	2.37	7.648	3.497
53	Tesis_Arc_Stc_sS_01 C	47.922	4.99	4.9197	-0.0703	-1.408	47.922	21.916
54	Tesis_Arc_Stc_sS_02 C	36.973	4.46	3.7926	-0.6674	-14.964	36.973	16.964
55	Tesis_Arc_Stc_sS_03 C	37.91	3.95	3.901	-0.049	-1.239	37.91	17.441
56	Tesis_Arc_Stc_sS_04 C	31.895	3.32	3.2765	-0.0435	-1.311	31.895	14.697
57	Tesis_Arc_Stc_sS_05 C	28.241	2.96	2.8968	-0.0632	-2.135	28.241	13.029
58	Tesis_Arc_Stc_sS_06 C	23.074	2.39	2.3484	-0.0416	-1.739	23.074	10.62
59	Tesis_Arc_Stc_sS_07 C	18.874	1.94	1.9087	-0.0313	-1.612	18.874	8.689
60	Tesis_Arc_Stc_sS_08 C	13.428	1.37	1.3391	-0.0309	-2.257	13.428	6.186
61	Tesis_Arc_Stc_sS_09 C	8.745	0.86	0.8479	-0.0121	-1.404	8.745	4.029
62	Tesis_Arc_Stc_sS_10 C	3.525	0.3	0.3007	0.0007	0.227	3.525	1.625
63	Tesis_Arc_Stc_sS_11 C	9.86	1.01	0.9665	-0.0435	-4.31	9.86	4.549
64	Tesis_Arc_Stc_sS_12 C	5.122	0.49	0.4671	-0.0229	-4.678	5.122	2.356
65	Tesis_Arc_Stc_sS_13 C	9.731	1.02	0.9567	-0.0633	-6.203	9.731	4.507
66	Tesis_Arc_Stc_sS_14 C	7.036	0.71	0.6631	-0.0469	-6.606	7.036	3.217
65	Tesis_Arc_Stc_sS_13 C	1.692	0.1	0.099	-0.001	-0.869	1.692	0.643
66	Tesis_Arc_Stc_sS_14 C	3.582	0.31	0.295	-0.015	-4.915	3.582	1.339

Figura A.9. Curva de calibração de TiO_2 .Tabla A.9. Resultados obtenidos para la curva de calibração de TiO_2 .

No.	Estándar	I_{neto}	Conc.	Conc. XRF	Desv	Desv Rel	I_{gruesa}	I_{corr}
1	Tesis_Arc_Stc_02 A	3.208	0.24	0.2429	0.0029	1.229	3.208	0.9829
2	Tesis_Arc_Stc_02 B	3.245	0.24	0.2467	0.0067	2.773	3.245	0.9943
3	Tesis_Arc_Stc_02 C	3.217	0.24	0.2439	0.0039	1.614	3.217	0.9858
4	Tesis_Arc_Stc_04 A	6.37	0.54	0.5406	0.0006	0.114	6.37	1.8962
5	Tesis_Arc_Stc_04 B	6.415	0.54	0.5451	0.0051	0.938	6.415	1.9099
6	Tesis_Arc_Stc_04 C	6.391	0.54	0.5427	0.0027	0.507	6.391	1.9027
7	Tesis_Arc_Stc_05 A	8.055	0.69	0.6916	0.0016	0.234	8.055	2.3595
8	Tesis_Arc_Stc_05 B	8.07	0.69	0.693	0.003	0.442	8.07	2.3639
9	Tesis_Arc_Stc_05 C	8.114	0.69	0.6973	0.0073	1.054	8.114	2.3769
10	Tesis_Arc_Stc_06 A	10.171	0.88	0.8806	0.0006	0.066	10.171	2.9393
11	Tesis_Arc_Stc_06 B	10.161	0.88	0.8796	-0.0004	-0.048	10.161	2.9362
12	Tesis_Arc_Stc_06 C	10.144	0.88	0.878	-0.002	-0.223	10.144	2.9315
13	Tesis_Arc_Stc_07 A	11.948	1.04	1.0364	-0.0036	-0.344	11.948	3.4175
14	Tesis_Arc_Stc_07 B	11.995	1.04	1.0407	0.0007	0.069	11.995	3.4306
15	Tesis_Arc_Stc_07 C	11.995	1.04	1.0408	0.0008	0.078	11.995	3.4309
16	Tesis_Arc_Stc_08 A	13.544	1.16	1.1591	-0.0009	-0.074	13.544	3.794
17	Tesis_Arc_Stc_08 B	13.611	1.16	1.1652	0.0052	0.448	13.611	3.8126
18	Tesis_Arc_Stc_08 C	13.676	1.16	1.1712	0.0112	0.962	13.676	3.8309
19	Tesis_Arc_Stc_09 A	16.162	1.37	1.3755	0.0055	0.404	16.162	4.4579
20	Tesis_Arc_Stc_09 B	16.139	1.37	1.3734	0.0034	0.251	16.139	4.4515
21	Tesis_Arc_Stc_09 C	16.175	1.37	1.3767	0.0067	0.492	16.175	4.4616
22	Tesis_Arc_Stc_10 A	18.084	1.51	1.5234	0.0134	0.889	18.084	4.9117
23	Tesis_Arc_Stc_10 B	18.057	1.51	1.521	0.011	0.731	18.057	4.9044
24	Tesis_Arc_Stc_10 C	18.007	1.51	1.5167	0.0067	0.442	18.007	4.891

Tabla A.9. Resultados obtenidos para la curva de calibración de TiO₂ (continuación).

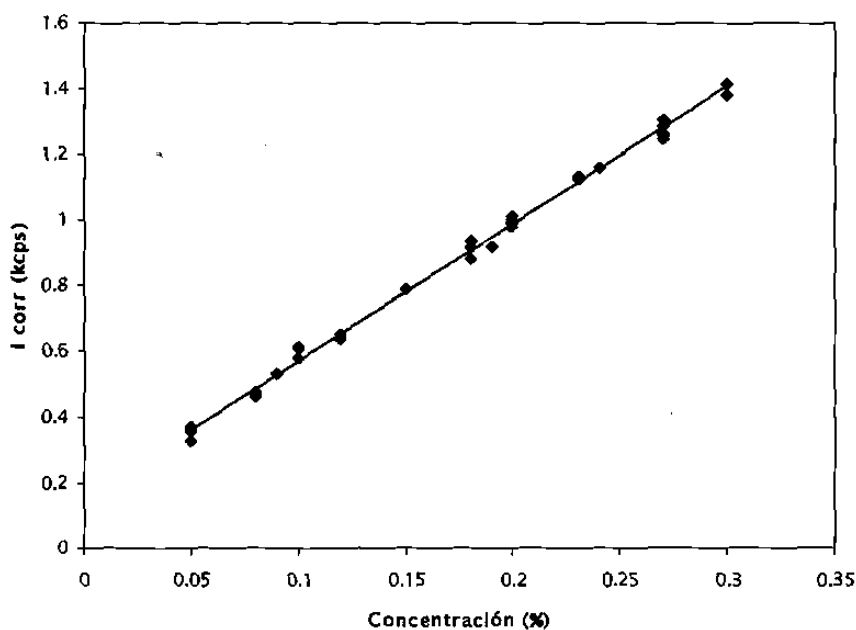
No.	Estándar	I neta	Conc.	Conc. XRF	Desv	Desv Rel	I gruesa	I corr
25	Tesis_Arc_Stc_sS_01 A	1.269	0.05	0.0541	0.0041	8.186	1.269	0.4035
26	Tesis_Arc_Stc_sS_01 B	1.288	0.05	0.0561	0.0061	12.245	1.288	0.4097
27	Tesis_Arc_Stc_sS_02 A	2.716	0.21	0.1977	-0.0123	-5.844	2.716	0.8442
28	Tesis_Arc_Stc_sS_02 B	2.685	0.21	0.1946	-0.0154	-7.312	2.685	0.8347
29	Tesis_Arc_Stc_sS_03 A	4.68	0.38	0.3849	0.0049	1.294	4.68	1.4185
30	Tesis_Arc_Stc_sS_03 B	4.657	0.38	0.3826	0.0026	0.688	4.657	1.4114
31	Tesis_Arc_Stc_sS_04 A	6.443	0.55	0.551	0.001	0.178	6.443	1.928
32	Tesis_Arc_Stc_sS_04 B	6.475	0.55	0.5541	0.0041	0.749	6.475	1.9377
33	Tesis_Arc_Stc_sS_05 A	8.221	0.72	0.7027	-0.0173	-2.408	8.221	2.3934
34	Tesis_Arc_Stc_sS_05 B	8.259	0.72	0.7063	-0.0137	-1.902	8.259	2.4046
35	Tesis_Arc_Stc_sS_06 A	10.043	0.86	0.8739	0.0139	1.611	10.043	2.9187
36	Tesis_Arc_Stc_sS_06 B	10.028	0.86	0.8724	0.0124	1.441	10.028	2.9142
37	Tesis_Arc_Stc_sS_07 A	12	1.04	1.0419	0.0019	0.184	12	3.4343
38	Tesis_Arc_Stc_sS_07 B	12.044	1.04	1.0461	0.0061	0.587	12.044	3.4472
39	Tesis_Arc_Stc_sS_08 A	15.813	1.36	1.3742	0.0142	1.041	15.813	4.4537
40	Tesis_Arc_Stc_sS_08 B	15.753	1.36	1.3687	0.0087	0.639	15.753	4.4369
41	Tesis_Arc_Stc_sS_09 A	16.083	1.35	1.3729	0.0229	1.696	16.083	4.4498
42	Tesis_Arc_Stc_sS_09 B	15.975	1.35	1.3632	0.0132	0.974	15.975	4.42
43	Tesis_Arc_Stc_sS_10 A	18.322	1.53	1.5453	0.0153	0.997	18.322	4.9787
44	Tesis_Arc_Stc_sS_10 B	18.483	1.53	1.5596	0.0296	1.934	18.483	5.0226
45	Tesis_Arc_Stc_sS_11 A	29.129	2.57	2.5735	0.0035	0.135	29.129	8.1335
46	Tesis_Arc_Stc_sS_11 B	29.229	2.57	2.5826	0.0126	0.492	29.229	8.1616
47	Tesis_Arc_Stc_sS_12 A	23.313	1.97	1.9697	-0.0003	-0.014	23.313	6.281
48	Tesis_Arc_Stc_sS_12 B	23.449	1.97	1.9817	0.0117	0.596	23.449	6.3179
49	Tesis_Arc_Stc_sS_13 A	23.535	2.01	2.0101	0.0001	0.006	23.535	6.405
50	Tesis_Arc_Stc_sS_13 B	23.436	2.01	2.0013	-0.0087	-0.435	23.436	6.3778
51	Tesis_Arc_Stc_sS_14 A	9.098	0.71	0.7135	0.0035	0.491	9.098	2.4266
52	Tesis_Arc_Stc_sS_14 B	9.109	0.71	0.7145	0.0045	0.637	9.109	2.4298
53	Tesis_Arc_Stc_sS_01 C	1.281	0.05	0.0554	0.0054	10.765	1.281	0.4074
54	Tesis_Arc_Stc_sS_02 C	2.645	0.21	0.1905	-0.0195	-9.263	2.645	0.8221
55	Tesis_Arc_Stc_sS_03 C	4.568	0.38	0.3739	-0.0061	-1.615	4.568	1.3846
56	Tesis_Arc_Stc_sS_04 C	6.397	0.55	0.5465	-0.0035	-0.635	6.397	1.9143
57	Tesis_Arc_Stc_sS_05 C	8.15	0.72	0.6959	-0.0241	-3.346	8.15	2.3727
58	Tesis_Arc_Stc_sS_06 C	10.034	0.86	0.873	0.013	1.508	10.034	2.9159
59	Tesis_Arc_Stc_sS_07 C	11.921	1.04	1.0346	-0.0054	-0.517	11.921	3.412
60	Tesis_Arc_Stc_sS_08 C	15.577	1.36	1.3526	-0.0074	-0.547	15.577	4.3874
61	Tesis_Arc_Stc_sS_09 C	15.871	1.35	1.3538	0.0038	0.284	15.871	4.3913
62	Tesis_Arc_Stc_sS_10 C	18.086	1.53	1.5244	-0.0056	-0.363	18.086	4.9148
63	Tesis_Arc_Stc_sS_11 C	28.879	2.57	2.5507	-0.0193	-0.751	28.879	8.0636
64	Tesis_Arc_Stc_sS_12 C	23.17	1.97	1.9572	-0.0128	-0.649	23.17	6.2427
65	Tesis_Arc_Stc_sS_13 C	23.273	2.01	1.9868	-0.0232	-1.152	23.273	6.3336
66	Tesis_Arc_Stc_sS_14 C	8.987	0.71	0.7039	-0.0061	-0.863	8.987	2.3971
65	Tesis_Arc_Stc_sS_13 C	1.692	0.1	0.099	-0.001	-0.869	1.692	0.643
66	Tesis_Arc_Stc_sS_14 C	3.582	0.31	0.295	-0.015	-4.915	3.582	1.339

