

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL ECUADOR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
ESCUELA DE CIENCIAS QUÍMICAS

**“Aplicación de un método espectrofotométrico de absorción atómica para el análisis
de: hierro, calcio, magnesio, potasio, y sodio en cemento portland.”**

**Disertación previa a la obtención del título de Licenciado en Ciencias Químicas,
con mención en Química Analítica.**

ESTEBAN SEBASTIÁN FONSECA MONTALVO

Quito, 2015

CERTIFICACIÓN

Certifico que la disertación de Licenciado en Ciencias Químicas, mención en Química Analítica, del candidato Esteban Sebastián Fonseca Montalvo, ha sido concluida con las normas establecidas; por lo tanto puede ser presentada para la calificación correspondiente.

Fecha: _____

Firma del Director de la Disertación

DEDICATORIA

A mis padres, por ser un ejemplo de superación y por darme su apoyo en todos los momentos de mi vida.

A mi hermano por ser mi amigo incondicional y un apoyo emocional.

A Dios, por todas sus bendiciones.

Tú debes ser el cambio que deseas ver en el mundo.

Gandhi

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Escuela de Ciencias Químicas de la Pontificia Universidad Católica del Ecuador, lugar de mi formación académica y donde realicé la parte experimental de mi disertación.

Al M. Sc. Pablo Pozo, por su colaboración y ayuda en la realización de la presente investigación.

A la M. Sc. Yolanda Jibaja, por sus acertados consejos e importante ayuda.

A la M. Sc. Gabriela Cueva, por su apoyo en la realización de la disertación.

A mis primos y amigos, que de una u otra manera me han ayudado a lo largo de mi carrera y mi vida.

TABLA DE CONTENIDO

CERTIFICACIÓN	ii
DEDICATORIA.....	iii
AGRADECIMIENTOS	iv
TABLA DE CONTENIDO	v
LISTA DE TABLAS	x
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE ANEXOS.....	xii
ABREVIATURAS.....	xiii
RESUMEN.....	1
ABSTRACT	3
INTRODUCCIÓN	5
CAPÍTULO I	7
1. EL CEMENTO PORTLAND.....	7
1.1. GENERALIDADES.....	7
1.2. TIPOS DE CEMENTOS.....	8
1.3. FUENTES NATURALES DE LA MATERIA PRIMA.....	8
1.4. APLICACIONES.....	8
1.5. COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL CEMENTO.....	9

1.5.1.	ÓXIDO DE CALCIO.....	9
1.5.2.	ÓXIDO DE HIERRO.....	10
1.5.3.	ÓXIDO DE ALUMINIO.....	10
1.5.4.	ÓXIDO DE MAGNESIO.....	11
1.5.5.	ÓXIDO DE SODIO Y POTASIO.....	11
1.5.6.	ÓXIDO DE SILICIO.....	12
1.5.7.	ÓXIDO DE AZUFRE.....	12
2.	PROCESO DE FABRICACIÓN DEL CEMENTO PORTLAND.....	13
3.	MÉTODO GRAVIMÉTRICO.....	15
3.1.	MÉTODO DE PRECIPITACIÓN.....	15
4.	MÉTODO DE VOLATILIZACIÓN PARA DETERMINAR LA COMPOSICIÓN DEL CEMENTO.....	15
4.1.	PÉRDIDA POR CALCINACIÓN.....	16
4.2.	ANÁLISIS DE SÍLICE.....	16
5.	MÉTODO ESPECTROFOTOMETRICO DE ABSORCIÓN ATÓMICA.....	16
5.1.	GENERALIDADES.....	16
5.2.	COMPONENTES DE UN EQUIPO DE ABSORCIÓN ATÓMICA.....	18
5.2.1.	FUENTE DE RADIACIÓN.....	18
5.2.2.	ATOMIZADORES.....	19
5.2.3.	MONOCROMADORES.....	20

5.2.4.	DETECTORES.....	20
5.3.	ANÁLISIS CUANTITATIVO.....	21
5.3.1.	MÉTODOS DE CUANTIFICACIÓN.....	21
5.3.1.1.	CURVAS DE CALIBRACIÓN.....	21
5.3.1.2.	MÉTODO DE ADICIÓN DE UN ESTÁNDAR.....	22
5.3.1.3.	MÉTODOS DE INTERPOLACIÓN.....	22
5.4.	SENSIBILIDAD.....	22
5.5.	LÍMITE DE DETECCIÓN.....	23
5.6.	INTERFERENCIAS.....	23
5.6.1.	INTERFERENCIAS ESPECTRALES.....	23
5.6.2.	INTERFERENCIAS QUÍMICAS.....	23
5.6.3.	INTERFERENCIAS POR IONIZACIÓN.....	24
5.6.4.	INTERFERENCIAS FÍSICAS O DE MATRIZ.....	24
6.	ANÁLISIS ESTADÍSTICO.....	25
6.1.	DISTRIBUCIÓN t-STUDENT.....	25
CAPÍTULO II.....		27
PARTE EXPERIMENTAL.....		27
1.	TOMA DE MUESTRAS.....	27
2.	DETERMINACIÓN DE ÓXIDOS METÁLICOS, SÍLICE Y PÉRDIDA POR CALCINACIÓN.....	28

2.1. EQUIPOS.	28
2.2. MATERIALES.	28
2.3. REACTIVOS.	29
3. PROCEDIMIENTO.	30
3.1. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA.....	31
3.2. DETERMINACIÓN GRAVIMÉTRICA.	31
3.2.1. DETERMINACIÓN DE PÉRDIDA POR CALCINACIÓN.	31
3.2.2. DETERMINACIÓN DE SÍLICE.....	32
3.2.3. DETERMINACIÓN DE ÓXIDO DE HIERRO.	33
3.2.4. DETERMINACIÓN DE ÓXIDO DE CALCIO.....	33
3.2.5. DETERMINACIÓN DE ÓXIDO DE MAGNESIO.....	35
3.2.6. DETERMINACIÓN DE ÓXIDO DE SODIO Y POTASIO.	36
Cálculos:.....	36
3.3. DETERMINACIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA.	37
3.3.1. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA.	37
3.3.2. CURVAS DE CALIBRACIÓN.....	38
3.3.3. CONDICIONES INSTRUMENTALES DEL EQUIPO DE ABSORCIÓN ATÓMICA.....	41
CAPÍTULO III	42
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	42

CAPÍTULO IV	52
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	52
1. CONCLUSIONES.	52
2. RECOMENDACIONES.	53
BIBLIOGRAFÍA	54

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1. Composición química del cemento portland.....	13
Tabla 1.2. Composición de la materia prima.....	14
Tabla 1.3. Composición final del cemento portland.....	14
Tabla 2.1. Concentración de los estándares para la curva de calibración de hierro.....	38
Tabla 2.2. Concentración de los estándares para la curva de calibración de calcio.....	39
Tabla 2.3. Concentración de los estándares para la curva de calibración de magnesio.....	39
Tabla 2.4. Concentración de los estándares para la curva de calibración de sodio.....	40
Tabla 2.5. Concentración de los estándares para la curva de calibración de potasio.....	40
Tabla 2.6. Condiciones instrumentales del equipo de absorción atómica.....	41
Tabla 3.1. Curva de calibración de hierro.....	43
Tabla 3.2. Curva de calibración de sodio.....	44
Tabla 3.3. Curva de calibración de potasio.....	45
Tabla 3.4. Curva de calibración de calcio.....	46
Tabla 3.5. Curva de calibración de magnesio.....	47
Tabla 3.6. Resultados del análisis espectrofotométrico para cemento portland.....	48
Tabla 3.7. Resultados del análisis gravimétrico para cemento portland.....	49
Tabla 3.8. Resultados obtenidos de la prueba t-student, en el análisis de cemento portland.....	51

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Esquema del equipo de absorción atómica.....	18
Figura 3.1. Curvas de calibración de hierro.....	42
Figura 3.2. Curvas de calibración de sodio.....	43
Figura 3.3. Curvas de calibración de potasio.....	44
Figura 3.4. Curvas de calibración de calcio.....	45
Figura 3.5. Curvas de calibración de magnesio.....	46

LISTA DE ANEXOS

ANEXOS	59
Anexo 1. Equipos Utilizados.....	60
Anexo 2. Norma INEN 160:2009 Segunda Revisión.....	63
Anexo 3. Norma ASTM C150/C150M.....	65
Anexo 4. Estándar de hierro, Iron Standard Inorganic Ventures.	67
Anexo 5. Estándar de calcio, Calcium Standard Inorganic Ventures.....	68
Anexo 6. Estándar de magnesio, Magnesium Standard Inorganic Ventures.	69
Anexo 7. Estándar de sodio, Sodium Standard Inorganic Ventures.....	70
Anexo 8. Estándar de potasio, Potassium Standard Inorganic Ventures.	71
Anexo 9. Distribución t-Student.....	72

ABREVIATURAS

CaO: Óxido de calcio.

Fe₂O₃: Óxido férrico.

SiO₂: Óxido de silicio.

MgO: Óxido de magnesio.

Na₂O: Óxido de sodio.

K₂O: Óxido de potasio.

PPC: Pérdida por calcinación.

°C: Grados Celsius.

g: Gramos

g/L: Gramos por litro.

kg: Kilogramos.

mg/L: Miligramos por litro.

mL: Mililitros por litro.

mL: Mililitros.

min: Minutos.

mol: Moles.

nm: Nanómetros.

R²: Coeficiente de correlación.

uS/cm: Micro Siemens por centímetro.

ug: Microgramos.

λ: Longitud de onda.

RESUMEN

La industria del cemento es una de las más importantes del Ecuador, debido a que el sector de la construcción ha tenido un crecimiento notable en los últimos 5 años, es por esa razón, que las Empresas Cementeras han invertido para ser más competitivas en el mercado. El análisis del cemento con el método gravimétrico que se usa actualmente tiene una duración aproximada de 5 días por muestra, por lo que es necesario implementar nuevos métodos que permitan abaratar costos, reducir el consumo de reactivos y sobre todo ahorrar tiempo. El presente estudio tiene por objeto aplicar un método espectrofotométrico de absorción atómica para el análisis de: Hierro, Calcio, y Magnesio en cemento portland. Lo que mejorará el tiempo de análisis, aumentando la producción y reduciendo el tiempo que toma el control de calidad del mismo; de esa manera el producto podrá salir a la venta en menor tiempo. Se analizó Hierro, Calcio, Magnesio, Potasio, y Sodio en 3 marcas de cemento portland. El muestreo aleatorio consistió en la toma de 10 muestras por cada marca, Lafarge, Holcim y Chimborazo, las cuales fueron homogenizadas y cuarteadas. Una vez tomadas las muestras se realizó el análisis gravimétrico mediante el método estandarizado Norma INEN NTE 160:2009 segunda revisión y la Norma ASTM C150/C150M (American Society for Testing and Materials). Como complemento se llevó a cabo el análisis de 2 parámetros de apoyo tales como: Sílice y Pérdida por calcinación; datos que sirven para determinar la composición del cemento. Realizada la prueba estadística t-student, se concluye que no existe diferencia significativa entre los dos métodos, para el análisis de Hierro, Calcio y Magnesio, por lo que se puede reemplazar el método gravimétrico por el espectrofotométrico de absorción atómica.

El Sodio y Potasio no fueron analizados gravimétricamente ya que la Norma INEN 160:2009 y la ASTM C150 ya tienen implementados los métodos espectrofotométricos para estos dos cationes como únicos análisis, mientras que la Pérdida por calcinación y Sílice se determinan únicamente por gravimetría.

Palabras clave: analitos, cemento, espectrofotometría por absorción atómica, gravimetría, muestreo aleatorio.

ABSTRACT

The cement industry is one of the most important of Ecuador, because the construction industry has had a remarkable growth in the last five years, is for that reason that the Cement Companies have invested to become more competitive in the market. The analysis of cement with the gravimetric method used currently takes approximately 5 days per sample, so it is necessary to implement new methods to cut costs, reduce reagent consumption and above all save time. The present study aims to implement an atomic absorption spectrophotometric method for the analysis of: Iron, Calcium and Magnesium in portland cement. Which will improve the analysis time, increasing production and reducing the time it takes to control quality; thus the product will go on sale in less time. Iron, calcium, magnesium, potassium, and sodium was analyzed in 3 portland cement brands. Random sampling consisted in taking 10 samples per brand, Lafarge, Holcim and Chimborazo, which were homogenized and quartered. Once the samples taken gravimetric analysis was performed using standardized method Standard NTE INEN 160: 2009 second review and ASTM C150 / C150M (American Society for Testing and Materials). Complementing was conducted 2-parameter analysis support such as silica and Loss on ignition; data used to determine the composition of the cement. He performed the statistical test t-student, it is concluded that there is no significant difference between the two methods for the analysis of iron, calcium and magnesium, which can replace the gravimetric method by atomic absorption spectrophotometry. Sodium and potassium were not analyzed gravimetrically as the Standard INEN 160: 2009 and ASTM

C150 and have implemented the spectrophotometric methods for these two cations as single analysis, while the loss on ignition and Silica are uniquely determined gravimetrically.