Figura A.10. Curva de calibración de P_2O_5 .Tabla A.10. Resultados obtenidos para la curva de calibración de P_2O_5 .

No.	Estándar	I neta	Conc.	Conc. XRF	Desv	Desv Rel	I gruesa	I corr
1	Tesis_Arc_Stc_02 A	1.3549	0.46	0.482	0.022	4.783	1.3549	0.939
2	Tesis_Arc_Stc_02 B	1.3356	0.46	0.4744	0.0144	3.124	1.3356	0.9255
3	Tesis_Arc_Stc_02 C	1.3466	0.46	0.4788	0.0188	4.077	1.3466	0.9333
4	Tesis_Arc_Stc_04 A	1.0762	0.36	0.3759	0.0159	4.409	1.0762	0.7506
5	Tesis_Arc_Stc_04 B	1.0659	0.36	0.3718	0.0118	3.272	1.0659	0.7433
6	Tesis_Arc_Stc_04 C	1.0451	0.36	0.3635	0.0035	0.967	1.0451	0.7286
7	Tesis_Arc_Stc_05 A	0.9021	0.31	0.3086	-0.0014	-0.466	0.9021	0.6311
8	Tesis_Arc_Stc_05 B	0.9388	0.31	0.3232	0.0132	4.269	0.9388	0.6571
9	Tesis_Arc_Stc_05 C	0.9201	0.31	0.3158	0.0058	1.859	0.9201	0.6439
10	Tesis_Arc_Stc_06 A	0.7765	0.25	0.2599	0.0099	3.951	0.7765	0.5447
11	Tesis_Arc_Stc_06 B	0.769	0.25	0.2569	0.0069	2.755	0.769	0.5393
12	Tesis_Arc_Stc_06 C	0.7826	0.25	0.2623	0.0123	4.923	0.7826	0.549
13	Tesis_Arc_Stc_07 A	0.6124	0.19	0.1948	0.0048	2.541	0.6124	0.4292
14	Tesis_Arc_Stc_07 B	0.6134	0.19	0.1952	0.0052	2.745	0.6134	0.4298
15	Tesis_Arc_Stc_07 C	0.6158	0.19	0.1962	0.0062	3.259	0.6158	0.4316
16	Tesis_Arc_Stc_08 A	0.4692	0.14	0.1395	-0.0005	-0.392	0.4692	0.3308
17	Tesis_Arc_Stc_08 B	0.4695	0.14	0.1395	-0.0005	-0.325	0.4695	0.331
18	Tesis_Arc_Stc_08 C	0.4701	0.14	0.1398	-0.0002	-0.152	0.4701	0.3314
19	Tesis_Arc_Stc_09 A	0.3338	0.08	0.086	0.006	7.479	0.3338	0.2359
20	Tesis_Arc_Stc_09 B	0.332	0.08	0.0853	0.0053	6.571	0.332	0.2346
21	Tesis_Arc_Stc_09 C	0.3406	0.08	0.0887	0.0087	10.911	0.3406	0.2408
22	Tesis_Arc_Stc_10 A	0.2104	0.04	0.0372	-0.0028	-7.014	0.2104	0.1493
23	Tesis_Arc_Stc_10 B	0.2115	0.04	0.0376	-0.0024	-5.934	0.2115	0.15
24	Tesis_Arc_Stc_10 C	0.2092	0.04	0.0367	-0.0033	-8.262	0.2092	0.1484

Tabla A.10. Resultados obtenidos para la curva de calibración de P₂O₅ (continuación).

No.	Estándar	I neta	Conc.	Conc. XRF	Desv.	Desv Rel	I gruesa	I corr
25	Tesis_Arc_Stc_sS_01 A	1.5077	0.52	0.5348	0.0148	2.838	1.5077	1.0327
26	Tesis_Arc_Stc_sS_01 B	1.5075	0.52	0.5347	0.0147	2.823	1.5075	1.0326
27	Tesis_Arc_Stc_sS_02 A	1.1908	0.47	0.4148	-0.0552	-11.737	1.1908	0.8198
28	Tesis_Arc_Stc_sS_02 B	1.1948	0.47	0.4164	-0.0536	-11.397	1.1948	0.8226
29	Tesis_Arc_Stc_sS_03 A	1.2087	0.41	0.4266	0.0166	4.043	1.2087	0.8406
30	Tesis_Arc_Stc_sS_03 B	1.2026	0.41	0.4242	0.0142	3.457	1.2026	0.8364
31	Tesis_Arc_Stc_sS_04 A	1.0427	0.37	0.3629	-0.0071	-1.928	1.0427	0.7275
32	Tesis_Arc_Stc_sS_04 B	1.0434	0.37	0.3631	-0.0069	-1.856	1.0434	0.728
33	Tesis_Arc_Stc_sS_05 A	0.9069	0.32	0.3122	-0.0078	-2.43	0.9069	0.6376
34	Tesis_Arc_Stc_sS_05 B	0.9155	0.32	0.3157	-0.0043	-1.353	0.9155	0.6437
35	Tesis_Arc_Stc_sS_06 A	0.7584	0.25	0.2522	0.0022	0.863	0.7584	0.5309
36	Tesis_Arc_Stc_sS_06 B	0.7595	0.25	0.2526	0.0026	1.034	0.7595	0.5317
37	Tesis_Arc_Stc_sS_07 A	0.7196	0.25	0.2382	-0.0118	-4.728	0.7196	0.5061
38	Tesis_Arc_Stc_sS_07 B	0.7325	0.25	0.2433	-0.0067	-2.661	0.7325	0.5153
39	Tesis_Arc_Stc_sS_08 A	0.6484	0.2	0.2114	0.0114	5.687	0.6484	0.4585
40	Tesis_Arc_Stc_sS_08 B	0.6504	0.2	0.2122	0.0122	6.083	0.6504	0.4599
41	Tesis_Arc_Stc_sS_09 A	0.3517	0.09	0.0931	0.0031	3.436	0.3517	0.2485
42	Tesis_Arc_Stc_sS_09 B	0.3459	0.09	0.0907	0.0007	0.832	0.3459	0.2444
43	Tesis_Arc_Stc_sS_10 A	0.1953	0.03	0.0312	0.0012	3.87	0.1953	0.1386
44	Tesis_Arc_Stc_sS_10 B	0.1936	0.03	0.0305	0.0005	1.574	0.1936	0.1373
45	Tesis_Arc_Stc_sS_11 A	2.6387	1.01	1.011	0.001	0.101	2.6387	1.8783
46	Tesis_Arc_Stc_sS_11 B	2.6074	1.01	0.9984	-0.0116	-1.144	2.6074	1.856
47	Tesis_Arc_Stc_sS_12 A	0.2782	0.06	0.0656	0.0056	9.329	0.2782	0.1997
48	Tesis_Arc_Stc_sS_12 B	0.273	0.06	0.0635	0.0035	5.807	0.273	0.196
49	Tesis_Arc_Stc_sS_13 A	2.1108	0.8	0.8111	0.0111	1.391	2.1108	1.5234
50	Tesis_Arc_Stc_sS_13 B	2.1478	0.8	0.8262	0.0262	3.272	2.1478	1.5501
51	Tesis_Arc_Stc_sS_14 A	0.3204	0.08	0.0819	0.0019	2.382	0.3204	0.2287
52	Tesis_Arc_Stc_sS_14 B	0.3094	0.08	0.0775	-0.0025	-3.144	0.3094	0.2208
53	Tesis_Arc_Stc_sS_01 C	1.4648	0.52	0.5179	-0.0021	-0.404	1.4648	1.0028
54	Tesis_Arc_Stc_sS_02 C	1.1873	0.47	0.4135	-0.0565	-12.026	1.1873	0.8174
55	Tesis_Arc_Stc_sS_03 C	1.1693	0.41	0.4109	0.0009	0.223	1.1693	0.8128
56	Tesis_Arc_Stc_sS_04 C	1.0269	0.37	0.3566	-0.0134	-3.63	1.0269	0.7163
57	Tesis_Arc_Stc_sS_05 C	0.8938	0.32	0.307	-0.013	-4.067	0.8938	0.6283
58	Tesis_Arc_Stc_sS_06 C	0.7329	0.25	0.242	-0.008	-3.22	0.7329	0.5128
59	Tesis_Arc_Stc_sS_07 C	0.7279	0.25	0.2415	-0.0085	-3.395	0.7279	0.512
60	Tesis_Arc_Stc_sS_08 C	0.6267	0.2	0.2026	0.0026	1.314	0.6267	0.443
61	Tesis_Arc_Stc_sS_09 C	0.3461	0.09	0.0908	0.0008	0.922	0.3461	0.2445
62	Tesis_Arc_Stc_sS_10 C	0.1877	0.03	0.0281	-0.0019	-6.441	0.1877	0.1331
63	Tesis_Arc_Stc_sS_11 C	2.6296	1.01	1.0073	-0.0027	-0.263	2.6296	1.8718
64	Tesis_Arc_Stc_sS_12 C	0.2657	0.06	0.0605	0.0005	0.885	0.2657	0.1907
65	Tesis_Arc_Stc_sS_13 C	2.0981	0.8	0.806	0.006	0.745	2.0981	1.5142
66	Tesis_Arc_Stc_sS_14 C	0.3012	0.08	0.0742	-0.0058	-7.293	0.3012	0.2149
65	Tesis_Arc_Stc_sS_13 C	1.692	0.1	0.099	-0.001	-0.869	1.692	0.643
66	Tesis_Arc_Stc_sS_14 C	3.582	0.31	0.295	-0.015	-4.915	3.582	1.339

Figura A.11. Curva de calibración de Mn_2O_3 .Tabla A.11. Resultados obtenidos para la curva de calibración de Mn_2O_3 .