Keywords: analytes, cement, atomic absorption spectrophotometry, gravimetry, random sampling.

INTRODUCCIÓN

La industria del cemento es una de las principales actividades económicas a nivel nacional; según la Empresa Pública Cementera del Ecuador (EPCE) se pretende desarrollar, industrializar y comercializar la materia prima y productos terminados de la cadena del cemento. De tal manera que, el aprovechamiento eficiente de los recursos naturales y contribuyendo al desarrollo constructivo del país con responsabilidad social y ambiental son fundamentales para promover la competitividad, sostenibilidad, productividad y eficiencia del sector cementero [1].

En el Ecuador, el consumo de cemento crece a ritmo sostenido, esto se debe principalmente a tres factores: el primero es el “boom” de la construcción como consecuencia del crecimiento de la economía; el segundo, es la facilidad de acceder a créditos de vivienda y el tercero, la inversión en obras de infraestructura promovida por el sector público principalmente. Por estos motivos, el país ha llegado a ocupar el tercer lugar en mayor consumo de cemento per cápita [2].

En el proceso de control de calidad para determinar el contenido de los componentes básicos del cemento portland, se utiliza la norma internacional ASTM C150/C150M (ver Anexo 3), y en nuestro país la INEN NTE 160:2009 (ver Anexo 2). El método gravimétrico requiere demasiado tiempo de realización y alto consumo de reactivos. Por lo tanto, el presente estudio fue realizado con el fin de aumentar la sensibilidad de los análisis, reducir el consumo de reactivos, y disminuir el tiempo de trabajo.

Gracias a la espectrofotometría de absorción atómica con llama, se puede determinar el contenido exacto de los componentes del cemento portland asegurando la calidad del mismo. Por ende, esta técnica lleva al análisis a un nivel más apropiado y confiable. Es importante mencionar que la norma ASTM C150/C150M ya realiza análisis de sodio y potasio por absorción atómica; este método es usado básicamente para la determinación y cuantificación de elementos metálicos, es robusto y de fácil manipulación, aplicándose en una alta variedad de matrices generando resultados confiables [3].

El cemento al ser una mezcla de caliza y arcillas calcinadas y posteriormente molidas, tiene la propiedad de endurecerse al contacto con el agua. En este punto la molienda entre las rocas es llamada clinker y posee una gran variedad de componentes que son los óxidos de: hierro, calcio, magnesio, potasio, sodio y aluminio; siendo estos de gran importancia por las propiedades que aportan a la estructura química del cemento [4].

CAPÍTULO I

1. EL CEMENTO PORTLAND.

1.1.GENERALIDADES.

El cemento es una mezcla de silicatos y aluminatos de calcio que forman un conglomerante; material capaz de unir fragmentos de uno o varios materiales y dar cohesión al conjunto mediante transformaciones químicas. El proceso de molienda da como resultado un polvo bastante fino que se denomina clinker, éste se convierte en cemento con la adición de yeso que es el agente que le permite fraguar y endurecer progresivamente cuando se hidrata formando una sustancia maleable, plástica y uniforme denominada hormigón o concreto. El uso del cemento es muy importante en construcción, ya que da resistencia a las diversas estructuras [5].

El cemento portland fue inventado en 1824 en Inglaterra por Joseph Aspdin. El nombre de cemento Portland proviene de una piedra que fue extraída de la Isla de Pórtland, en Dorset (Inglaterra), siendo esta la primera caliza del período jurásico que se utilizó en el Reino Unido [6].

El cemento portland o también llamado cemento hidráulico, es un conglomerante que se forma por mezcla de áridos y agua, éstos pueden ser: áridos naturales como: caliza, dolomía, arena, grava, granito, basalto y cuarcita; áridos artificiales como: arcilla y áridos reciclados como:

residuos de demoliciones y de escombros; tienen la característica fundamental de conformar una masa muy resistente. El cemento portland es quizás el más utilizado a nivel mundial para construcción, por su propiedad aglutinante del producto final el hormigón [7].

1.2. TIPOS DE CEMENTOS.

Los distintos cementos que existen difieren entre sí por su composición, así como por sus propiedades de resistencia y durabilidad. La producción de los diferentes cementos está enfocada en el destino y uso del mismo. En la actualidad se establecen dos tipos de cementos, el cemento portland y el puzolánico; el cemento portland se obtiene por la mezcla de arcilla y piedra caliza en proporción 1:4, mientras que el puzolánico se lo obtiene por la mezcla de la puzolana del cemento que es de origen orgánico o volcánico y cal hidratada [10].

1.3. FUENTES NATURALES DE LA MATERIA PRIMA.

Las fuentes naturales que constituyen las materias primas para la fabricación de los diferentes tipos de cementos, son principalmente las montañas que aportan con arcilla y piedra caliza, para el cemento portland; y los volcanes que aportan con puzolana, para el cemento puzolánico. La fuente natural del yeso con el cual se mejora la calidad del clinker, proviene de una roca denominada aljez que básicamente es sulfato de calcio dihidratado. En nuestro país, se está utilizando como materia prima la cascarilla de arroz, que contiene alrededor de 80 % de silicio, aportando así una cantidad significativa de óxido de silicio al producto final [8].

1.4. APLICACIONES.

El cemento portland es el material más utilizado a nivel mundial para la construcción e

ingeniería, ya que da resistencia a las diversas estructuras por la propiedad aglutinante del producto final, el hormigón. Por sus características se emplea en obras que no necesitan protección especial, que las condiciones de trabajo no involucren cambios climáticos severos, ni que entren en contacto con sustancias perjudiciales como los sulfatos [9].

1.5. COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL CEMENTO.

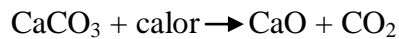
La composición química del cemento portland se encuentra regulada casi en todos los países del mundo, para garantizar su comercialización. Por tal razón es importante recalcar algunos de los componentes básicos del cemento y sus funciones principales en la estructura química del mismo.

Los óxidos metálicos se dividen en dos tipos, de carácter básico como el óxido de calcio CaO y los de carácter ácido como el óxido férrico Fe_2O_3 y de aluminio Al_2O_3 ; y los secundarios que comprenden los óxidos de magnesio MgO , sodio Na_2O y potasio K_2O , estos últimos requieren un control especial y se debe limitar su contenido a valores reducidos para evitar su función normalmente nociva. Los óxidos primarios como los secundarios aportan con propiedades especiales o conocidos como factores hidráulicos, estos son: relación agua-cemento, sedimentación, viento y soleamiento, entre otros [11, 12].

1.5.1. ÓXIDO DE CALCIO.

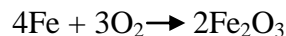
El óxido de calcio CaO , es una sustancia bastante higroscópica, por hidratación forma hidróxido de calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Se debe considerar que los productos de la reacción son elevados, por lo que se producen presiones locales generando microfisuras en la masa del hormigón, esto a su vez disminuye la resistencia a la compresión del mismo. Sin embargo, el

óxido de calcio actúa como estabilizante y mejora la mezcla con arcillas y de esta manera es importante mencionar que la afectación depende del grado de exposición térmica del hormigón, ya que la hidratación de los granos de CaO es lenta, por ende, el hinchamiento puede durar varias semanas o meses. Por esto es necesario utilizar sílice o alúmina en la mezcla de formación del cemento, para formar silicatos o aluminatos de calcio respectivamente que son compuestos estables, no extraños a la matriz del hormigón y que permiten disminuir efectivamente el contenido de hidróxido de calcio en las pastas de cemento [13].



1.5.2. ÓXIDO DE HIERRO.

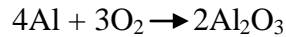
El óxido férrico Fe_2O_3 , se lo encuentra en rocas como la hematita o la magnetita, y se extrae de las minas a cielo abierto o canteras. Este óxido se lo utiliza en la industria del cemento porque es insoluble en agua y sirve como material de soporte ya que es difícilmente atacable por factores climáticos como la temperatura, humedad, presión, aire, entre otros [14].



1.5.3. ÓXIDO DE ALUMINIO.

El óxido de aluminio Al_2O_3 , también conocido como alúmina se lo obtiene de la bauxita, un mineral que es la fuente principal de este metal. Se utiliza en la industria del cemento para aumentar la resistencia y la temperatura de maduración en la mezcla con otros óxidos. El óxido de aluminio aporta con varias propiedades mecánicas al cemento portland,

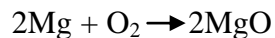
convirtiéndolo en un material aislante eléctrico y térmico así como también resistente a la abrasión climatológica [15].



1.5.4. ÓXIDO DE MAGNESIO.

El óxido de magnesio MgO, es una sustancia que se encuentra en el cemento en una proporción máxima del 5 al 6 %. Proviene de las piedras calizas en forma de dolomita y a veces se lo encuentra en pequeñas cantidades en la arcilla.

Es muy importante recalcar que el MgO no se mezcla en el proceso de fabricación del cemento, sino que se encuentra en las materias primas cuando se presenta en forma cristalina o también conocida como periclasa; esta se forma normalmente en mármol como producto del metamorfismo de rocas sedimentarias dolomíticas. Al hidratarse en concretos en contacto frecuente con el agua, existe un aumento lento pero significativo con posibilidad de desintegrar el concreto por su propiedad de expansión [15].



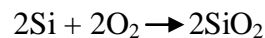
1.5.5. ÓXIDO DE SODIO Y POTASIO.

El óxido de sodio Na₂O y el óxido de potasio K₂O, son sustancias higroscópicas capaces de absorber el agua del aire atmosférico iniciando una reacción violenta que forma hidróxido de sodio y potasio respectivamente, los cuales son una causa para el deterioro del concreto porque se forman presiones internas llevando a la ruptura del material. Por otro lado el óxido

de sodio tiene una característica particular, sirve para bajar la temperatura a la que funde la sílice [16].

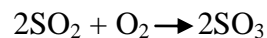
1.5.6. ÓXIDO DE SILICIO.

El óxido de silicio (IV), llamado comúnmente sílice, es uno de los componentes de la arena; ordenado espacialmente en una red tridimensional (cristalizado) forma el cuarzo en todas sus variedades y en estado amorfo constituye el ópalo que es un mineraloide que se caracteriza por su brillo y astillabilidad. Es utilizado para hacer vidrio artificial, cerámicas y cemento, en este último aporta gran estabilidad mejorando su calidad ya que reacciona con otros óxidos, complementándose entre sí [17].



1.5.7. ÓXIDO DE AZUFRE.

El óxido de azufre (VI), llamado también anhídrido sulfúrico, es un componente agresivamente higroscópico, es el agente que causa la lluvia ácida. En el cemento de fraguado lento es importante porque reacciona con el vapor de agua que existe en el aire, produciendo ácido sulfúrico y desgastando la estructura [18].



En la Tabla 1.1., se indica la composición química del cemento portland.

Tabla 1.1 Composición química del cemento portland [31].

Pérdida por calcinación	5,0 % máximo
Silicio SiO₂	21,0 % mínimo
Aluminio Al₂O₃	5,5 % máximo
Hierro Fe₂O₃	2,5 % mínimo
Calcio CaO	64,0 % máximo
Magnesio MgO	6,0 % máximo
Azufre SO₃	4,0 % máximo
Sodio Na₂O	1,0 % máximo
Potasio K₂O	1,0 % máximo
Titanio TiO₂	1,0 % máximo

2. PROCESO DE FABRICACIÓN DEL CEMENTO PORTLAND.

La fabricación del cemento portland se desarrolla en tres fases: preparación de la mezcla de materias primas (óxidos de calcio, silicio, aluminio, hierro, magnesio, sodio y potasio), homogenización (producción del clinker) y preparación del cemento (adición de yeso).

En la Tabla 1.2., se muestran los porcentajes de los compuestos que componen la materia prima [19].

Tabla 1.2. Composición de la materia prima [19].

Compuesto	%
Óxido de calcio	44,0
Óxido de silicio	14,5
Óxido de aluminio	3,5
Óxido de hierro	3,0
Óxido de magnesio	1,6

Para mejorar la calidad del clinker y tener un cemento apto para la venta al público que cumpla con los estándares de calidad según la norma INEN NTE 160:2009 y la ASTM C150/C150M, se agrega aproximadamente 2 % de yeso, la mezcla se muele finamente y se obtiene el cemento listo para su comercialización. En la Tabla 1.3, se muestra un aumento representativo de los componentes del cemento portland debido a la adición de yeso [20].

Tabla 1.3. Composición final del cemento portland [20].

Compuesto	Porcentaje (%)
Óxido de calcio	64,0
Óxido de silicio	21,0
Óxido de aluminio	5,5
Óxido de hierro	2,5
Óxido de magnesio	2,4
Sulfatos	1,6
Otros	1,0

3. MÉTODO GRAVIMÉTRICO.

El método gravimétrico hace énfasis en la determinación de la cantidad de un analito presente en una muestra, eliminando todas las sustancias interferentes y obteniendo el componente deseado de composición definida. El método gravimétrico es cuantitativo, debido a que se determina la cantidad de sustancia únicamente por diferencias de peso utilizando una balanza analítica. Los cálculos respectivos se realizan en base a relaciones estequiométricas y reacciones químicas. Existen métodos gravimétricos que se utilizan de acuerdo al análisis que se requiera, estos son: método por precipitación, volatilización y electrodeposición; sin embargo en el análisis de cementos portland el método más utilizado es el de precipitación y el de volatilización cuando se requiere determinar pérdida por calcinación [21].

3.1.MÉTODO DE PRECIPITACIÓN.

Este método analítico permite obtener la cantidad de un analito en una muestra, basándose en la precipitación de un compuesto de composición definida y utilizando relaciones estequiométricas, es decir, se convierte el analito en un precipitado poco soluble, para luego ser filtrado y purificado, obteniendo así un producto de composición química definida. Es importante recalcar que el método es aplicable siempre y cuando el precipitado cumpla con las siguientes propiedades: baja solubilidad, alta filtrabilidad y pureza [21].

4. MÉTODO DE VOLATILIZACIÓN PARA DETERMINAR LA COMPOSICIÓN DEL CEMENTO.

4.1.PÉRDIDA POR CALCINACIÓN.

Generalmente una pérdida por calcinación elevada indica pre hidratación y carbonatación, que pueden ser causadas por un almacenamiento prolongado e inadecuado o adulteración durante el transporte y descarga del cemento. La pérdida por calcinación, P.P.C, es la cantidad de materia que se pierde al calcinar una sustancia (materia orgánica, agua de cristalización, agua física y sulfuros). La pérdida por calcinación del cemento portland, se determina calentando una muestra a 1100 °C hasta que se obtenga un peso constante [22].

4.2.ANÁLISIS DE SÍLICE.

Su análisis resulta importante debido a la estabilidad que este compuesto aporta al cemento mejorando así su calidad. El contenido de sílice se determina gravimétricamente, este método de ensayo fue desarrollado por la Norma ASTM C150/C150M para cementos hidráulicos (portland), que son casi completamente descompuestos con ácido clorhídrico [17].

5. MÉTODO ESPECTROFOTOMETRICO DE ABSORCIÓN ATÓMICA

5.1.GENERALIDADES.

La técnica instrumental de espectroscopia de absorción atómica es muy útil en el campo de Química Analítica, se basa en el fenómeno de auto absorción (cualquier materia que pueda emitir luz a una cierta longitud de onda también absorberá luz a esa longitud de onda) en el espectro de metales alcalinos y alcalinotérreos, así como también en la emisión o fluorescencia por átomos o iones elementales [23, 24].

Los átomos sufren varias transiciones electrónicas que son exclusivas de cada elemento, es decir, tienen su propia energía, longitud de onda y frecuencia por lo que son utilizadas para las mediciones en espectrofotometría de absorción atómica; esto se da debido a la distribución electrónica ya que cada elemento tiene un número de electrones que se relacionan directamente con el núcleo atómico y por los niveles energéticos que rodean al átomo en una estructura orbital específica [23, 24].

El proceso por el cual la muestra se convierte en vapor atómico se denomina atomización. La precisión y exactitud de los métodos atómicos dependen en gran medida de esta etapa [23, 24].

El nebulizador y la llama se usan para desolvatar y atomizar la muestra, pero la excitación de los átomos del analito se realiza mediante el uso de lámparas que irradian a través de la flama a diferentes longitudes de onda para cada tipo de analito. La cantidad de luz absorbida, después de pasar a través de la llama, determina cuantitativamente el analito existente en la muestra [23, 24].

Los espectros atómicos, ultravioleta y visible, se obtienen haciendo un tratamiento térmico para conseguir átomos o iones elementales en estado gaseoso. La mezcla gaseosa sirve para determinar cuantitativa o cualitativamente uno o varios elementos contenidos en la muestra [23, 24].

5.2.COMONENTES DE UN EQUIPO DE ABSORCIÓN ATÓMICA.

Un equipo de absorción atómica consta de una fuente de radiación, un atomizador, un monocromador, un detector y un sistema de lectura e interpretación de la señal. El esquema general del equipo se muestra a continuación:

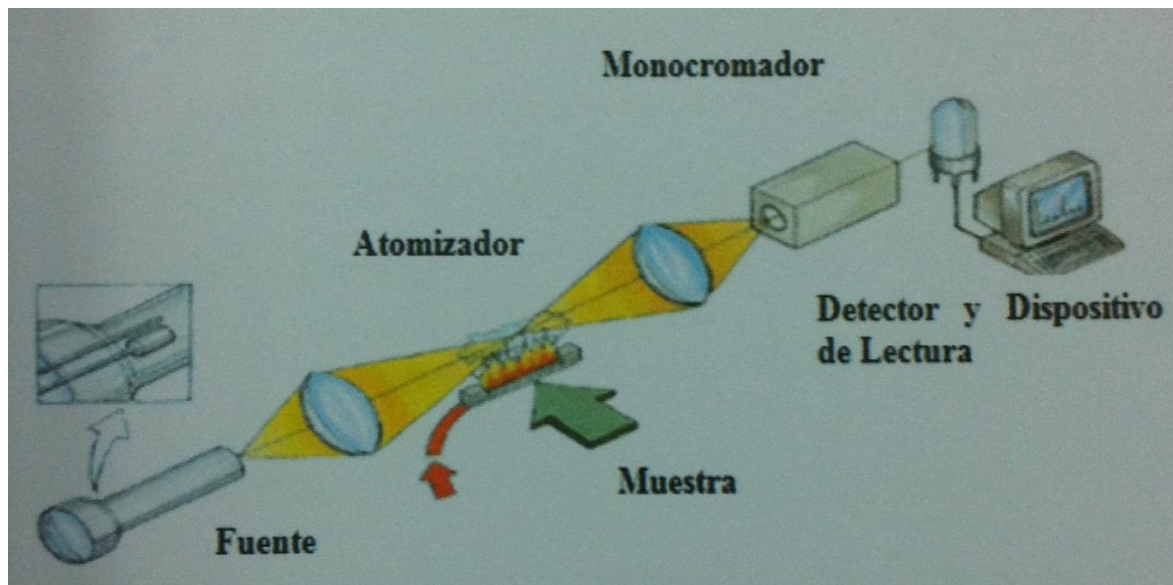


Figura 1.1. Esquema del equipo de absorción atómica.

5.2.1. FUENTE DE RADIACIÓN.

La fuente de radiación es un componente muy importante en la absorción atómica debido a que los métodos analíticos son bastante específicos, ya que las líneas de absorción son estrechas, por ende las transiciones electrónicas son determinadas para cada elemento. Estas líneas de absorción se encuentran entre los 0,002 a 0,0005 nm; por lo que es importante que la fuente suministre suficiente energía radiante en la región que se va a medir la absorción durante todo el tiempo en el que se realicen las mediciones [23, 24].

Existen dos tipos de lámparas que se utilizan con frecuencia como fuente de radiación: las lámparas de cátodo hueco y las lámparas de descarga de electrones. La lámpara de cátodo hueco es un tubo de vidrio, en el cual se encuentra un ánodo de wolframio y un cátodo cilíndrico sellado herméticamente y que en su interior está contenido un gas noble (argón o neón), a una presión que va desde 1 a 5 torr. Cada lámpara es diferente debido a que el cátodo está compuesto por el metal cuyo espectro se desea conseguir. El momento que se aplica un voltaje elevado, a través del ánodo y el cátodo, el gas de llenado se ioniza y estos chocan contra el cátodo produciendo la salida de átomos del metal, los cuales colisionan con los iones del gas de llenado pasando a un estado excitado, y al momento de saltar a su estado normal emiten una radiación característica [25].

5.2.2. ATOMIZADORES.

En la actualidad existen procedimientos optimizados para atomizar una muestra, tal es el caso del plasma inductivo acoplado (ICP). Sin embargo los métodos frecuentes son: la atomización con llama y la atomización electrotérmica [26].

La atomización con llama, se caracteriza porque la solución de la muestra se expande en forma de minúsculas gotas, que se combinan con los gases oxidante y combustible (óxido nitroso-acetileno o aire-acetileno) y son arrastradas a la llama de un mechero. El objetivo es formar un aerosol molecular finamente dividido. En este momento el disolvente se evapora y las partículas son trasladadas hacia la zona caliente de la llama, donde finalmente se disgregan en átomos e iones elementales, produciéndose vapor atómico [27].

5.2.3. MONOCROMADORES.

El monocromador tiene varios elementos ópticos que ayudan a mejorar la señal, tales como: la rendija de entrada, que despliega una imagen óptica estrecha de la fuente de radiación; un colimador, que crea un haz paralelo de radiación el cual se separa en la rendija de entrada; un prisma o red, que dispersa la radiación incidente; un focalizador, que reconstruye la imagen de la rendija de entrada y la enfoca en una zona plana denominada plano focal; y finalmente una rendija de salida en el plano focal, que aísla la franja espectral esperada [27].

La radiación que emite la fuente y que atraviesa la muestra, es dispersada en las longitudes de onda que la componen. Sin embargo sólo la línea del elemento de interés se dirige al detector que se encarga de medir la radiación incidente. Hoy en día, se utilizan redes de reflexión como elementos dispersantes, es decir, existen lentes y espejos que dirigen el haz en una dirección específica hacia la rejilla la cual posee surcos y tienen interferencias constructivas y destructivas; en este proceso, ciertas longitudes de onda se robustecen mientras que otras se cancelan [24].

5.2.4. DETECTORES.

Un detector es un módulo que se encarga de captar la señal óptica proveniente del monocromador y transformarla en una señal electrónica la cual puede ser legible. El detector más común se denomina fototubo multiplicador, y es fundamentalmente un tubo al vacío que tiene placas fotosensibles capaces de recibir fotones, que a su vez se convierten en impulsos electrónicos y se multiplican hasta alcanzar una intensidad eléctrica óptima. Para esto, se deben tomar en cuenta factores importantes tales como: respuesta de la longitud de onda, sensibilidad espectral, amplificación relativa y tiempo de respuesta [28].

5.3. ANÁLISIS CUANTITATIVO.

La cuantificación se basa en la Ley de Lamber y Beer, que dice lo siguiente: “cuando un haz de luz de una longitud específica pasa a través de una sustancia, cierta cantidad de radiación es absorbida por la sustancia y otra fracción se transmite a través de ésta. La cantidad de energía que es absorbida depende de la concentración de la sustancia y el camino óptico que recorre el haz” [24].

Según lo detallado anteriormente, la absorbancia, A , es directamente proporcional a la longitud b de la trayectoria a través de la solución y a la concentración c de la especie absorbente [24], por lo tanto:

$$A = abc \quad (1.1)$$

En donde a es una constante de proporcionalidad denominada absortividad. La magnitud de a dependerá de las unidades de b y c ; si b está en centímetros y c en gramos por litro, entonces, la absortividad tiene unidades de $L g^{-1} cm^{-1}$; si b esta expresada en centímetros y c en moles por litro, la absortividad se denomina absortividad molar, se representa con el símbolo ϵ , y tiene unidades de $L mol^{-1} cm^{-1}$.

$$A = \epsilon bc \quad (1.2)$$

5.3.1. MÉTODOS DE CUANTIFICACIÓN.

5.3.1.1. CURVAS DE CALIBRACIÓN.

La curva de calibración es una función matemática que relaciona la señal obtenida con la concentración del elemento en las soluciones, se deben preparar partiendo de una solución

estándar. Los estándares son soluciones de concentración conocida y éstos deben acercarse a la composición global de las muestras, así como también cubrir un intervalo razonable de analito. Se deben medir las absorbancias de las soluciones estándar, las cuales sirven para construir la gráfica de absorbancia versus concentración y así establecer el rango de trabajo. Es importante mencionar que se debe aplicar la Ley de Lambert y Beer, es decir el rango lineal [24].

5.3.1.2.MÉTODO DE ADICIÓN DE UN ESTÁNDAR.