No.	Estándar	I meta	Conc.	Conc. XRF	Desv	Desv Rel	I gruesa	I corr
1	Tesis_Arc_Stc_02 A	1.7479	0.05	0.0493	-0.0007	-1.38	1.7479	0.3612
2	Tesis_Arc_Stc_02 B	1.7926	0.05	0.0515	0.0015	3.05	1.7926	0.3705
3	Tesis_Arc_Stc_02 C	1.7248	0.05	0.0482	-0.0018	-3.67	1.7248	0.3565
4	Tesis_Arc_Stc_04 A	3.1553	0.12	0.1157	-0.0043	-3.56	3.1553	0.6385
5	Tesis_Arc_Stc_04 B	3.23	0.12	0.1194	-0.0006	-0.54	3.23	0.6536
6	Tesis_Arc_Stc_04 C	3.1748	0.12	0.1167	-0.0033	-2.77	3.1748	0.6424
7	Tesis_Arc_Stc_05 A	4.4081	0.18	0.1739	-0.0061	-3.36	4.4081	0.8814
8	Tesis_Arc_Stc_05 B	4.1944	0.18	0.1637	-0.0163	-9.05	4.1944	0.8387
9	Tesis_Arc_Stc_05 C	4.4121	0.18	0.1741	-0.0059	-3.26	4.4121	0.8822
10	Tesis_Arc_Stc_06 A	4.6412	0.19	0.1831	-0.0069	-3.65	4.6412	0.9195
11	Tesis_Arc_Stc_06 B	4.542	0.19	0.1784	-0.0116	-6.12	4.542	0.8998
12	Tesis_Arc_Stc_06 C	4.5369	0.19	0.1781	-0.0119	-6.25	4.5369	0.8988
13	Tesis_Arc_Stc_07 A	4.9831	0.2	0.1979	-0.0021	-1.07	4.9831	0.9812
14	Tesis_Arc_Stc_07 B	4.7948	0.2	0.189	-0.011	-5.51	4.7948	0.9441
15	Tesis_Arc_Stc_07 C	5.021	0.2	0.1996	-0.0004	-0.18	5.021	0.9887
16	Tesis_Arc_Stc_08 A	5.814	0.23	0.2325	0.0025	1.1	5.814	1.1259
17	Tesis_Arc_Stc_08 B	5.8751	0.23	0.2354	0.0054	2.33	5.8751	1.1377
18	Tesis_Arc_Stc_08 C	5.866	0.23	0.2349	0.0049	2.15	5.866	1.136
19	Tesis_Arc_Stc_09 A	6.6019	0.27	0.266	-0.004	-1.49	6.6019	1.2655
20	Tesis_Arc_Stc_09 B	6.9352	0.27	0.2813	0.0113	4.18	6.9352	1.3293
21	Tesis_Arc_Stc_09 C	6.8077	0.27	0.2754	0.0054	2.01	6.8077	1.3049
22	Tesis_Arc_Stc_10 A	7.7151	0.28	0.3132	0.0332	11.86	7.7151	1.4626
23	Tesis_Arc_Stc_10 B	7.9611	0.28	0.3244	0.0444	15.85	7.9611	1.5093
24	Tesis_Arc_Stc_10 C	7.7775	0.28	0.316	0.036	12.87	7.7775	1.4744

Tabla A.11. Resultados obtenidos para la curva de calibración de Mn_2O_3 (continuación).

No.	Estandar	I neta	Conc.	Conc. XRF	Desv.	Desv Rel	I gruesa	I corr
25	Tesis_Arc_Stc_sS_01 A	1.7094	0.03	0.0505	0.0205	68.46	1.7094	0.3664
26	Tesis_Arc_Stc_sS_01 B	1.658	0.03	0.0479	0.0179	59.67	1.658	0.3554
27	Tesis_Arc_Stc_sS_02 A	3.2286	0.06	0.125	0.065	108.3	3.2286	0.6771
28	Tesis_Arc_Stc_sS_02 B	3.0789	0.06	0.1175	0.0575	95.76	3.0789	0.6456
29	Tesis_Arc_Stc_sS_03 A	4.8343	0.09	0.2005	0.1105	122.77	4.8343	0.9922
30	Tesis_Arc_Stc_sS_03 B	4.8941	0.09	0.2034	0.1134	126.03	4.8941	1.0044
31	Tesis_Arc_Stc_sS_04 A	4.7348	0.12	0.1936	0.0736	61.36	4.7348	0.9635
32	Tesis_Arc_Stc_sS_04 B	4.6258	0.12	0.1883	0.0683	56.93	4.6258	0.9413
33	Tesis_Arc_Stc_sS_05 A	4.3131	0.15	0.1682	0.0182	12.16	4.3131	0.8576
34	Tesis_Arc_Stc_sS_05 B	4.162	0.15	0.161	0.011	7.36	4.162	0.8275
35	Tesis_Arc_Stc_sS_06 A	4.5918	0.18	0.1819	0.0019	1.07	4.5918	0.9147
36	Tesis_Arc_Stc_sS_06 B	4.5995	0.18	0.1823	0.0023	1.28	4.5995	0.9163
37	Tesis_Arc_Stc_sS_07 A	5.0992	0.2	0.2036	0.0036	1.81	5.0992	1.0052
38	Tesis_Arc_Stc_sS_07 B	5.0497	0.2	0.2013	0.0013	0.64	5.0497	0.9955
39	Tesis_Arc_Stc_sS_08 A	6.1686	0.24	0.2514	0.0114	4.75	6.1686	1.2047
40	Tesis_Arc_Stc_sS_08 B	6.1941	0.24	0.2526	0.0126	5.25	6.1941	1.2096
41	Tesis_Arc_Stc_sS_09 A	6.5435	0.27	0.2643	-0.0057	-2.1	6.5435	1.2586
42	Tesis_Arc_Stc_sS_09 B	6.688	0.27	0.271	0.001	0.36	6.688	1.2864
43	Tesis_Arc_Stc_sS_10 A	7.4486	0.3	0.3016	0.0016	0.55	7.4486	1.4143
44	Tesis_Arc_Stc_sS_10 B	7.4484	0.3	0.3016	0.0016	0.54	7.4484	1.4143
45	Tesis_Arc_Stc_sS_11 A	1.6005	0.05	0.0361	-0.0139	-27.82	1.6005	0.3061
46	Tesis_Arc_Stc_sS_11 B	1.7114	0.05	0.0412	-0.0088	-17.65	1.7114	0.3273
47	Tesis_Arc_Stc_sS_12 A	3.1303	0.1	0.1104	0.0104	10.35	3.1303	0.616
48	Tesis_Arc_Stc_sS_12 B	2.9575	0.1	0.1022	0.0022	2.2	2.9575	0.582
49	Tesis_Arc_Stc_sS_13 A	2.3819	0.08	0.0734	-0.0066	-8.19	2.3819	0.462
50	Tesis_Arc_Stc_sS_13 B	2.47	0.08	0.0775	-0.0025	-3.07	2.47	0.4791
51	Tesis_Arc_Stc_sS_14 A	3.0584	0.09	0.1019	0.0119	13.19	3.0584	0.5806
52	Tesis_Arc_Stc_sS_14 B	2.8093	0.09	0.0905	0.0005	0.6	2.8093	0.5333
53	Tesis_Arc_Stc_sS_01 C	1.6266	0.03	0.0463	0.0163	54.28	1.6266	0.3486
54	Tesis_Arc_Stc_sS_02 C	2.8608	0.06	0.1065	0.0465	77.5	2.8608	0.5999
55	Tesis_Arc_Stc_sS_03 C	4.9439	0.09	0.2059	0.1159	128.76	4.9439	1.0147
56	Tesis_Arc_Stc_sS_04 C	4.4688	0.12	0.1807	0.0607	50.55	4.4688	0.9094
57	Tesis_Arc_Stc_sS_05 C	3.9684	0.15	0.1518	0.0018	1.21	3.9684	0.7891
58	Tesis_Arc_Stc_sS_06 C	4.7099	0.18	0.1876	0.0076	4.21	4.7099	0.9383
59	Tesis_Arc_Stc_sS_07 C	5.1522	0.2	0.2061	0.0061	3.06	5.1522	1.0157
60	Tesis_Arc_Stc_sS_08 C	5.9402	0.24	0.2407	0.0007	0.3	5.9402	1.1601
61	Tesis_Arc_Stc_sS_09 C	6.4945	0.27	0.2621	-0.0079	-2.94	6.4945	1.2491
62	Tesis_Arc_Stc_sS_10 C	7.2653	0.3	0.2933	-0.0067	-2.23	7.2653	1.3795
63	Tesis_Arc_Stc_sS_11 C	1.5592	0.05	0.0342	-0.0158	-31.6	1.5592	0.2982
64	Tesis_Arc_Stc_sS_12 C	3.0872	0.1	0.1083	0.0083	8.32	3.0872	0.6075
65	Tesis_Arc_Stc_sS_13 C	2.4394	0.08	0.0761	-0.0039	-4.85	2.4394	0.4731
66	Tesis_Arc_Stc_sS_14 C	2.8115	0.09	0.0906	0.0006	0.71	2.8115	0.5337
65	Tesis_Arc_Stc_sS_13 C	1.692	0.1	0.099	-0.001	-0.869	1.692	0.643
66	Tesis_Arc_Stc_sS_14 C	3.582	0.31	0.295	-0.015	-4.915	3.582	1.339

ANEXO B

Apéndice 2 Tablas estadísticas

Se presentan para la conveniencia del lector las siguientes tablas, y para su uso en este libro en pruebas estadísticas simples, ejemplos y ejercicios. Están presentadas en un formato compatible con las necesidades de químicos analíticos: el nivel de significación $P = 0.05$ ha sido utilizado en muchos casos, y se ha supuesto que el número de mediciones disponible es suficientemente pequeño. Excepto donde no se establezca lo contrario, estas tablas abreviadas han sido obtenidas, con autorización de *Elementary Statistics Tables* de Henry R. Neave, publicadas por George Allen & Unwin Ltd. (Tablas A.1-A.3, A.5-A.7 y A.12-A.16). Se remite a estas fuentes a los lectores que requieran números de mediciones no recogidos en las tablas.

Tabla A.1 La distribución t

Valor de t para un intervalo de confianza de	90%	95%	98%	99%
Valor crítico de $ t $ para valores de P de	0.10	0.05	0.02	0.01
Número de grados de libertad				
1	6.31	12.71	31.82	63.66
2	2.92	4.30	6.96	9.92
3	2.35	3.18	4.54	5.84
4	2.13	2.78	3.75	4.60
5	2.02	2.57	3.36	4.03
6	1.94	2.45	3.14	3.71
7	1.89	2.36	3.00	3.50
8	1.86	2.31	2.90	3.36
9	1.83	2.26	2.82	3.25
10	1.81	2.23	2.76	3.17
12	1.78	2.18	2.68	3.05
14	1.76	2.14	2.62	2.98
16	1.75	2.12	2.58	2.92
18	1.73	2.10	2.55	2.88
20	1.72	2.09	2.53	2.85
30	1.70	2.04	2.46	2.75
50	1.68	2.01	2.40	2.68
∞	1.64	1.96	2.33	2.58

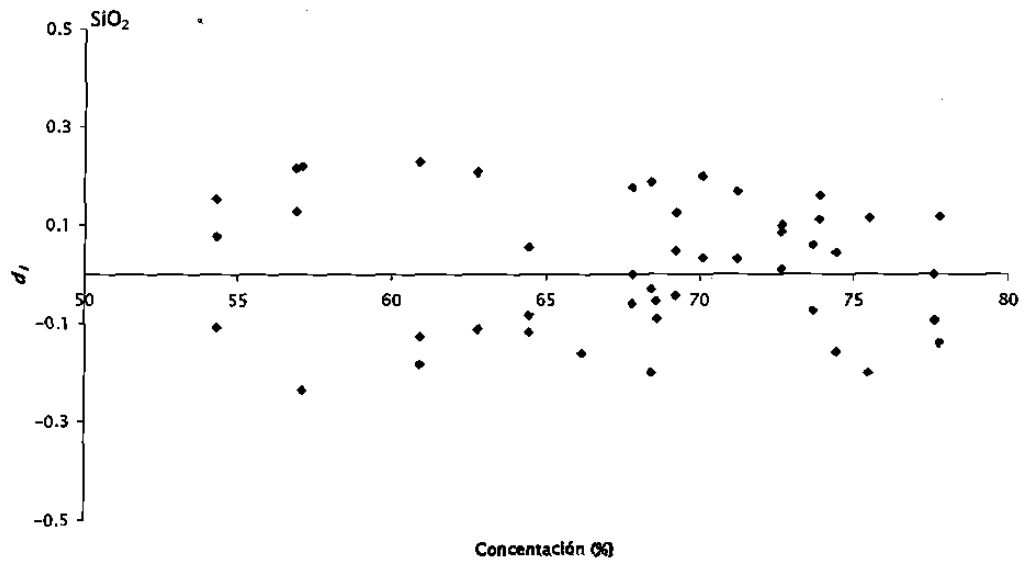
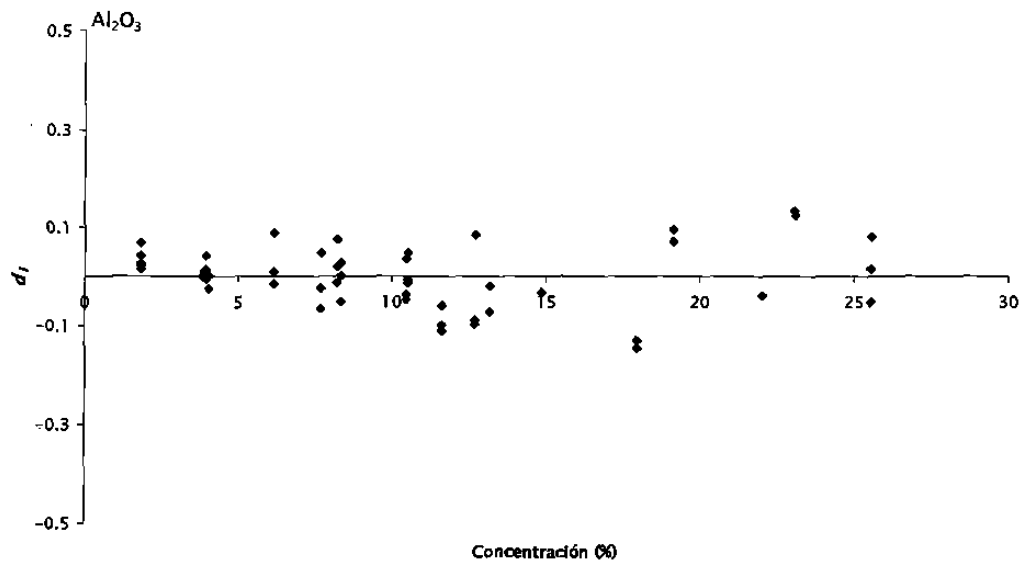
Los valores críticos de $|t|$ son adecuados para una prueba de dos colas. Para una prueba de una cola el valor se toma de la columna para dos veces el valor de P deseado, por ejemplo, para una prueba de una cola, $P = 0.005$, 5 grados de libertad, el valor crítico se lee en la columna $P = 0.010$ y es igual

A.2.2 F-table (99 %)

Gr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	4032	3060	2483	2023	1754	1559	1402	1282	1186	1106	1037	978	929	889	856	827	803	783	766
2	98.50	69.00	59.17	52.25	47.30	43.36	40.37	37.99	36.00	34.40	33.20	32.23	31.43	30.75	30.16	29.64	29.18	28.76	28.38
3	34.12	30.82	29.46	28.71	28.24	27.90	27.67	27.49	27.33	27.23	27.15	27.07	27.00	26.93	26.86	26.80	26.74	26.68	26.63
4	21.20	19.00	18.09	17.58	17.32	17.14	17.00	16.89	16.80	16.73	16.67	16.62	16.57	16.53	16.49	16.45	16.41	16.37	16.34
5	16.36	14.27	13.06	12.59	12.37	12.21	12.09	12.00	11.93	11.87	11.82	11.77	11.73	11.69	11.65	11.61	11.57	11.53	11.50
6	13.75	11.93	10.97	10.54	10.35	10.21	10.10	10.01	9.94	9.88	9.83	9.78	9.74	9.70	9.66	9.62	9.58	9.54	9.51
7	12.25	10.55	9.74	9.34	9.17	9.04	8.94	8.86	8.79	8.73	8.68	8.63	8.59	8.55	8.51	8.47	8.43	8.39	8.36
8	11.26	9.65	8.99	8.61	8.45	8.33	8.24	8.17	8.11	8.05	8.00	7.95	7.91	7.87	7.83	7.79	7.75	7.71	7.68
9	10.56	9.02	8.41	8.04	7.89	7.77	7.68	7.61	7.55	7.50	7.45	7.40	7.36	7.32	7.28	7.24	7.20	7.16	7.13
10	10.04	8.56	7.99	7.63	7.49	7.38	7.30	7.23	7.17	7.12	7.07	7.02	6.98	6.94	6.90	6.86	6.82	6.78	6.75
11	9.64	8.21	7.67	7.32	7.19	7.09	7.01	6.94	6.88	6.83	6.78	6.73	6.69	6.65	6.61	6.57	6.53	6.49	6.46
12	9.31	7.93	7.41	7.06	6.94	6.84	6.77	6.71	6.65	6.60	6.55	6.50	6.46	6.42	6.38	6.34	6.30	6.26	6.23
13	9.07	7.73	7.22	6.87	6.75	6.65	6.58	6.52	6.46	6.41	6.36	6.31	6.27	6.23	6.19	6.15	6.11	6.07	6.04
14	8.86	7.55	7.05	6.70	6.58	6.48	6.41	6.35	6.29	6.24	6.19	6.14	6.10	6.06	6.02	5.98	5.94	5.90	5.87
15	8.68	7.40	6.91	6.56	6.44	6.34	6.27	6.21	6.15	6.10	6.05	6.00	5.96	5.92	5.88	5.84	5.80	5.76	5.73
16	8.52	7.27	6.78	6.43	6.31	6.21	6.14	6.08	6.02	5.97	5.92	5.87	5.83	5.79	5.75	5.71	5.67	5.63	5.60
17	8.39	7.16	6.67	6.32	6.20	6.10	6.03	5.97	5.91	5.86	5.81	5.76	5.72	5.68	5.64	5.60	5.56	5.52	5.49
18	8.29	7.07	6.58	6.23	6.11	6.01	5.94	5.88	5.82	5.77	5.72	5.67	5.63	5.59	5.55	5.51	5.47	5.43	5.40
19	8.18	6.97	6.48	6.13	6.01	5.91	5.84	5.78	5.72	5.67	5.62	5.57	5.53	5.49	5.45	5.41	5.37	5.33	5.30
20	8.10	6.90	6.41	6.06	5.94	5.84	5.77	5.71	5.65	5.60	5.55	5.50	5.46	5.42	5.38	5.34	5.30	5.26	5.23
21	8.02	6.83	6.34	5.99	5.87	5.77	5.70	5.64	5.58	5.53	5.48	5.43	5.39	5.35	5.31	5.27	5.23	5.19	5.16
22	7.94	6.76	6.27	5.92	5.80	5.70	5.63	5.57	5.51	5.46	5.41	5.36	5.32	5.28	5.24	5.20	5.16	5.12	5.09
23	7.88	6.71	6.22	5.87	5.75	5.65	5.58	5.52	5.46	5.41	5.36	5.31	5.27	5.23	5.19	5.15	5.11	5.07	5.04
24	7.82	6.65	6.16	5.81	5.69	5.59	5.52	5.46	5.40	5.35	5.30	5.25	5.21	5.17	5.13	5.09	5.05	5.01	4.98
25	7.77	6.60	6.11	5.76	5.64	5.54	5.47	5.41	5.35	5.30	5.25	5.20	5.16	5.12	5.08	5.04	5.00	4.96	4.93
26	7.72	6.55	6.06	5.71	5.59	5.49	5.42	5.36	5.30	5.25	5.20	5.15	5.11	5.07	5.03	4.99	4.95	4.91	4.88
27	7.68	6.51	6.02	5.67	5.55	5.45	5.38	5.32	5.26	5.21	5.16	5.11	5.07	5.03	4.99	4.95	4.91	4.87	4.84
28	7.64	6.47	5.98	5.63	5.51	5.41	5.34	5.28	5.22	5.17	5.12	5.07	5.03	4.99	4.95	4.91	4.87	4.83	4.80
29	7.59	6.42	5.93	5.58	5.46	5.36	5.29	5.23	5.17	5.12	5.07	5.02	4.98	4.94	4.90	4.86	4.82	4.78	4.75
30	7.54	6.37	5.88	5.53	5.41	5.31	5.24	5.18	5.12	5.07	5.02	4.97	4.93	4.89	4.85	4.81	4.77	4.73	4.70
40	7.31	6.14	5.65	5.30	5.18	5.08	5.01	4.95	4.89	4.84	4.79	4.74	4.70	4.66	4.62	4.58	4.54	4.50	4.47
60	7.08	5.91	5.42	5.07	4.95	4.85	4.78	4.72	4.66	4.61	4.56	4.51	4.47	4.43	4.39	4.35	4.31	4.27	4.24
120	6.85	5.68	5.19	4.84	4.72	4.62	4.55	4.49	4.43	4.38	4.33	4.28	4.24	4.20	4.16	4.12	4.08	4.04	4.01
∞	6.63	5.46	4.97	4.62	4.50	4.40	4.33	4.27	4.21	4.16	4.11	4.06	4.02	3.98	3.94	3.90	3.86	3.82	3.79

ANEXO C

RESULTADOS GRÁFICOS DEL ANÁLISIS DE RESIDUALES

Figura C.1. Gráfica de análisis de residuales obtenida para SiO_2 .Figura C.2. Gráfica de análisis de residuales obtenida para Al_2O_3 .