Esta técnica consiste en agregar a volúmenes iguales de muestra, cantidades diferentes de estándar de una misma concentración, o agregar cantidades diferentes pero conocidas del estándar a volúmenes iguales de muestra y se miden las absorbancias de las soluciones. En el primer caso existen variaciones superiores al segundo caso, sin embargo todas ellas se compensan debido a las interferencias físicas y químicas en la solución de la muestra [24].

5.3.1.3.MÉTODOS DE INTERPOLACIÓN.

Este método tiene el objetivo de disminuir errores y mejorar la precisión y exactitud de los análisis, se basa en la determinación de la concentración del componente de interés en la muestra, para ello se preparan los estándares con una cantidad mayor y menor del analito, según la concentración del elemento obtenido anteriormente y se miden las absorbancias.

5.4.SENSIBILIDAD.

La concentración de un elemento en mg/L requerida para producir una señal de 1 % de absorción o 0,0044 unidades de absorbancia, se conoce como sensibilidad; tomar en cuenta

estos valores permite que el operador pueda predecir la absorbancia que será observada para un rango de concentración del elemento de interés [26].

5.5.LÍMITE DE DETECCIÓN.

El límite de detección es la concentración del elemento que produce una señal analítica igual al triple de la desviación estándar de la señal de fondo o ruido. Se considera al límite de detección como el tamaño de la señal o ruido que indica la concentración más baja de un elemento que puede ser medida. En absorción atómica con llama los límites se encuentran entre 3×10^{-4} hasta 20 mg/L [25].

5.6.INTERFERENCIAS.

Existen pocas interferencias en la técnica de absorción atómica con llama que pueden producir errores en la cuantificación, sin embargo pueden ser corregidas.

5.6.1. INTERFERENCIAS ESPECTRALES.

Las interferencias espectrales se dan cuando un átomo distinto al analito absorbe a una longitud de onda con una diferencia de 1 nm; por tal razón este tipo de interferencias son bastante escasas, y se debe a que las líneas de absorción y emisión son muy estrechas. Las interferencias se relacionan directamente con la resolución del monocromador [24].

5.6.2. INTERFERENCIAS QUÍMICAS.

Las interferencias químicas son las que se presentan con mayor frecuencia, esto ocurre cuando la muestra contiene un compuesto termoestable y por ende no se descompone con la energía de la llama. Como consecuencia, la cantidad de átomos disociados en la llama se reducen. Sin

embargo para corregir el problema se eleva la temperatura progresivamente hasta que el grado de disociación aumente, o también se agrega un agente a la solución, el cual reaccionará y removerá la interferencia [25].

5.6.3. INTERFERENCIAS POR IONIZACIÓN.

Las interferencias por ionización se dan cuando las altas temperaturas de la llama y del horno ionizan fácilmente a los átomos con bajos potenciales, es decir, se reduce la población de los átomos libres tanto en el estado basal como en el excitado. De esta manera se disminuye la sensibilidad de la determinación [25].

Sin embargo existen soluciones a este problema, y es con la adición de una sal fácilmente ionizable, la cual es detectable en la curva de calibración, y controlando factores como temperatura de la llama y flujo de los gases.

5.6.4. INTERFERENCIAS FÍSICAS O DE MATRIZ.

Las interferencias físicas o de matriz se dan cuando las propiedades físicas de la muestra cambian, es decir, existe una variación significativa en la viscosidad, tensión superficial, presión de vapor y temperatura. Cabe mencionar que la velocidad de aspiración a través del capilar debe ser constante y así evitar valores inadecuados, por lo tanto para corregir este tipo de interferencia se debe tener la misma composición entre las muestras y los patrones, de tal manera que la nebulización sea igual en los dos casos [25].

6. ANÁLISIS ESTADÍSTICO.

En el presente estudio se utiliza la prueba de significancia t-student como una herramienta estadística que ayuda a determinar si existen o no diferencias significativas entre los datos obtenidos de una medición y el valor real. Esta prueba acepta o rechaza con un nivel de probabilidad la formulación de la hipótesis estadística, de esta manera se evalúan resultados experimentales y se determina si los datos obtenidos en el análisis se encuentran libres de errores sistemáticos [29].

6.1.DISTRIBUCIÓN t-STUDENT.

La distribución t-Student es una herramienta estadística que señala que el cociente de la diferencia entre las medias: muestrales, poblacionales y de distribución estándar se distribuyen normalmente. Esta distribución depende solamente de los grados de libertad, que son el número de determinaciones de las que se puede disponer libremente y se denomina (n-1). Es importante mencionar que esta distribución sirve para evaluar ensayos con una media muestral o para comparar dos medias [30].

La fórmula es la siguiente:

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s} \sqrt{n}$$

Dónde:

t = valor que será comparado con el tabulado en la distribución t de Student.

\bar{x} = media muestral.

μ = valor teórico.

s = desviación estándar.

n = número de observaciones en la muestra.

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental se realizó en el laboratorio de micro escala de la Escuela de Ciencias Químicas de la Pontificia Universidad Católica del Ecuador.

Las muestras se adquirieron en diez puntos de distribución, ubicados en el Norte, Centro y Sur del Distrito Metropolitano de Quito.

La determinación de los componentes básicos del cemento portland tales como: óxidos de calcio, magnesio, sodio, potasio, hierro, sílice y pérdida por calcinación, se realizó de acuerdo a la Norma Internacional ASTM C150/C150M y Norma INEN 160:2009. Las cuales se basan en técnicas gravimétricas en las que se realiza la digestión del cemento, para separar por precipitación los analitos que contiene. Después de la separación se calcina para obtener óxidos en forma de cenizas y se cuantifica por diferencia de peso. Se preparan los álcalis del cemento y las soluciones que serán cuantificadas por absorción atómica.

1. TOMA DE MUESTRAS.

Se tomaron aleatoriamente 10 muestras por cada marca de cemento portland (Lafarge, Holcim, Chimborazo) en diferentes lugares del Distrito Metropolitano de Quito.

2. DETERMINACIÓN DE ÓXIDOS METÁLICOS, SÍLICE Y PÉRDIDA POR CALCINACIÓN.

Los materiales, reactivos y equipos para las determinaciones de pérdida por calcinación, sílice y óxidos de: hierro, calcio, magnesio, potasio y sodio, se detallan a continuación.

2.1.EQUIPOS.

- Balanza analítica marca Mettler Toledo, ML 204. Precisión 0,0001 g (ver Anexo 1).
- Espectrofotómetro de absorción atómica, marca Perkin Elmer, AAnalyst 400.
- Mufla, marca Snol.
- Plancha de calentamiento.

2.2.MATERIALES.

- Anillos metálicos.
- Bureta de 50 mL.
- Balones de aforo de 25, 50 y 100 mL.
- Brazo ajustable con muelle.
- Crisoles de porcelana de 50 mL con tapa.
- Desecador.
- Embudos de vidrio.
- Espátula metálica.
- Goteros plásticos.
- Mezclador de vidrio con punta plana.

- Pipetas volumétricas de 5, 10 y 25 L.
- Pipetas graduadas de 5 y 10 mL.
- Papel filtro con porosidad fina, media y grande.
- Pinzas para vaso.
- Pinza de crisol.
- Pipetómetro.
- Piceta.
- Probetas de 25, 50 y 100 mL.
- Pipeta automática de 100 – 1000 μL y de 1000 – 5000 μL .
- Soporte universal.
- Vasos de precipitación de 50, 100, 250 y 400 mL.
- Vidrios de reloj.

2.3.REACTIVOS.

- Ácido clorhídrico grado reactivo
- Ácido nítrico grado reactivo.
- Ácido sulfúrico.
- Ácido fosfórico.
- Agua desionizada, conductividad 0,055 $\mu\text{S}/\text{cm}$.
- Aire 99,9 % puro.
- Acetileno 99,9 % puro.
- Cloruro de amonio grado reactivo.
- Cloruro estañoso.

- Cloruro mercuríco.
- Dicromato de potasio.
- Estándar de hierro, Iron Standard Inorganic Ventures 1001 ± 2 mg/L.
Fe(NO₃)₃ en HNO₃ 0,5 mol/L. Densidad 1,001 g/mL (ver Anexo 4).
- Estándar de calcio, Calcium Standard Inorganic Ventures 1008 ± 3 µg/mL.
0,07 % HNO₃ (v/v). Densidad 1,001 g/mL (ver Anexo 5).
- Estándar de magnesio, Magnesium Standard Inorganic Ventures 1000 ± 8 µg/mL.
0,1 % HNO₃ (v/v). Densidad 1,003 g/mL (ver Anexo 6).
- Estándar de sodio, Sodium Standard Inorganic Ventures 1004 ± 5 µg/mL.
1 % HNO₃ (v/v). Densidad 1,001 g/mL (ver Anexo 7).
- Estándar de potasio, Potassium Standard Inorganic Ventures 1004 ± 4 µg/mL.
0,1 % HNO₃ (v/v). Densidad 0,999 g/mL (ver Anexo 8).
- Fosfato dibásico de amonio.
- Hidróxido de amonio.
- Nitrato de amonio.
- Oxalato de amonio.
- Rojo de metilo.

3. PROCEDIMIENTO.

Los análisis se realizan por triplicado. Los estándares certificados fueron: nitratos de hierro, calcio, magnesio, potasio y sodio, que sirvieron para la construcción de las respectivas curvas de calibración.

3.1.PREPARACIÓN DE LA MUESTRA.

Una vez adquiridas las muestras, se realizó la homogenización y cuarteo manual de las mismas; obteniendo como resultado una muestra única por cada marca de cemento.

El análisis de los óxidos metálicos y análisis de apoyo se realizan mediante los siguientes pasos:

3.2.DETERMINACIÓN GRAVIMÉTRICA.

El método gravimétrico se basa en la determinación del analito presente en una muestra mediante mediciones de masa.

3.2.1. DETERMINACIÓN DE PÉRDIDA POR CALCINACIÓN.

- Pesar 1 g de muestra en un crisol previamente tarado.
- Tapar y calcinar a 1100 ± 50 °C por un periodo mínimo de 15 minutos.
- Enfriar en un desecador y pesar.

Cálculos:

$$\% \text{ PPC} = \frac{(\text{PM} - (\text{PF} - \text{PC})) \times 100}{\text{PM}}$$

PF = Peso del crisol con el residuo.

PC = Peso del crisol tarado.

PM = Peso muestra.

3.2.2. DETERMINACIÓN DE SÍLICE.

- Pesar en la balanza analítica 0,5 g de muestra en un vaso de 50 mL
- Agregar 0,5 g de cloruro de amonio y mezclar.
- Añadir 5 mL de ácido clorhídrico concentrado por la pared del vaso y cubrir el mismo con un vidrio reloj.
- Después de reaccionar añadir 2 gotas de ácido nítrico concentrado.
- Agitar la mezcla con una varilla de vidrio sobre una plancha de calentamiento a 80 °C por 40 minutos.
- Filtrar el contenido utilizando papel filtro de poro mediano sin cenizas.
- Enjuagar el vaso y la varilla con ácido clorhídrico 1:99 caliente.
- Lavar 3 veces el papel filtro, el vaso y el agitador con ácido clorhídrico 1:99 caliente.
- Lavar el papel filtro con agua caliente tres veces, esperando que haya drenado totalmente el lavado anterior para pasar al nuevo.
- Transferir el papel filtro a un crisol previamente tarado y calcinar tapado a una temperatura de 1050 ± 50 °C por espacio de una hora.
- Enfriar en un desecador y pesar.

Cálculos:

$$\% SiO_2 = \frac{(PF - PC) \times 100}{PM}$$

PF = Peso del crisol con el residuo.

PC = Peso del crisol tarado.

PM = Peso muestra.

3.2.3. DETERMINACIÓN DE ÓXIDO DE HIERRO.

- Mezclar 1 g de muestra con 10 mL de agua en un vaso de 100 mL.
- Añadir 1 mL de ácido nítrico concentrado y calentar a ebullición.
- Agregar agua caliente hasta completar aproximadamente 50 mL y con agitación agregar amoníaco concentrado hasta la formación del precipitado.
- Hervir la solución por 1 minuto y dejar en reposo.
- Decantar el líquido sobrenadante a través de un papel filtro de porosidad media.
- Lavar el precipitado con solución caliente de nitrato de amonio por 5 ó 6 veces.
- Transferir todo el precipitado al filtro y lavar una vez más con solución de nitrato de amonio.
- Colocar el papel filtro y su contenido en un crisol previamente tarado y calcinar a 900 ± 50 °C por 1 hora.
- Enfriar el crisol en un desecador y pesar.

Cálculos:

$$\frac{\text{moles Fe}}{2} = \text{moles de Fe}_2\text{O}_3$$

$$g \text{ Fe} = g \text{ Fe}_2\text{O}_3 \frac{2 (P_{\text{at}})\text{Fe}}{(P_{\text{mol}})\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

$$g \text{ Fe} = g \text{ de Fe}_2\text{O}_3 \times \text{factor gravimétrico}$$

3.2.4. DETERMINACIÓN DE ÓXIDO DE CALCIO.

- Mezclar 0,5 g de muestra con 0,5 g de cloruro de amonio en un vaso de 50 mL.
- Añadir 5 mL de ácido clorhídrico concentrado y cubrir el vaso con un vidrio reloj.

- Añadir 1 ó 2 gotas de ácido nítrico concentrado y agitar cuidadosamente.
- Colocar la mezcla en un baño maría por 30 minutos. Disgregar cualquier grumo.
- Filtrar la mezcla con un papel filtro de textura media.
- Enjuagar el vaso con ácido clorhídrico 1:99 caliente y luego con 10 ó 12 porciones de agua caliente.
- Separar el filtrado y las aguas de lavado.
- Añadir 10 a 15 mL de ácido clorhídrico concentrado al filtrado.
- Añadir gotas de indicador rojo de metilo y calentar hasta ebullición.
- Añadir lentamente hidróxido de amonio 1:1 hasta viraje de color a amarillo.
- Hervir la solución por 50 ó 60 segundos.
- Dejar en reposo el precipitado formado por 5 minutos y filtrar usando papel filtro de textura media.
- Lavar con solución de nitrato de amonio caliente dos veces.
- Colocar a un lado el filtrado y transferir el precipitado y el papel filtro al mismo vaso donde se formó el primer precipitado.
- Disolver el precipitado con ácido clorhídrico 1:2 caliente.
- Macerar la solución y diluir a 100 mL. Reprecipitar los hidróxidos.
- Filtrar la solución y lavar con 10 mL de nitrato de amonio caliente.
- Combinar el filtrado y productos de lavado con el filtrado obtenido anteriormente.
- Acidificar los filtrados combinados y evaporar hasta volumen de 200 mL.
- Añadir 5 mL de ácido clorhídrico concentrado y unas gotas de indicador rojo de metilo y 30 mL de solución de oxalato de amonio caliente.
- Calentar la solución a 80 °C y añadir hidróxido de amonio gota a gota hasta viraje.

- Dejar en reposo la solución por una hora. Filtrar usando papel filtro retentivo y lavar con solución fría de oxalato de amonio.
- Separar y guardar el filtrado y productos de lavado.
- Transferir el precipitado y el papel filtro al vaso de precipitación inicial.
- Disolver el oxalato en 50 mL de ácido clorhídrico caliente 1:4 y macerar el papel filtro.
- Diluir a 200 mL y añadir gotas de indicador rojo de metilo y 20 mL de oxalato de amonio.
- Calentar la solución hasta ebullición y precipitar nuevamente el oxalato de calcio neutralizando la solución con hidróxido de amonio.
- Dejar en reposo la solución por 1 a 2 horas. Filtrar y lavar como se indicó anteriormente.
- El filtrado obtenido reservarlo para la determinación de óxido de magnesio.
- Secar el precipitado en un crisol tarado previamente.
- Calcinar a 1050 ± 50 C. Enfriar en un desecador y pesar como óxido de calcio.

Cálculos:

$$\% \text{CaO} = m \times 200$$

m = masa en gramos de residuo.

200 = 100 dividido para la masa de muestra usada, 0,5 g.

3.2.5. DETERMINACIÓN DE ÓXIDO DE MAGNESIO.

- Acidificar con ácido clorhídrico el filtrado obtenido en la determinación de CaO.
- Evaporar por ebullición hasta 250 mL.

- Enfriar la solución a temperatura ambiente y añadir 10 mL de fosfato dibásico de amonio y 30 mL de hidróxido de amonio.
- Agitar vigorosamente la solución durante la adición de hidróxido de amonio y luego por 10 a 15 minutos más.
- Dejar en reposo la solución por 8 horas en ambiente frío y filtrar.
- Lavar el residuo con hidróxido de amonio 1:20 por 5 ó 6 veces.
- Calcinar en un crisol tarado previamente a 1050 ± 50 °C por 30 a 45 minutos.
- Pesar como pirofosfato de magnesio.

Cálculos:

$$\% \text{MgO} = W \times 72,4$$

W = gramos de pirofosfato de magnesio.

72,4 = factor gravimétrico (0,362) dividido para la masa de la muestra usada 0,5 g y multiplicado por 100.

3.2.6. DETERMINACIÓN DE ÓXIDO DE SODIO Y POTASIO.

- Seguir el procedimiento detallado en el punto 3.3.1.

Cálculos:

- Aplicar la fórmula detallada en el punto 3.3.2.

3.3.DETERMINACIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA.

Es importante mencionar que se determinaron parámetros tales como: 1) exactitud; 2) linealidad, relacionada con el procedimiento analítico al obtener resultados de prueba que sean directamente proporcionales a la concentración del analito en la muestra; 3) robustez, es una medida de la capacidad del procedimiento analítico de permanecer inafectado por pequeñas pero deliberadas variaciones en los parámetros del método e indica la fiabilidad del método espectrofotométrico en condiciones de uso normales; 4) sensibilidad.

3.3.1. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA.

- Pesar 1 g de muestra en un vaso de precipitación de 150 mL.
- Añadir 20 mL de agua desionizada y agitar fuertemente.
- Agregar 5 mL de ácido clorhídrico concentrado.
- Diluir inmediatamente a 50 mL de agua.
- Romper los terrones de cemento no dispersados con una varilla de agitación.
- Colocar las soluciones en una placa de calentamiento durante 15 minutos. Enfriar y filtrar en un papel filtro de porosidad media.
- Lavar el papel tres veces con agua caliente y completar el volumen en un balón de aforo de 100 mL.
- Realizar las diluciones necesarias y leer en el equipo de absorción atómica.

Cálculos:

$$C = \frac{r \times df \times 100}{m}$$

C = concentración.

r = respuesta del equipo.

df = factor de dilución.

m = peso de la muestra.

3.3.2. CURVAS DE CALIBRACIÓN.

La curva de calibración para los diferentes metales se realiza a partir de las soluciones estándar de 1000 µg/mL Inorganic Ventures, aplicando la siguiente fórmula:

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (2.1)$$

En la Tabla 2.1., se muestran las concentraciones de los estándares para la curva de calibración de hierro.

Tabla 2.1. Concentración de los estándares para la curva de calibración de hierro.

Solución	C₁ (mg/L)	V₁ (mL)	C₂ (mg/L)	V₂ (mL)
Estándar	1001	25	250	100
1	250	0,05	0,125	100
2	250	0,10	0,250	100
3	250	0,20	0,500	100
4	250	0,40	1,000	100
5	250	0,60	1,500	100

En la Tabla 2.2., se muestran las concentraciones de los estándares para la curva de calibración de calcio.

Tabla 2.2. Concentración de los estándares para la curva de calibración de calcio.

Solución	C₁ (mg/L)	V₁ (mL)	C₂ (mg/L)	V₂ (mL)
Estándar	1000	25	250	100
1	250	0,10	0,250	100
2	250	0,20	0,500	100
3	250	0,30	0,750	100
4	250	0,40	1,000	100
5	250	0,50	1,250	100

En la Tabla 2.3., se muestran las concentraciones de los estándares para la curva de calibración de magnesio.

Tabla 2.3. Concentración de los estándares para la curva de calibración de magnesio.

Solución	C₁ (mg/L)	V₁ (mL)	C₂ (mg/L)	V₂ (mL)
Estándar	1000	5	50	100
1	50	0,5	0,25	100
2	50	1,0	0,50	100
3	50	1,5	0,75	100
4	50	2,0	1,00	100
5	50	2,5	1,25	100

En la Tabla 2.4., se muestran las concentraciones de los estándares para la curva de calibración de sodio.

Tabla 2.4. Concentración de los estándares para la curva de calibración de sodio.

Solución	C₁ (mg/L)	V₁ (mL)	C₂ (mg/L)	V₂ (mL)
Estándar	1004	5	50	100
1	50	0,10	0,050	100
2	50	0,20	0,100	100
3	50	0,25	0,125	100
4	50	0,50	0,250	100
5	50	1,00	0,500	100

En la Tabla 2.5., se muestran las concentraciones de los estándares para la curva de calibración de potasio.

Tabla 2.5. Concentración de los estándares para la curva de calibración de potasio.

Solución	C₁ (mg/L)	V₁ (mL)	C₂ (mg/L)	V₂ (mL)
Estándar	1004	10	100	100
1	100	0,125	0,125	100
2	100	0,250	0,250	100
3	100	0,500	0,500	100
4	100	0,750	0,750	100
5	100	1,000	1,000	100
6	100	1,125	1,125	100

Nota: para la preparación de las muestras y estándares de sodio y potasio se utilizó cloruro de cesio y para las muestras y estándares de calcio y magnesio se utilizó cloruro de lantano con el fin de eliminar interferencias causadas por la degradación de los metales.

- Una vez que se realizan las curvas de calibración se procede con las lecturas de las muestras; estas se realizan en condiciones de repetibilidad, es decir, se realiza el ensayo por triplicado por el mismo analista.
- El software del equipo provee la concentración en mg/L. Por esta razón es importante considerar el factor de dilución para expresar el resultado final.

3.3.3. CONDICIONES INSTRUMENTALES DEL EQUIPO DE ABSORCIÓN ATÓMICA.

En la Tabla 2.6., se muestran las condiciones instrumentales que se utilizaron.

Tabla 2.6. Condiciones instrumentales del equipo de absorción atómica.

Parámetros / Metales	Hierro	Calcio	Magnesio	Sodio	Potasio
Longitud de onda λ (nm)	248,33	422,67	285,21	589,00	766,49
Energía de la lámpara	75	77	72	75	74
Comburente / Combustible	Aire / Acetileno	Aire / Acetileno	Aire / Acetileno	Aire / Acetileno	Aire / Acetileno

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La determinación espectrofotométrica de Hierro, Calcio, Magnesio, Sodio y Potasio, se realizó empleando las siguientes curvas de calibración:

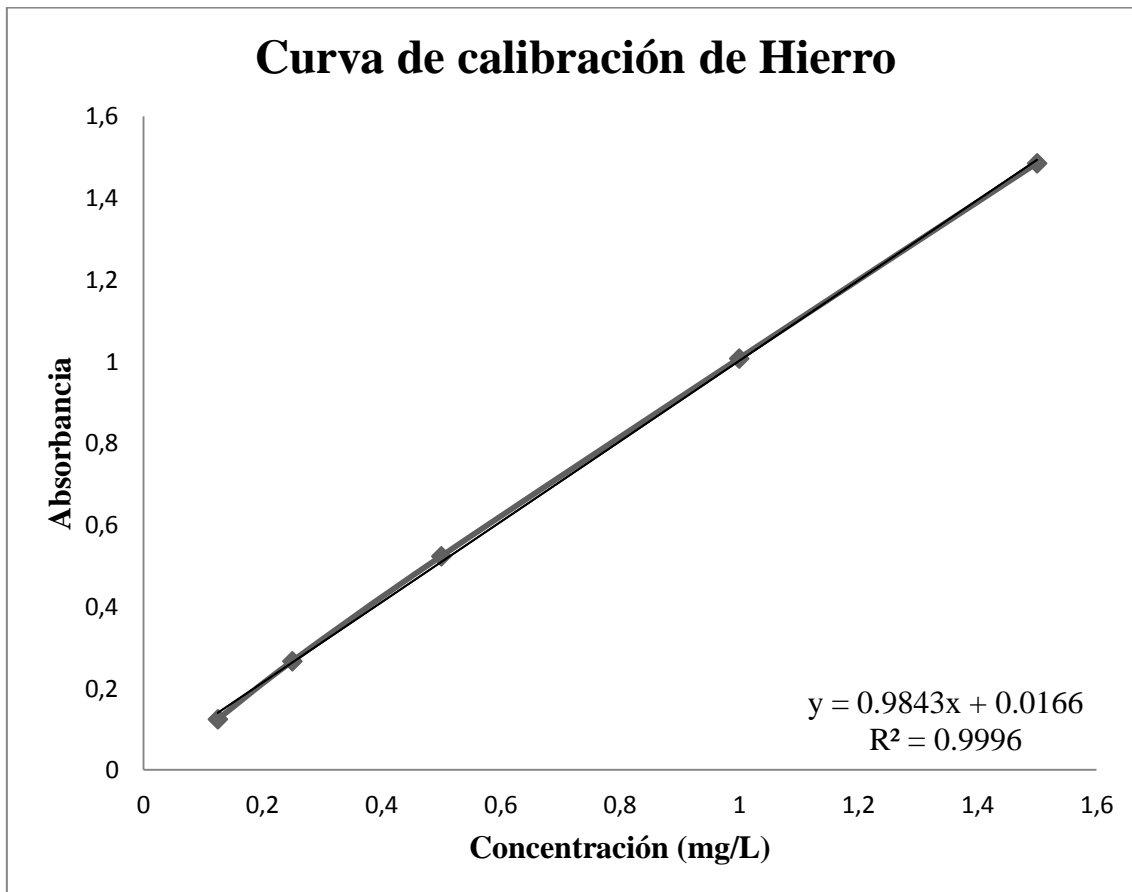


Figura 3.1. Curva de calibración de hierro.