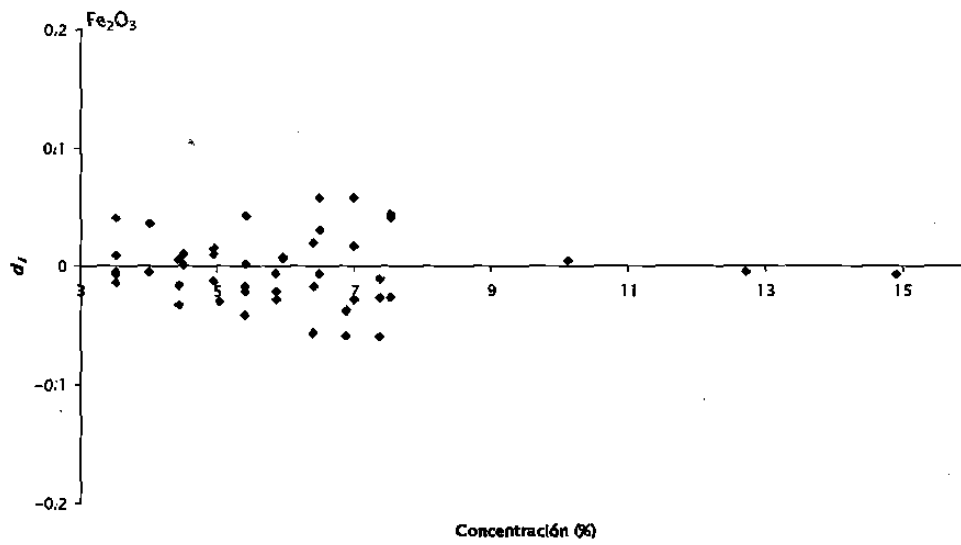


Figura C.3. Gráfica de análisis de residuales obtenida para Fe_2O_3 .

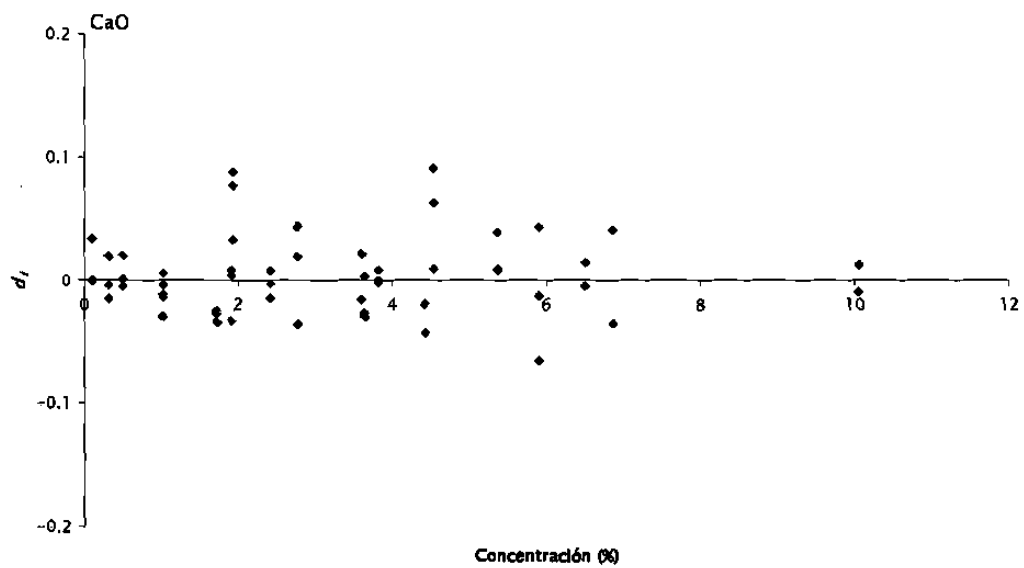


Figura C.4. Gráfica de análisis de residuales obtenida para CaO .

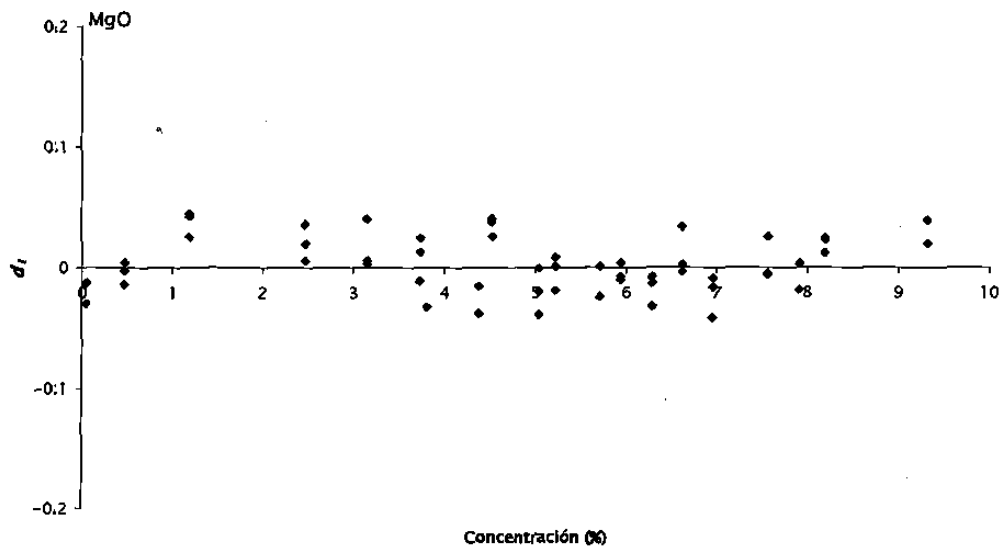


Figura C.5. Gráfica de análisis de residuales obtenida para MgO.

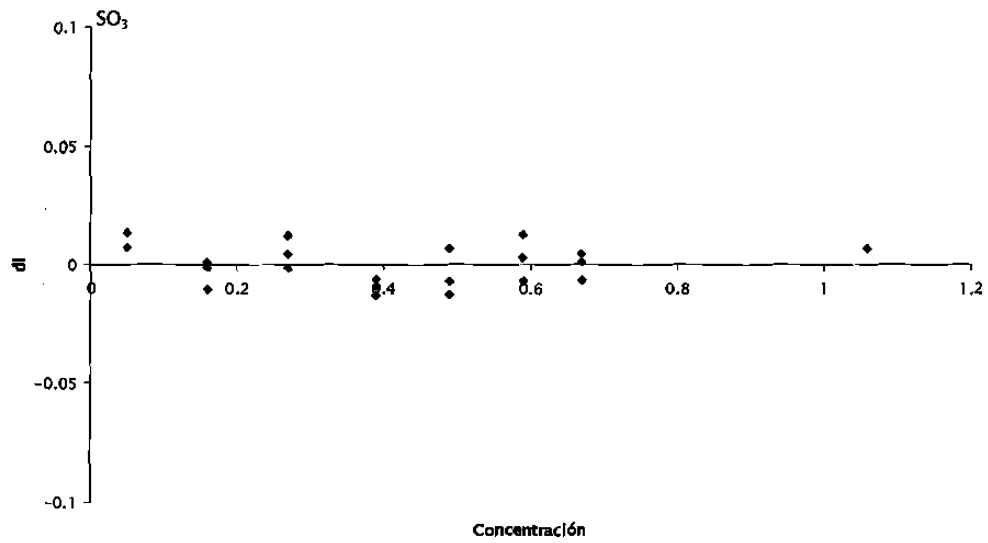


Figura C.6. Gráfica de análisis de residuales obtenida para SO_3 .

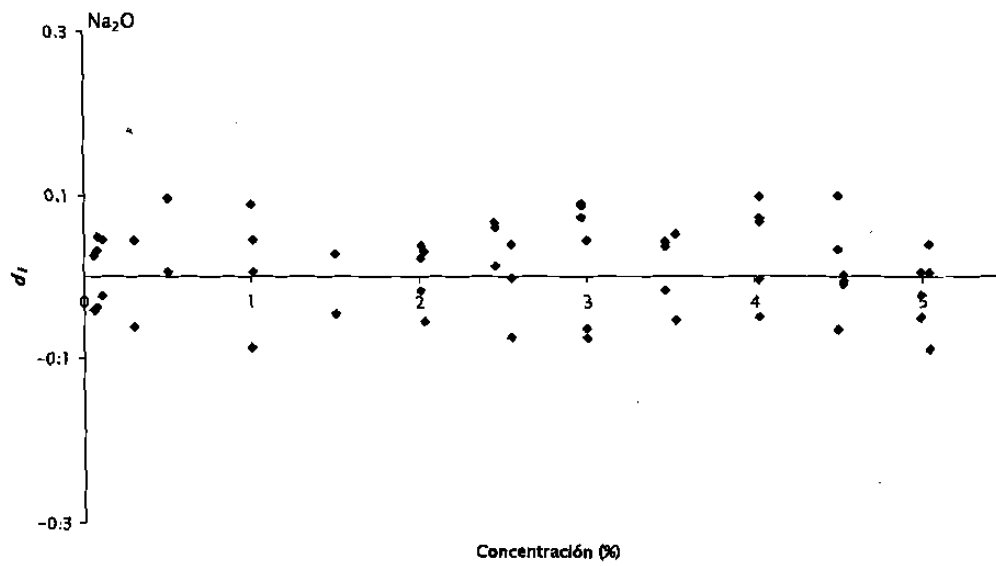


Figura C.7. Gráfica de análisis de residuales obtenida para Na_2O .

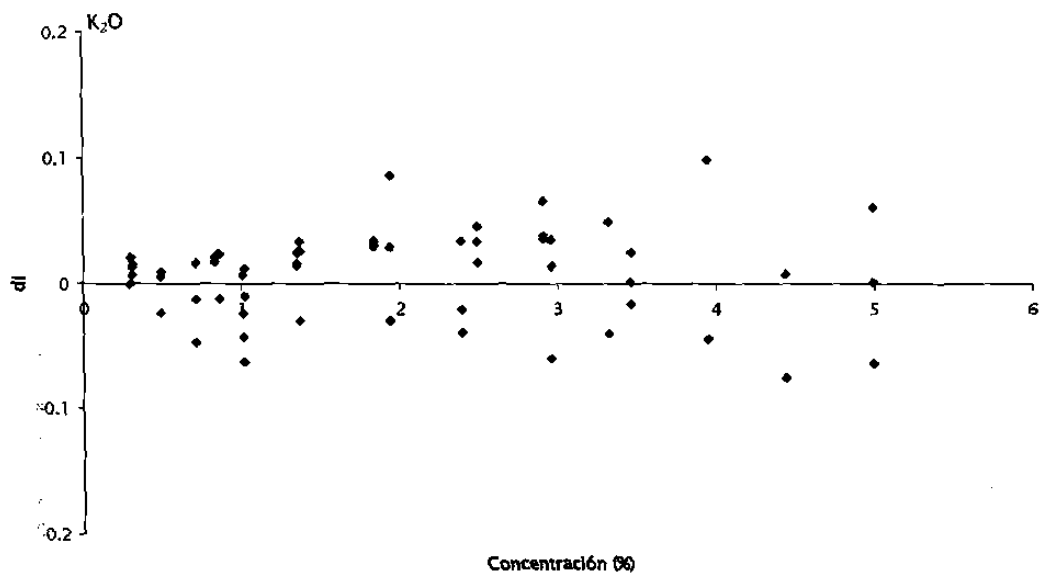


Figura C.8. Gráfica de análisis de residuales obtenida para K_2O .