Tabla 3.1. Curva de Calibración de hierro.

Curva de calibración para Fe	
Estándar (mg/L)	Absorbancia
0,125	0,124
0,250	0,266
0,500	0,523
1,000	1,007
1,500	1,485

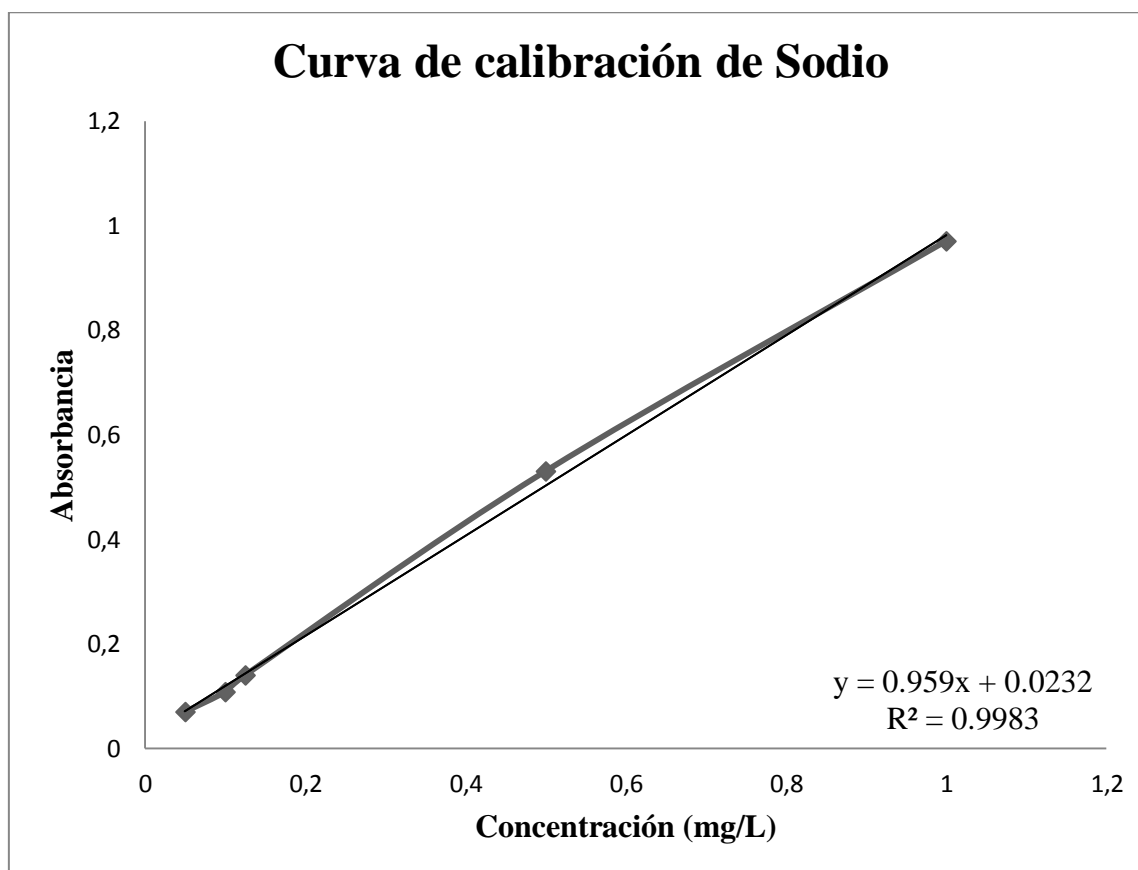


Figura 3.2. Curva de calibración de sodio.

Tabla 3.2. Curva de Calibración de sodio.

Curva de calibración para Na	
Estándar (mg/L)	Absorbancia
0,050	0,070
0,100	0,108
0,125	0,140
0,500	0,530
1,000	0,970

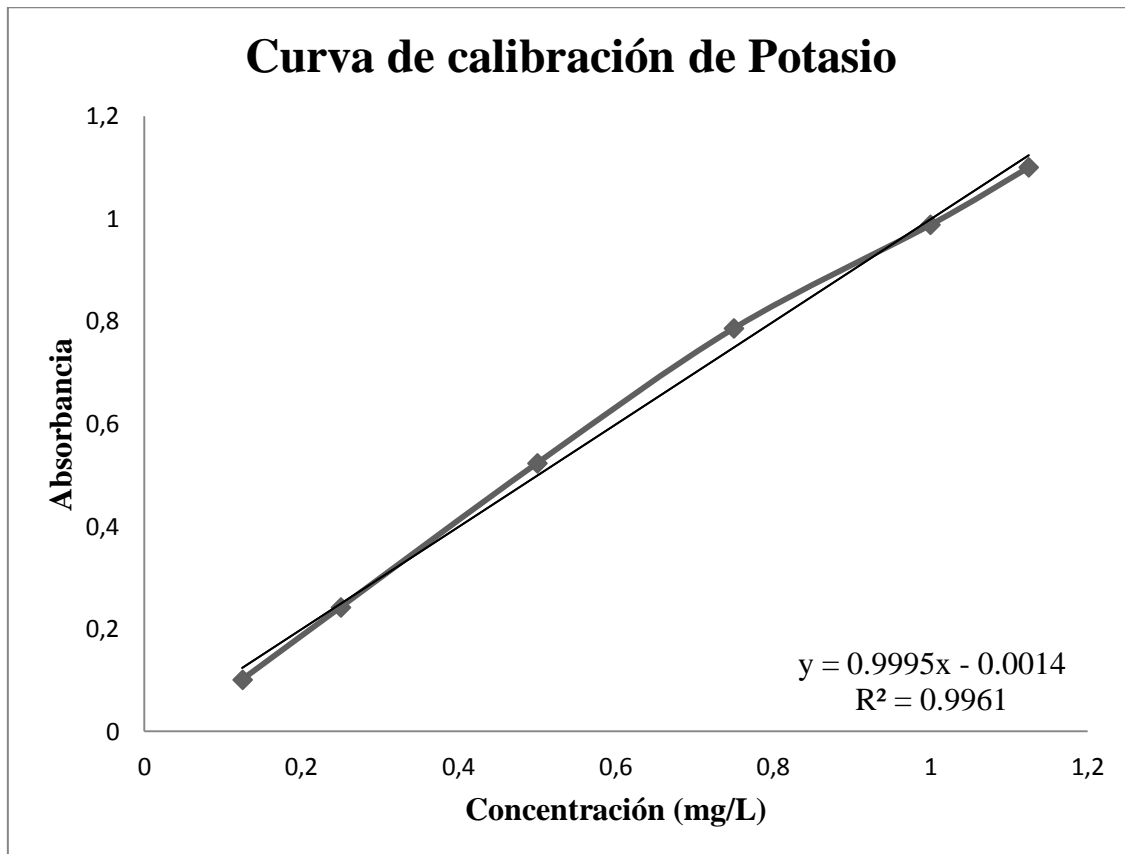


Figura 3.3. Curva de calibración de potasio.

Tabla 3.3. Curva de Calibración de potasio.

Curva de calibración para K	
Estándar (mg/L)	Absorbancia
0,125	0,118
0,250	0,270
0,500	0,523
0,750	0,786
1,000	0,988
1,125	1,100

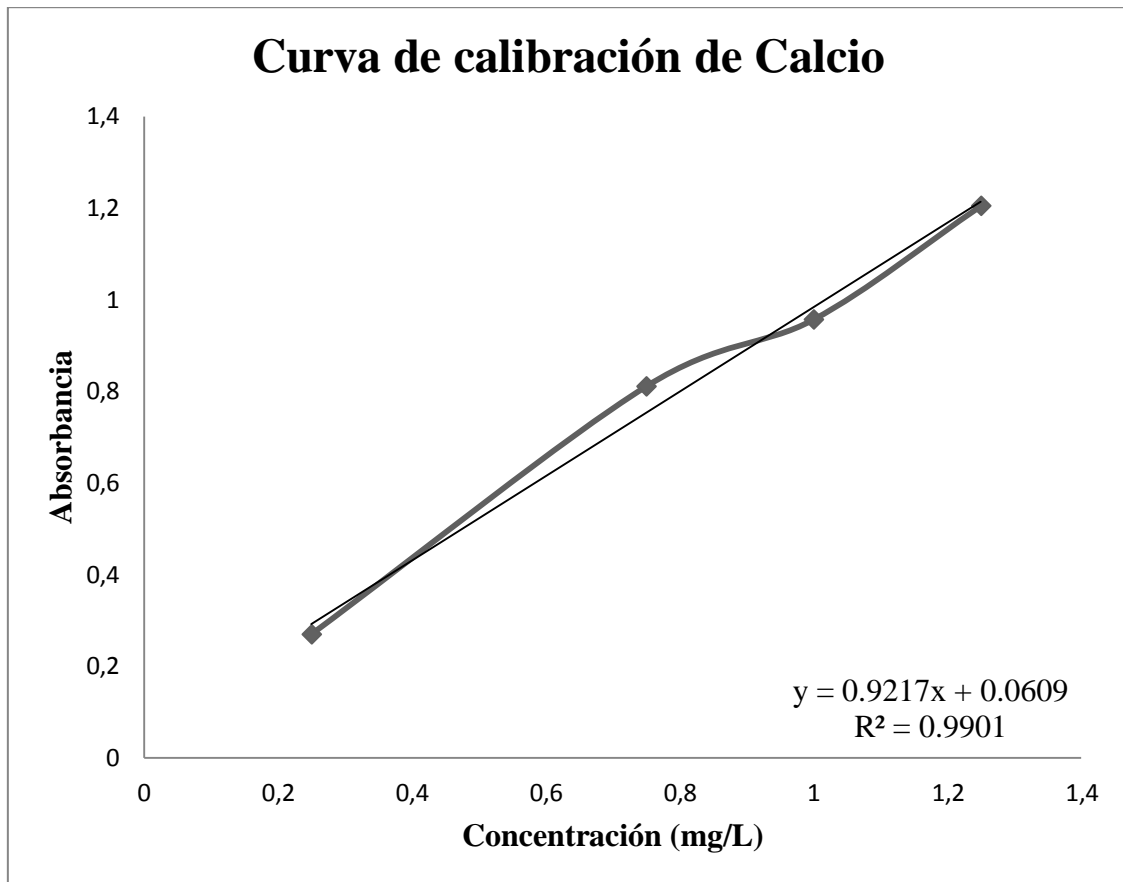


Figura 3.4. Curva de calibración de calcio.

Tabla 3.4. Curva de Calibración de calcio.

Curva de calibración para Ca	
Estándar (mg/L)	Absorbancia
0,250	0,269
0,750	0,810
1,000	0,956
1,250	1,204

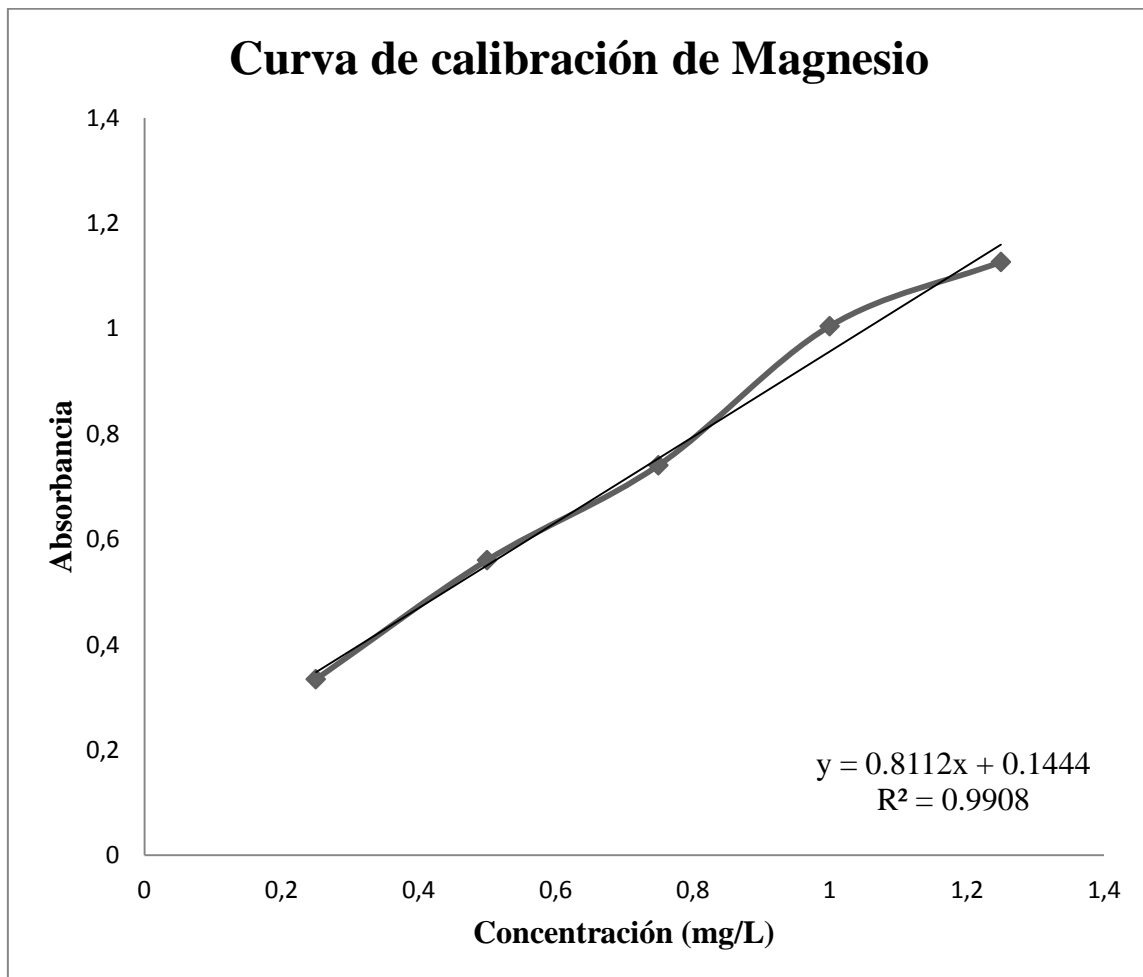


Figura 3.5. Curva de calibración de magnesio.

Tabla 3.5. Curva de Calibración de magnesio.

Curva de calibración para Mg	
Estándar (mg/L)	Absorbancia
0,250	0,334
0,500	0,560
0,750	0,740
1,000	1,004
1,250	1,126

Las curvas de calibración fueron construidas utilizando diferentes concentraciones para cada analito, debido a que la cantidad del mismo varía según la composición del cemento. Las curvas de calibración para los distintos metales, tienen un coeficiente de correlación aproximado de $(R^2) = 0,990$; con lo que se corrobora que se está trabajando en óptimas condiciones y un rango lineal aceptable, así como también la estabilidad del equipo.

Con las curvas de calibración se determinaron las concentraciones de Hierro, Calcio, Magnesio, Sodio y Potasio; la determinación espectrofotométrica se realiza empleando la “Guía de Métodos Analíticos para Espectroscopia de Absorción Atómica”, en la cual se detalla la preparación del álcali, el mismo que servirá para análisis por absorción atómica. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.6. Resultados del análisis espectrofotométrico para cemento Portland

Cemento Holcim				
Análisis	H1 (g)	H2 (g)	H3 (g)	\bar{x} (g)
PPC	4,00	4,07	4,35	4,14
SiO₂	47,87	48,01	47,95	47,94
Fe₂O₃	1,54	1,51	1,50	1,52
CaO	38,12	38,42	38,27	38,27
MgO	0,56	0,54	0,51	0,54
K₂O	0,57	0,57	0,58	0,57
Na₂O	0,42	0,42	0,45	0,43
Sumatoria				93,41
Cemento Lafarge				
Análisis	L1 (g)	L2 (g)	L3 (g)	\bar{x} (g)
PPC	1,65	1,65	1,66	1,65
SiO₂	39,87	39,59	40,05	39,84
Fe₂O₃	3,49	3,13	3,34	3,32
CaO	44,31	44,53	44,28	44,37
MgO	1,09	1,14	1,12	1,11
K₂O	0,52	0,52	0,54	0,53
Na₂O	0,40	0,44	0,38	0,41
Sumatoria				91,23
Cemento Chimborazo				
Análisis	C1 (g)	C2 (g)	C3 (g)	\bar{x} (g)
PPC	4,15	4,30	4,20	4,22
SiO₂	36,87	36,90	36,71	36,83
Fe₂O₃	1,84	1,88	1,84	1,85
CaO	45,71	47,27	45,10	46,03
MgO	1,72	1,86	1,91	1,83
K₂O	0,54	0,51	0,49	0,51
Na₂O	0,41	0,42	0,39	0,41
Sumatoria				91,68

La determinación gravimétrica de Hierro, Calcio, Magnesio, PPC y SiO₂ se realiza empleando la Norma INEN NTE 160:2009 segunda revisión y la Norma ASTM C150/C150M (American Society for Testing and Materials), obteniendo los resultados que se muestran en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7. Resultados del análisis gravimétrico para cemento Portland

Cemento Holcim				
Análisis	H1 (g)	H2 (g)	H3 (g)	\bar{x} (g)
PPC	4,00	4,07	4,35	4,14
SiO₂	47,87	48,01	47,95	47,94
Fe₂O₃	1,82	1,86	1,85	1,84
CaO	39,02	39,06	39,18	39,09
MgO	0,45	0,49	0,49	0,48
K₂O	-	-	-	-
Na₂O	-	-	-	-
Sumatoria				93,49

Cemento Lafarge				
Análisis	L1 (g)	L2 (g)	L3 (g)	\bar{x} (g)
PPC	1,65	1,65	1,66	1,65
SiO₂	39,87	39,59	40,05	39,84
Fe₂O₃	4,20	4,70	4,30	4,40
CaO	46,63	46,71	46,72	46,72
MgO	1,34	1,29	1,31	1,31
K₂O	-	-	-	-
Na₂O	-	-	-	-
Sumatoria				93,92

Cemento Chimborazo				
Análisis	C1 (g)	C2 (g)	C3 (g)	\bar{x} (g)
PPC	4,15	4,30	4,20	4,22
SiO₂	36,87	36,90	36,71	36,83
Fe₂O₃	2,84	2,80	2,83	2,82
CaO	49,46	49,04	48,50	49,0
MgO	1,84	1,99	1,58	1,80
K₂O	-	-	-	-
Na₂O	-	-	-	-
Sumatoria				94,67

Es importante mencionar que en la Norma INEN NTE 160:2009 segunda revisión y la Norma ASTM C150/C150M se realiza análisis de sodio y potasio por absorción atómica, **por lo que no fue necesario su análisis gravimétrico.**

Se aplicó una prueba t-student entre la concentración de los óxidos analizados por gravimetría y la concentración de los analitos metálicos por espectrofotometría, cuyos resultados se muestran en la Tabla 3.8. Para cada parámetro, se tomó el promedio de cada marca (3 datos).

Nota: el valor crítico de t encontrado en la Tabla de Student con 2 grados de libertad es 2,9200. La hipótesis nula es que existan diferencias significativas entre las medias de los dos métodos para los distintos analitos de las diferentes marcas (ver Anexo 9).

Los resultados de la prueba t-student son los siguientes:

Tabla 3.8. Resultados obtenidos de la prueba t-student en el análisis de cemento portland.

Análisis	Marca	t calculada	Criterio
Fe₂O₃	Holcim	0,0025	Ho rechazada
	Lafarge	0,0258	Ho rechazada
	Chimborazo	0,0003	Ho rechazada
CaO	Holcim	0,0058	Ho rechazada
	Lafarge	0,0005	Ho rechazada
	Chimborazo	0,0198	Ho rechazada
MgO	Holcim	0,0757	Ho rechazada
	Lafarge	0,0106	Ho rechazada
	Chimborazo	0,4383	Ho rechazada

En la Tabla 3.8., se puede observar que para el Óxido de Hierro, Calcio y Magnesio, no existen diferencias significativas, es decir que la hipótesis nula es rechazada, haciendo válida la implementación del método por absorción atómica con llama como una alternativa fiable para el análisis de cemento portland. Cabe mencionar que la prueba t-student no se realizó para los Óxidos de Sodio y Potasio ya que no existen datos comparables por gravimetría.

En la Tabla 3.7., se pueden observar los valores obtenidos en el análisis gravimétrico, tanto para Sílice como para Pérdida por Calcinación, los cuales fueron añadidos a la Tabla 3.6., del análisis por absorción atómica, únicamente para verificar la sumatoria final de la composición del cemento Portland.

CAPÍTULO IV

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

1. CONCLUSIONES.

- Una vez realizada la prueba estadística t-student, el método espectrofotométrico no presenta diferencias significativas con el método gravimétrico, pudiéndose reemplazar el análisis de cemento a una técnica más eficiente como la absorción atómica.
- El método gravimétrico necesariamente se lo debe realizar en un orden determinado por lo cual el tiempo de análisis y consumo de reactivos es difícil de disminuir, mientras que con la absorción atómica, se pueden hacer análisis de los distintos analitos de acuerdo a las necesidades requeridas.
- El equipamiento en Absorción atómica requiere una inversión más elevada; aproximadamente 60.000 dólares, que se justifica cuando se trata de análisis rutinarios, comparados con la gravimetría que no necesita equipamientos costosos pero su limitante es que no se puede hacer análisis frecuentes ya que el tiempo mínimo para analizar una muestra de cemento es de 5 días.
- El uso de reactivos para absorción atómica es mínimo, mientras que para gravimetría el consumo de sustancias es muy elevado, generando vapores tóxicos y residuos excesivos.
- Dependiendo de la materia prima que se utilice para la fabricación del clinker, podemos observar variaciones significativas en la cantidad de sílice en los análisis gravimétricos.

Estas diferencias se deben a las nuevas tendencias de fabricación que pretenden abaratar costos y mejorar la elasticidad y plasticidad del cemento terminado y listo para su uso.

- Los analitos metálicos analizados presentan valores muy cercanos entre sí aplicando los dos métodos. Sin embargo las variaciones se justifican debido a que el método gravimétrico al ser menos sensible, presenta más errores sistemáticos por lo que podrían haber pérdidas o formación de otros compuestos, producto de una digestión o calcinación mal realizada, lo que no ocurre con la espectrofotometría que tiene una sola digestión y la muestra es menos manipulada dando valores finales mucho más confiables.

2. RECOMENDACIONES.

- Se recomienda validar los métodos espectrofotométricos de absorción atómica con llama para el análisis de cemento portland en los óxidos de hierro, calcio y magnesio con el fin de reemplazar la técnica gravimétrica.
- Mejorar el sistema de digestión de muestras, mediante el uso de un horno de microondas que facilite la degradación del material y disminuya la manipulación de la muestra, para evitar errores sistemáticos en la siguiente etapa de análisis por absorción atómica.
- Utilizar óxido nitroso-acetileno el cual eleva la temperatura de la flama hasta 2900 °C y que sirve para la determinación de elementos que forman óxidos refractarios, así como también para eliminar interferencias que pueden estar presentes en flamas de baja temperatura, con el fin de implementar el análisis de Aluminio en el cemento portland y ampliar aún más la investigación.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Gobierno Nacional de la República del Ecuador. (5 de Agosto de 2013). *Empresa Pública Cementera*. Recuperado el 18 de Enero de 2015, de Empresa Pública Cementera: http://www.epce.gob.ec/web/index.php?option=com_content&view=article&id=69&Itemid=127.
- [2] Revista Líderes. (16 de Marzo de 2014). *Grupo El Comercio*. Recuperado el 19 de Enero de 2015, de Grupo El Comercio: http://www.revistalideres.ec/informe-semanal/ecuador-crece-consumo-cemento-empresas-cifras-ventas_0_1120087996.html.
- [3] Instituto Ecuatoriano de Normalización, Norma INEN NTE 160:2009 (Segunda revisión): Cemento hidráulico. Métodos de ensayo para el análisis químico, <https://law.resource.org/pub/ec/ibr/ec.nte.0160.2009.pdf>, 25 de abril de 2015.
- [4] American Society for Testing Materials, Norma ASTM C150/C150M:2001: Standard Specification for Portland Cement, <http://www.astm.org/Standards/C150C150M-SP.htm>, 25 de abril de 2015.
- [5] Taylor, H. (1997). *Cement Chemistry*, Thomas Telford Services Ltd, segunda edición, London, pp. 1

[6] Vega, A. D. (9 de Marzo de 2006). *Arquitectura Virtual*. Recuperado el 20 de Enero de 2015, de Antecedentes Históricos del Cemento:

<https://composicionarqdatos.files.wordpress.com/2008/09/cemento-1-antecedentes.ppt+&cd=4&hl=es-419&ct=clnk&gl=ec>.