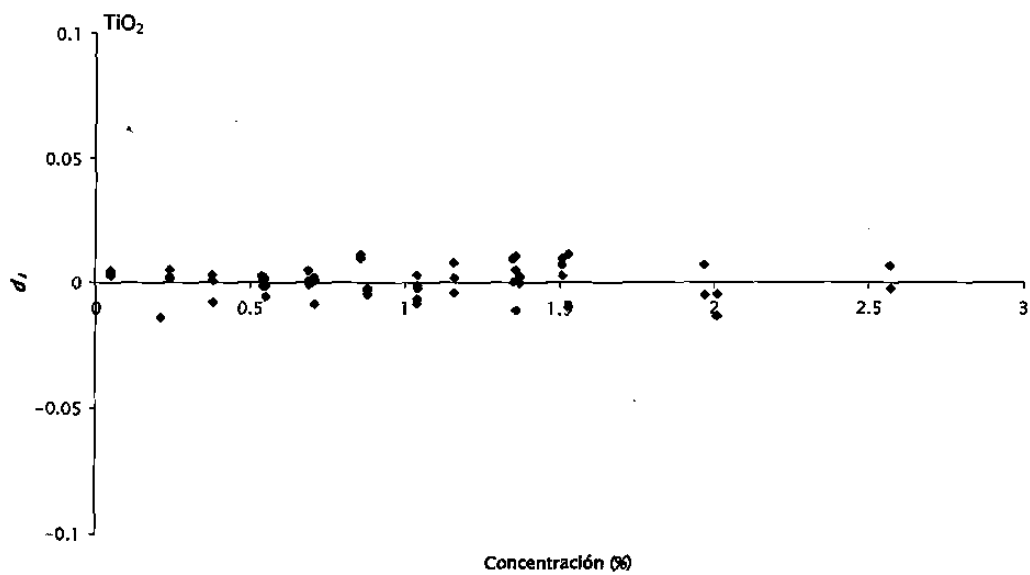


Figura C.9. Gráfica de análisis de residuales obtenida para TiO_2 .

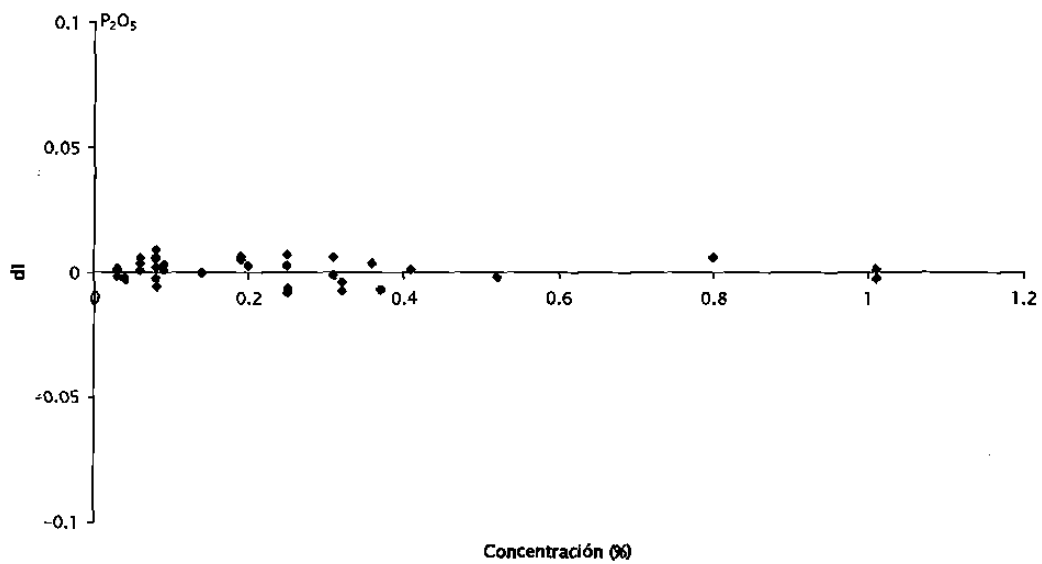


Figura C.10. Gráfica de análisis de residuales obtenida para P_2O_5 .

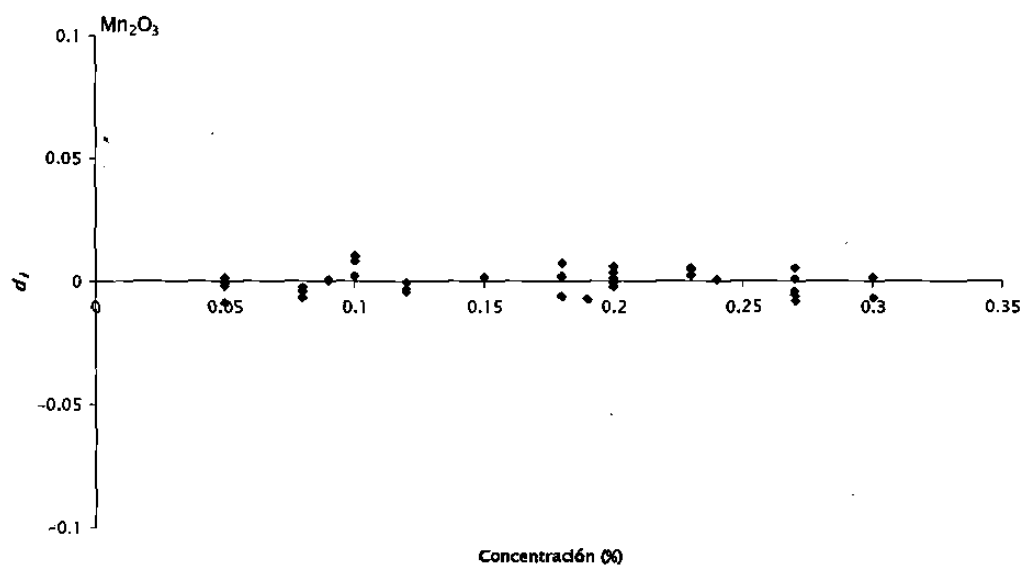


Figura C.11. Gráfica de análisis de residuales obtenida para Mn_2O_3 .

ANEXO D

Certificate of Certified Reference Materials

NCS DC 73319 – NCS DC 73326

Soil

Issued in 1998

Approved by China National Analysis Center for Iron and Steel

(Beijing China)

Certified values of soil reference materials (Certification 1986, Revision 1998)

mm/g	NCS DC 73319	NCS DC 73320	NCS DC 73321	NCS DC 73322	NCS DC 73323	NCS DC 73324	NCS DC 73325	NCS DC 73326
Ag	0.45 ± 0.07	0.054 ± 0.010	0.091 ± 0.011	0.070 ± 0.016	4.4 ± 0.6	0.2 ± 0.03	0.057 ± 0.016	0.06 ± 0.014
As	34 ± 5	13.7 ± 1.8	4.4 ± 0.9	58 ± 3	412 ± 24	220 ± 21	4.8 ± 1.9	12.7 ± 1.7
Au	(0.00055)	(0.0017)		(0.0055)	0.260 ± 0.006	(0.009)	(0.008)	(0.0014)
B	50 ± 4	36 ± 4	23 ± 4	97 ± 13	53 ± 8	57 ± 7	(10.5)	54 ± 5
Ba	590 ± 50	930 ± 81	1210 ± 101	213 ± 31	296 ± 40	118 ± 21	180 ± 41	480 ± 36
Be	2.5 ± 0.4	1.8 ± 0.3	1.4 ± 0.3	1.85 ± 0.53	2 ± 0.5	4.4 ± 1.0	2.8 ± 0.9	1.9 ± 0.3
Bi	1.2 ± 0.2	0.38 ± 0.06	0.17 ± 0.06	1.04 ± 0.2	41 ± 6	49 ± 7	0.2 ± 0.07	0.3 ± 0.05
Br	2.9 ± 0.5	4.5 ± 0.6	4.3 ± 0.7	4.0 ± 1.1	(1.8)	(7.2)	5.2 ± 1.2	(2.6)
Cd	4.3 ± 0.6	0.071 ± 0.022	0.059 ± 0.022	0.35 ± 0.08	0.45 ± 0.09	0.13 ± 0.04	0.08 ± 0.033	0.13 ± 0.05
Ce	70 ± 5	402 ± 25	39 ± 6	136 ± 16	91 ± 15	66 ± 8	98 ± 16	66 ± 10
Cl	66 ± 15	(56)	(60)	(36)	(70)	98 ± 20	100 ± 13	(70)
Co	14.2 ± 1.5	8.7 ± 1.4	5.5 ± 1.0	22 ± 3	12 ± 2	7.6 ± 1.7	97 ± 9	12.7 ± 1.7
Cr	62 ± 6	47 ± 6	32 ± 6	370 ± 24	118 ± 10	75 ± 8	410 ± 35	68 ± 8
Ce	9 ± 0.9	4.9 ± 0.6	3.2 ± 0.5	21.4 ± 1.3	15 ± 2	10.8 ± 0.7	2.7 ± 0.9	7.5 ± 0.9
Cu	21 ± 3	16.3 ± 1.4	11.4 ± 1.6	40 ± 4	144 ± 9	390 ± 22	97 ± 9	24.3 ± 1.8
Dy	4.6 ± 0.3	4.4 ± 0.3	2.6 ± 0.2	6.6 ± 0.7	3.7 ± 0.6	3.3 ± 0.3	6.6 ± 0.8	4.8 ± 0.5
Er	2.6 ± 0.2	2.1 ± 0.4	1.5 ± 0.3	4.5 ± 0.8	2.4 ± 0.3	2.2 ± 0.3	2.7 ± 0.6	2.8 ± 0.2
Eu	1.0 ± 0.1	3.0 ± 0.3	0.72 ± 0.06	0.85 ± 0.11	0.82 ± 0.06	0.66 ± 0.06	3.4 ± 0.3	1.2 ± 0.1
F	506 ± 49	2240 ± 175	246 ± 40	540 ± 38	603 ± 43	906 ± 70	321 ± 45	577 ± 37
Ga	19.3 ± 1.7	12 ± 1	13.7 ± 1.4	31 ± 5	32 ± 5	30 ± 4	39 ± 7	14.8 ± 1.6
Gd	4.6 ± 0.3	7.8 ± 0.6	2.9 ± 0.4	4.7 ± 0.6	3.5 ± 0.3	3.4 ± 0.3	9.8 ± 1.0	5.4 ± 0.5
Ge	1.34 ± 0.21	1.2 ± 0.2	1.17 ± 0.22	1.9 ± 0.4	2.6 ± 0.4	3.2 ± 0.4	1.6 ± 0.3	1.27 ± 0.22
Hf	6.8 ± 0.9	5.8 ± 0.9	6.8 ± 0.9	14 ± 2	8.1 ± 1.7	7.5 ± 0.8	7.7 ± 0.4	7 ± 0.8
Hg	0.032 ± 0.006	0.15 ± 0.004	0.60 ± 0.006	0.59 ± 0.08	0.29 ± 0.04	0.072 ± 0.011	0.061 ± 0.008	0.017 ± 0.004
Ho	0.87 ± 0.08	0.93 ± 0.15	0.53 ± 0.07	1.46 ± 0.14	0.8 ± 0.2	0.69 ± 0.06	1.1 ± 0.2	0.97 ± 0.08
I	1.9 ± 0.4	1.8 ± 0.2	1.3 ± 0.4	9.4 ± 1.2	3.8 ± 0.8	19.4 ± 1.0	19 ± 2	1.6 ± 0.5
In	0.08 ± 0.02	0.09 ± 0.03	0.31 ± 0.009	0.12 ± 0.03	4.1 ± 0.6	0.84 ± 0.20	0.10 ± 0.03	(0.044)
La	34 ± 3	164 ± 16	21 ± 2	53 ± 6	36 ± 6	30 ± 3	46 ± 7	36 ± 4
Li	35 ± 2	22 ± 1	18.4 ± 1.2	55 ± 3	56 ± 2	36 ± 2	19.5 ± 1.4	35 ± 2
Lu	0.41 ± 0.06	0.32 ± 0.06	0.29 ± 0.03	0.75 ± 0.09	0.42 ± 0.07	0.42 ± 0.06	0.35 ± 0.08	0.43 ± 0.06
Mn	1760 ± 98	510 ± 25	304 ± 21	1420 ± 117	1360 ± 111	1450 ± 127	1780 ± 176	650 ± 35
Mo	1.4 ± 0.2	0.98 ± 0.17	0.30 ± 0.13	2.6 ± 0.4	4.6 ± 0.5	18 ± 3	2.9 ± 0.4	1.16 ± 0.15
N	1870 ± 54	630 ± 47	640 ± 40	1000 ± 50	610 ± 25	740 ± 47	660 ± 50	370 ± 43
Nb	16.6 ± 2.2	27 ± 3	9.3 ± 2.3	38 ± 5	23 ± 4	27 ± 4	64 ± 10	15 ± 3
Nd	28 ± 3	210 ± 22	18.4 ± 2.4	27 ± 3	24 ± 2	21 ± 3	45 ± 3	32 ± 3
Ni	20.4 ± 2.7	19.4 ± 1.9	12 ± 2	64 ± 7	40 ± 5	53 ± 5	276 ± 23	31.5 ± 2.7

P	735 ± 43	446 ± 38	320 ± 28	695 ± 43	390 ± 53	303 ± 47	1150 ± 61	775 ± 39
Pb	98 ± 8	23 ± 4	26 ± 4	58 ± 7	552 ± 44	314 ± 20	14 ± 4	21 ± 3
Pr	7.5 ± 0.5	57 ± 6	4.8 ± 0.4	8.4 ± 1.9	7.0 ± 1.3	5.8 ± 0.6	11 ± 1	8.3 ± 0.9
Rb	140 ± 8	88 ± 5	85 ± 6	75 ± 6	117 ± 9	237 ± 12	16 ± 4	96 ± 5
S	(310)	210 ± 50	120 ± 20	180 ± 40	410 ± 60	260 ± 50	250 ± 40	120 ± 50
Sb	0.87 ± 0.32	1.3 ± 0.3	0.45 ± 0.15	6.3 ± 1.7	35 ± 7	60 ± 10	0.42 ± 0.13	1.0 ± 0.3
Sc	11.2 ± 0.9	10.7 ± 0.8	5.0 ± 0.6	20 ± 2	17 ± 2	15.5 ± 1.4	28 ± 3	11.7 ± 1.1
Se	0.14 ± 0.04	0.10 ± 0.04	0.094 ± 0.045	0.064 ± 0.18	1.6 ± 0.3	1.34 ± 0.24	0.32 ± 0.09	0.12 ± 0.04
Sm	5.2 ± 0.4	18 ± 3	3.3 ± 0.3	4.4 ± 0.5	4.0 ± 0.6	3.8 ± 0.6	10.3 ± 0.6	5.9 ± 0.8
Sn	6.1 ± 1.0	3 ± 0.4	2.5 ± 0.4	5.7 ± 1.3	18 ± 3	72 ± 10	3.6 ± 1.6	2.8 ± 0.7
Sr	155 ± 10	187 ± 14	380 ± 25	77 ± 9	39 ± 3	39 ± 6	26 ± 6	236 ± 19
Ta	1.4 ± 0.2	0.78 ± 0.18	0.76 ± 0.20	3.1 ± 0.3	5.3 ± 3	5.3 ± 0.6	3.9 ± 0.6	1.05 ± 0.26
Tb	0.75 ± 0.09	0.97 ± 0.40	0.49 ± 0.09	0.94 ± 0.13	0.61 ± 3	0.61 ± 0.12	1.3 ± 0.3	0.59 ± 0.12
Te	(0.047)	(0.035)	0.04 ± 0.15	(0.15)	(4.0)	(0.4)	(0.047)	0.046 ± 0.012
Th	11.6 ± 1.1	16.6 ± 1.2	6 ± 0.4	27 ± 2	23 ± 2	23 ± 2	9.1 ± 1.1	11.8 ± 1.1
Ti	4830 ± 250	2710 ± 120	2240 ± 120	10800 ± 470	6290 ± 3	4390 ± 180	20200 ± 780	3800 ± 180
Tl	1.0 ± 0.2	0.62 ± 0.28	0.5 ± 0.2	0.94 ± 0.33	1.6 ± 3	2.4 ± 0.6	(0.21)	0.69 ± 0.16
Tm	0.42 ± 0.7	0.42 ± 0.13	0.28 ± 0.06	0.7 ± 0.12	0.41 ± 3	0.4 ± 0.07	0.42 ± 0.06	0.46 ± 0.08
U	3.3 ± 0.8	1.4 ± 0.4	1.3 ± 0.4	6.7 ± 1.2	6.5 ± 3	6.7 ± 1.1	2.2 ± 0.5	2.7 ± 0.5
V	86 ± 6	62 ± 6	36 ± 4	247 ± 21	166 ± 3	130 ± 11	245 ± 32	81 ± 7
W	3.1 ± 0.4	1.08 ± 0.33	0.95 ± 0.29	6.2 ± 0.7	34 ± 3	90 ± 10	1.2 ± 0.4	1.7 ± 0.5
Y	25 ± 4	22 ± 3	15 ± 2	39 ± 8	21 ± 3	19 ± 3	27 ± 6	26 ± 3
Yb	2.7 ± 0.4	2.0 ± 0.3	1.7 ± 0.3	4.8 ± 0.8	2.8 ± 3	2.7 ± 0.5	2.4 ± 0.6	2.8 ± 0.3
Zn	680 ± 39	42 ± 5	31 ± 4	210 ± 19	494 ± 3	97 ± 9	142 ± 17	68 ± 6
Zr	245 ± 18	219 ± 23	246 ± 21	500 ± 65	272 ± 3	220 ± 22	318 ± 57	229 ± 18
%								
SiO ₂	62.60 ± 0.22	73.35 ± 0.27	74.72 ± 0.29	50.97 ± 0.21	52.57 ± 3	59.93 ± 0.27	32.69 ± 0.27	58.61 ± 0.20
Al ₂ O ₃	14.18 ± 0.21	10.31 ± 0.15	12.24 ± 0.14	23.45 ± 0.29	21.85 ± 3	21.23 ± 0.52	29.26 ± 0.52	11.92 ± 0.23
TFe ₂ O ₃	5.19 ± 0.13	3.52 ± 0.10	2.00 ± 0.07	10.30 ± 0.16	12.82 ± 3	8.09 ± 0.51	18.75 ± 0.51	4.48 ± 0.07
FeO	(1.27)	0.54 ± 0.09	0.50 ± 0.08	(0.041)	(0.22)	(0.57)	(1.05)	1.22 ± 0.07
MgO	1.18 ± 0.12	1.04 ± 0.06	0.58 ± 0.05	0.49 ± 0.07	0.61 ± 3	0.34 ± 0.07	0.26 ± 0.06	2.38 ± 0.10
CaO	1.72 ± 0.08	2.36 ± 0.07	1.27 ± 0.06	0.26 ± 0.05	(0.095)	0.22 ± 0.04	0.16 ± 0.05	8.27 ± 0.18
Na ₂ O	1.66 ± 0.05	1.62 ± 0.06	2.71 ± 0.08	0.11 ± 0.03	0.12 ± 3	0.19 ± 0.02	0.074 ± 0.028	1.72 ± 0.06
K ₂ O	2.59 ± 0.06	2.54 ± 0.07	3.04 ± 0.07	1.03 ± 0.09	1.5 ± 3	1.70 ± 0.08	0.20 ± 0.03	2.42 ± 0.06
H ₂ O*	(5.0)	(2.9)	(1.9)	(10.1)	(8.8)	(8.9)	(13.7)	(3.3)
CO ₂	1.12 ± 0.10	(0.13)	(0.13)	(0.12)	(0.10)	(0.084)	(0.11)	5.97 ± 0.20
Org.C	1.8 ± 0.13	0.49 ± 0.05	0.50 ± 0.04	0.62 ± 0.06	(0.32)	0.81 ± 0.07	0.64 ± 0.05	(0.31)
LOI	(8.59)	4.4 ± 0.2	2.67 ± 0.16	(10.9)	(9.1)	(10.0)	(14.3)	9.12 ± 0.22
S(Corr)	100.37	100.47	100.17	100.35	100.28	100.39	100.36	100.56



National Bureau of Standards

Certificate of Analysis

Standard Reference Material 98b

Plastic Clay

This Standard Reference Material (SRM) is intended for use in the determination of constituent elements in clay or material of similar matrix. SRM 98b is powdered clay that was air-dried, ball-milled, and blended to ensure homogeneity.

The certified constituent elements of SRM 98b are given below in table 1. The certified values are based on measurements made using two or more independent reliable methods or techniques. Non-certified values for constituent elements are given in table 2 as additional information on the composition. The non-certified values should not be used for calibration or quality control. All values are based on samples that were dried for 2 hours in a conventional oven at 140°C and a minimum sample size of 250 mg.

Table 1

Certified Value for Constituent Elements

<u>Element¹</u>	<u>Content, Wt. %²</u>	<u>Element</u>	<u>Content, Wt. %</u>
Aluminum ^{a,d,e}	14.30 ? 0.20	Manganese ^{b,e}	0.0116 ? 0.0005
Calcium ^{b,d,f}	0.0759 ? 0.0035	Potassium ^{b,c,f,g,h}	2.81 ? 0.07
Chromium ^{c,h}	0.0119 ? 0.0005	Silicon ^{c,i}	26.65 ? 0.16
Iron ^{a,e}	1.18 ? 0.01	Sodium ^{b,d,g}	0.1496 ? 0.0066
Lithium ^{d,f}	0.0215 ? 0.0003	Strontium ^{d,f,g}	0.0189 ? 0.0008
Magnesium ^{b,c}	0.358 ? 0.012	Titanium ^{b,g,i}	0.809 ? 0.012

¹Methods/Techniques

- a Colorimetry (o-phenantroline)
- b DC Plasma Spectroscopy
- c Flame Atomic Absorption Spectrometric
- d Flame Emission Spectrometry
- e Gravimetry

- f Isotope Dilution Mass Spectrometry
- g Instrumental Neutron Activation Analysis
- h Spectrometry
- i X-ray Fluorescence

²The certified value is a weighted mean of results from two or more analytical techniques. The weights for the weighted means were computed according to the iterative procedure of Paule and Mandel (NBS Journal of Research 87, 1982, pp. 377-385). The uncertainty is the sum, in quadrature, of the half-width of a 95 % expected tolerance interval and an allowance for systematic error among the methods used. The interval whose endpoints are the certified value minus and plus the uncertainty, respectively, will cover the concentration in a minimum sample size of 250 mg of this SRM for at least 99% of the samples with 95 % confidence.

Gaithersburg, MD 20899
April 21, 1988

Stanley D. Rasberry, Chief
Office of Standard Reference Materials

Table 2

Non-certified Value for Constituent Elements

<u>Element</u> ¹	<u>Content, Wt. %</u> ²	<u>Element</u>	<u>Content, Wt. %</u>
Barium	(0.007)	Rubidium	(0.018)
Phosphorous	(0.03)	Zinc	(0.011)
		Zirconium	(0.022)
<u>Element</u> ³	<u>Content, Wt. %</u> ²	<u>Element</u>	<u>Content, Wt. %</u>
Antimony	(1.6)	Hafnium	(7.2)
Cesium	(16.5)	Scandium	(22)
Cobalt	(16.3)	Thorium	(21)
Europium	(1.3)		

Loss on Ignition (7.5, wt. %)

Loss on ignition was obtained by igniting sample for two hours at 1100°C after sample was dried for two hours at 140°C.

Source and Preparation

The plastic clay for SRM 966 was donated to NBS by F.J. Flanagan and J.W. Hasterman of the United States Geological Survey, Reston, Virginia. Approximately 220 kg of plastic clay was collected from the underlay of the Clarion coal bed at the Harbison-Walker Refractories Co. plant at Clearfield, Clearfield County, P.A. The collected clay was air-dried and processed by the same method used to prepare USGS rock standards (USGS Bulletin 1582, Flanagan 1986). After processing, the sample was delivered to NBS, where it was again mixed in a 0.3 cubic meter "V" blender for approximately 45 minutes. After blending the clay was placed in polyethylene lined aluminum pails and subsequently bottled.

Homogeneity testing was performed using x-ray fluorescence and instrumental activation analysis on samples randomly selected samples from cans of bulk material. There were no significant differences between samples for any of the measured elements.

Chemical analysis were performed in the following laboratories:

- National Bureau of Standards, Center for Analytical Chemistry, E.S. Beary, D.A. Becker, W.A. Bowman III, T.A. Butler, K.A. Brletic, J.W. Gramlich, D. Mo, J.R. Moody, and T.C. Rams.
- Mineral Constitution Laboratory, Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania, J.B. Bodkin.
- Engelhard Corporation, Specialty Chemical Division, Edison, New Jersey, B.P. Scibek.
- Construction Technology Laboratories, Inc. Skokie, Illinois, H.M. Kanare.

The statistical analysis and evaluation of the data for certification was performed by K.R. Eberhardt and S.B. Schiffer of the Statistical Engineering Division and R.L. Waters, Jr. of the Inorganic Analytical Research Division.

The technical and support aspects involved in the preparation, certification, and issuance of this Standard Reference Material were coordinated through the Office of Standard Reference Materials by T. E. Gills.



Approved by State Bureau of Technical Supervision
The People's Republic of China
GBW 03103-GBW 03104

Certificate of Certified Reference Material Shale and Clay

Sample Number _____

Date of Certification July 1987

Research Institute of Geology, State Administration
of Building Materials Industry
Beijing China

Distributed by:
BRAMMER STANDARD COMPANY, INC.
14603 BENTER ROAD
HOUSTON, TX 77069 USA
TELEPHONE (713) 440-9396
FAX (713) 440-4482

The Chinese standard specifies the essential requirements and methods of test the values finally for cement raw material, shale and clay matter. The composition may use the standard matter of transmission of values, new method of evaluation, monitoring analysis quality, experiment instrument of standard, testing standard solution and drawing curves et al. in analysis of rocks & minerals.

1. Introduction of Preparing Methods

Sample-crushing-($<3\text{mm}$)-grinding in ball mill (all through 200 mesh)
 -taking samples casually and testing their homogeneity (qualified)-packing in bottle
 testing the homogenous degree (qualified)-analyzing the samples-process data-
 testing the values finally.

2. Certified Value and Standard Deviation

GBW No	Certified Value and Standard Deviation	Chemical Composition (Weight Percent)								
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	
GBW 03103	Certified Value	66.64	13.28	4.64	(0.80)	3.23	1.84	2.50	1.81	
	Standard Deviation(S)	0.18	0.12	0.07		0.11	0.08	0.09	0.06	
GBW 03104	Certified Value	69.63	14.82	5.67	(0.40)	0.22	0.67	3.76	0.20	
	Standard Deviation(S)	0.16	0.10	0.08		0.06	0.07	0.10	0.03	
GBW 03103	Certified Value Standard Deviation(S)	TiO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅	MnO	L.O.I.	CO ₂	H ₂ O ⁺	Cl ⁻	
		0.66 0.03	0.027 0.010	0.106 0.011	0.088 0.006	5.10 0.10	1.66 0.11	(3.38)	0.011 0.005	
GBW 03104	Certified Value Standard Deviation(S)	0.68 0.04	0.028 0.008	0.043 0.009	0.024 0.004	4.17 0.08	0.13 0.07	(3.71)	0.014 0.005	

3. Analytical methods

Items	Method
SiO ₂	Gravimetric method after secondary dehydration with chlorhydric acid
	Gravimetric method after dehydration with chlorhydric acid and recovered SiO ₂ from the filtrate
	Potassium fluosilicate volumetric method
	X-fluorescence method

Al ₂ O ₃	Differential gravimetric method EDTA volumetric method Acid-base titration method X-fluorescence method
Fe ₂ O ₃	Sulfosalicylic acid photometric method Potassium dichromate volumetric method EDTA volumetric method X-fluorescence method
FeO	Potassium dichromate volumetric method
CaO	EDTA volumetric method X-fluorescence method Gravimetric method after secondary precipitation with ammonium oxalate
MgO	Atomic absorption spectrophotometry EDTA volumetric method X-fluorescence method Gravimetric method after secondary precipitation with ammonium monohydric phosphate
K ₂ O (Na ₂ O)	Atomic absorption spectrophotometry X-fluorescence method Atomic absorption spectrophotometry Flame spectrophotometry
TiO ₂	X-fluorescence method Dianthipylmethane spectrophotometry Hydrogen peroxide spectrophotometry
SO ₃	Combustion-iodate volumetric method Turbidimetry Gravimetric method after precipitation with barium chloride
P ₂ O ₅	X-fluorescence method Phosphomolybdic blue spectrophotometry Phosphomolybdic yellow spectrophotometry
MnO	X-fluorescence method Atomic absorption spectrophotometry spectrophotometry after oxidation with periodate potassium
L.O.I.	950-1000 °C Loss on ignition

CO ₂	Absorption gravimetric method Nonaqueous titration method
Cl	Mercuric rhodanate spectrophotometry Ion chromatography
H ₂ O ⁺	Bi-pipet gravimetric method

4. Homogeneity Testing

Use testing of variance(F), samples($F < F\alpha$) are homogeneous. The minimum quantity of the sample in testing is 0.1g.

5. Packing and Use

The certified reference material is packed in bottle. The net weight of each bottle is 60g. Dry at a temperature of 105-110°C for 2h. Store in a desiccator.

6. Co-cooperating Analysts

Xian, Sichuan, Yunnan, Hunan, Zhejiang and Jiangxi laboratory of Nonmetallic Geological Corporation of SBBMI; Institute of Geology, Academic Sinica; Institute of testing Rocks & Minerals, Chinese Academy of Geological Sciences; Nanjing Comprehensive testing Centre of MGMR; Dep. of Chemical Analysis China University of Geoscience (Beijing); Institute of Building Materials of SBBMI.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

1. Lea, F.M., *The chemistry of cement and concrete*. 3a. ed. Chemical Publishing Co., Inc., USA, 1970.
2. Bogue, R.H., *The chemistry of portland cement*. Reinhold Publishing Corporation, USA, 1947.
3. Watson, W.; Craddock Q.L. *Cement chemist's and works manager's handbook*. 2da. ed. Concrete Publications Limited, London, 1962.
4. Latimer & Gildelbrand. *Reference book of inorganic chemistry*. 3a. ed. Edición Revolucionaria, Cuba, 1951.
5. Huang, Walter T. *Petrología*. 1a. ed. UTEHA, México, 1968.
6. Clarke, F.W. U.S. Geol. Survey Prof Paper 127, 24, 1924.
7. ASTM, C 323-56. Standard test methods for chemical analysis of ceramic whiteware clays.
8. ASTM, C 25-91. Standard test methods for chemical analysis of limestone, quicklime and hydrate lime.
9. ASTM, C 114-88. Standard test methods for chemical of hydraulic cement.
10. Moeller. *Quantitative analysis*. 1a. ed. McGraw Hill Book Company, USA, 1958.
11. Laitinen and Harris. *Chemical analysis*. 2da. ed. McGraw Hill, USA, 1975.

-
12. Jenkins, R.; Gould, R.W. and Gedcke Dale. *Quantitative X-ray spectrometry*. 2da. ed. Marcel Dekker, Inc,USA, 1995.
 13. Bertin, E.P. *Principles and practice of X-ray spectrometric analysis*. 1a. ed. Plenum Press, USA, 1970.
 14. Jenkins, R. *X-ray fluorescence spectrometry*. 2da. ed. John Wiley & Sons, Inc., USA, 1999.
 15. Dziunikowski, B. *Comprehensive analytical chemistry*. Edited by G. Svehla. Vol. XXIV. *Energy dispersive X-ray fluorescence analysis*. Elsevier Science Publishing, Co, Inc., Polonia, 1989.
 16. Burke, V.E.; Jenkins, R. Smith, Deane, K. *A practical guide for the preparation of specimens for X-ray fluorescence and X-ray diffraction analysis*. 1a. ed. John Wiley and Sons, Inc., USA, 1998.
 17. Miller y Miller, *Estadística para Química Analítica*. 2da. ed. Addison-Wesley Iberoamericana, USA, 1993.
 18. Funk, Damman and Donnevert, *Quality Assurance in Analytical Chemistry*, 1a. ed. VCH Publishers, USA 1995.
 19. Method Validation.
http://www.labcompliance/methods/meth_val.htm
 20. J. Mark Green, *Analytical Chemistry*, **68**, 305A, 1996.
 21. Draper, N.R.; Smith H. *Applied Regression Analysis*, 1a. ed. John Wiley & Sons, Inc. USA, 1966.
 22. Manual software Fquant v 1.0.

23. Jimmy Blanchette; Marcel Dessureault and Freddy Slim. ASTM C-114 Qualification Test Method to Improve Analytical Results Using the Fused Beads Technique. Proceedings of the twenty-three International Conference on Cement Microscopy, Albuquerque, USA. Mayo 2001
24. Claisse, Fernand, Glass Disks and Solutions by Fusion in borates for users of Claisse Fluxers®, 2da. ed., Corporation Scientifique Claisse Inc. 1999.
25. Spectro. Main page for spectro XRF Americas.
<http://www.asoma.com>.
26. IMA engineering Ltd OY website. <http://www.ima.ti>
27. On-line process control. <http://www.spectro-ai.com/pages/e/p01050503.htm>
28. EcoSpect, Inc. <http://www.ecospect.com/equip.html>
29. EDAX portable products.
<http://edaxppd.com/pressrel/CT2000PR.htm>
30. NITON. On site, on target. Analysis for soils, sediments, coatings and filter media. <http://www.niton.com>.
31. EPA. METODO 6200
32. CHEMIN: A miniaturized simultaneous X-ray diffraction/X-ray fluorescence Instrument. <http://chemin.lanl.gov>