[7] Gomá, F. (1979). *El cemento portland y otros aglomerantes*, Editores Técnicos Asociados, S.A., Barcelona, pp. 14.

[8] Holcim. (2012). *Reporte desarrollo ostensible*. Recuperado el 25 de Abril de 2015, http://www.holcim.com.ec/fileadmin/templates/EC/doc/Archivos_varios/Reporte_Desarrollo_Sostenible_2012_-_Holcim_Ecuador.pdf.

[9] Constructor Civil. (Junio de 2013). *Tips para la Construcción de Edificaciones, Casas Materiales y Equipos de Construcción*. Recuperado el 21 de Enero de 2015, de Estructuras de Cemento: www.elconstructorcivil.com/2011/01/uso-de-los-diferentes-cementos-portland-html.

[10] Jarrón, X. (1978). *Estructura del Cemento Portland*, Disertación de Ingeniería Civil, Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Ecuador, pp. 6-11.

[11] Cassinello, F. (1996). *Construcción: Hormigonería*, Editorial Rueda, Madrid, pp. 101-102.

[12] García, M. Sánchez, M. Frías, M. Mújika, R. (2007). *Comportamiento científico-técnico de los cementos Portland elaborados con catalizadores FCC*, Monografías: Consejo Superior

de Investigaciones Científicas, Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, Madrid, pp. 17-20.

[13] Valderrama, J. O. (2000). *Centro de Información Tecnológica*. Vol 6. La Serena: Editorial del Norte, pp. 132,133.

[14] EcuRed. (27 de Octubre de 2011). *Conocimiento con todos y para todos*. Recuperado el 28 de Enero de 2015, de Química: http://www.ecured.cu/index.php/%C3%93xido_de_hierro.

[15] Sánchez De Guzmán, D. (2001). *Tecnología del Concreto y del Mortero*. Santafé de Bogota: Bhandar Editores Ltda.

[16] ACI 201.2R-01. (2001). *Guía para la durabilidad del Hormigón*. Michigan: American Concrete Institute. pp. 5, 309.

[17] Buscarons, F. (1986). *Análisis Inorgánico Cualitativo Sistemático*, Editorial Reverté, Barcelona, pp. 85.

[18] Donzález, M. (30 de Julio de 2010). *La Guía Química*. Recuperado el 2 de Febrero de 2015, de La Guía Química: <http://quimica.laguia2000.com/conceptos-basicos/trioxido-de-azufre>.

[19] Harmsen, T. (2005). *Diseño de Estructuras de Concreto Armado*, Fondo Editorial, Perú, pp. 11.

- [20] Gómez, M. (1987). *Composición química del Cemento y su influencia en el Hormigón*, Disertación de Ingeniería Civil, Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Ecuador, pp. 24.
- [21] Cabrera, N. (2007). *Fundamentos de Química Analítica básica. Análisis cuantitativo*, Editorial Universidad de Caldas, Colombia, pp. 119.
- [22] Laitinen, H. (1982). *Análisis Químico*, Editorial Reverté, Barcelona, pp. 190-192.
- [23] Razmilic, B. (2006). *Espectrometría de Absorción Atómica*, <http://www.fao.org/docrep/field/003/ab482s/ab482s04.htm>, 23 de Enero de 2014.
- [24] Skoog, Douglas A. (2001). *Principios de Análisis Instrumental*, 5ª edición, Cengage Learning Editores, México, pp. 141-143
- [25] The Perkin-Elmer Corporation. (1996). *Analytical Methods for Atomic Absorption Spectroscopy*, Estados Unidos.
- [26] The Perkin-Elmer Corporation. (1993). *Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry*, 2ª edición, Estados Unidos.
- [27] Lodge, J. (1988). Methods of Air Sampling and Analysis, 3ª edición, Lewis Publishers, Florida, pp. 83-88.
- [28] Willard H, Merritt L., Dean J. y Settle F. (1990). *Métodos Instrumentales de Análisis*, 1ª edición, Continental S.A., México.

[29] ASECAL, (2010). *Validación de Métodos Analíticos*, Quito, Ecuador.

[30] Moncada, J. (2005). *Estadísticas para ciencias del movimiento*, Editorial de la Universidad de Costa Rica, San José, Costa Rica.

[31] Labahnl. Kohlhaas. (1985). *Prontuario del Cemento*. 6ta edición, Editores técnicos asociados, S.A., Barcelona, España.

ANEXOS

Anexo 1. Fotografías de los equipos utilizados

1. BALANZA ANALÍTICA



Balanza analítica Mettler Toledo ML204.

2. MUFLA



Mufla SNOL

3. EQUIPO DE ABSORCIÓN ATÓMICA



Espectrofotómetro de absorción atómica, Perkin Elmer, AAnalyst 400.

Anexo 2. Norma INEN 160:2009 Segunda Revisión.



INSTITUTO ECUATORIANO DE NORMALIZACIÓN

Quito - Ecuador

NORMA TÉCNICA ECUATORIANA

NTE INEN 160:2009
Segunda revisión

CEMENTO HIDRÁULICO. MÉTODOS DE ENSAYO PARA EL ANÁLISIS QUÍMICO.

Primera Edición

STANDARD TEST METHODS FOR CHEMICAL ANALYSIS OF HYDRAULIC CEMENT.

First Edition

DESCRIPTORES: Materiales de construcción y edificación, cemento, ensayos, análisis químico.
CO: 02.02-003
CDU: 666.94-5-43
CIU: 0002
ICS: 91.100.10

4.11.2.4 Procedimiento:

- a) Colocar 15 cm³ de la solución amoniacal de sulfato de zinc (ZnSO₄) o de cloruro de cadmio (CdCl₂) (ver nota 51) y 285 cm³ de agua en un vaso de precipitación. Poner 5 g de la muestra (ver nota 52) y 10 cm³ de agua en el matraz de ebullición y agitarlo moderadamente para humedecer y dispersar el cemento completamente. Este paso y la adición de cloruro estañoso (SnCl₂) debe llevarse a cabo rápidamente para evitar el fraguado del cemento. Conectar el matraz con el embudo y el bulbo. Añadir 25 cm³ de solución de SnCl₂ a través del embudo y agitar el matraz. Añadir 100 cm³ de HCl (1+3) de igual manera y agitar nuevamente el matraz. Durante estas agitaciones mantener el embudo cerrado y el tubo de desprendimiento dentro de la solución amoniacal de ZnSO₄ o CdCl₂. Unir el embudo con la fuente de aire comprimido, abrir el embudo, iniciar con un flujo lento de aire y calentar lentamente el matraz con su contenido hasta la ebullición. Mantener la ebullición moderada por 5 a 6 minutos. Cortar la fuente de calor y continuar el paso de aire por 3 o 4 minutos. Desconectar el tubo de desprendimiento y dejarlo dentro de la solución para usarlo como agitador. Enfriar la solución a temperatura ambiente (ver nota 53), añadir 2 cm³ de la solución de almidón y 40 cm³ de HCl (1+1) y titular inmediatamente con solución 0,03 N de KIO₃ hasta obtener un color azul permanente (ver nota 54).
- b) Realizar la determinación de un blanco, siguiendo el mismo procedimiento y usando las mismas cantidades de reactivos. Registrar la cantidad de solución de KIO₃ consumida para obtener el punto final descrito en el numeral 4.11.2.4, literal a.

4.11.2.5 Cálculos. Calcular el porcentaje de azufre como sulfuro (ver 4.11.2.1) de la siguiente manera:

$$\% \text{ Sulfuro} = E \times (V - B) \times 20 \quad (8)$$

Donde:

E = Sulfuro equivalente de la solución de KIO₃, g /cm³,

V = volumen de solución de KIO₃ consumidos por la muestra, cm³

B = volumen de solución de KIO₃ consumidos por el blanco, cm³

20 = 100 / masa de muestra usado (5 g).

Reportar los resultados redondeados de acuerdo a lo indicado en la tabla 3.

4.12 Pérdida por calcinación**4.12.1 Cemento portland:**

4.12.1.1 Resumen del método de ensayo. En este método de ensayo el cemento es calcinado en un horno mufla a temperatura controlada. Se asume que la pérdida representa la humedad total y el CO₂ en el cemento. Este procedimiento no es aplicable para la determinación de la pérdida por calcinación de cemento portland de escoria de alto horno y cemento de escoria, el método a utilizar para estos cementos se describe en los numerales 4.12.2.1 a 4.12.2.3

4.12.1.2 Procedimiento. Pesar 1 g de muestra en un crisol de platino previamente tarado. Tapar y calcinar el crisol con su contenido hasta masa constante en un horno mufla a una temperatura de 950 °C ± 50 °C. Dejar un período de calentamiento inicial de mínimo de 15 minutos y al menos 5 minutos para todos los siguientes períodos.

NOTA 51. En general, es preferible usar la solución de ZnSO₄ a la de CdCl₂ porque la de sulfato es más soluble en NH₄OH. La solución de CdCl₂ se puede usar cuando exista duda ante la presencia de trazas de azufre como sulfuro, ya que el color amarillo del sulfuro de cadmio (CdS) facilita la detección de estas trazas.

NOTA 52. Si el contenido de sulfuro es mayor a 0,20 o 0,25%, usar una cantidad de muestra menor, de modo que en la titulación con solución de KIO₃ el consumo no se excederá de 25 cm³.

NOTA 53. El enfriamiento es importante ya que el punto final no es claramente identificable en una solución un poco caliente.

NOTA 54. Si el contenido de azufre es apreciable pero es desconocido con anterioridad, el resultado puede ser bajo debido a la pérdida de H₂S durante una titulación lenta. En tal caso se debe repetir la determinación, llevando a cabo una titulación más rápida.

(Continúa)

4.1.3 Procedimiento:

4.1.3.1 Añadir 25 cm³ de agua fría a 1 g de muestra (ver nota 12). Dispersar el cemento en el agua y mientras agita la muestra, rápidamente añadir 5 cm³ de HCl. Si fuera necesario, calentar ligeramente, y disgregar el material con la punta plana de una varilla de vidrio por pocos minutos hasta que la descomposición completa del cemento sea evidente (ver nota 13). Diluir la solución a 50 cm³ con agua caliente (casi hirviendo) y calentar rápidamente la mezcla tapada hasta cerca el punto de ebullición sobre un plato de calentamiento de alta temperatura. Luego digerir la mezcla por 15 minutos a una temperatura cercana a la ebullición (ver nota 14). Filtrar la solución a través de papel filtro de textura media recogiendo el filtrado en un vaso de precipitación de 400 cm³, lavar completamente el vaso, el papel y el filtrado con agua caliente y guardar el filtrado para la determinación de trióxido de azufre si se desea (ver nota 15). Transferir el papel filtro y el contenido al vaso original, añadir 100 cm³ de solución caliente (cerca de ebullición) de NaOH (10 g/litro) y digerir por 15 minutos a una temperatura ligeramente inferior a la ebullición. Durante la digestión, agitar ocasionalmente la mezcla y macerar el papel filtro. Acidificar la solución con HCl usando como indicador rojo de metilo y añadir de 4 a 5 gotas de HCl en exceso. Filtrar a través de papel filtro de textura media y lavar el residuo al menos 14 veces con solución caliente de NH₄NO₃ (20 g/litro) procurando lavar todo el filtro y su contenido en cada lavado. Calcinar el residuo en un crisol de platino pesado previamente entre 900 °C a 1 000 °C, enfriar en un desecador y pesar.

4.1.3.2 Blanco. Realizar la determinación de un blanco, siguiendo el mismo procedimiento y usando las mismas cantidades de reactivos y corregir convenientemente los resultados obtenidos en el análisis.

4.1.4 Cálculos. Calcular el porcentaje de residuo insoluble con una aproximación de 0,01, multiplicando la masa en gramos del residuo (corregido por el blanco) por 100.

4.2 Dióxido de silicio

4.2.1 Selección del método de ensayo. Para cementos distintos al portland o para cualquier otro cemento en el cual el residuo insoluble es desconocido, determinar el residuo insoluble de acuerdo con el numeral 4.1 de estos métodos de ensayo. Para cementos portland y otros cementos que tengan residuo insoluble menor a 1% aplicar el numeral 4.2.2. Para cementos que tengan un residuo insoluble mayor a 1% proceder de acuerdo al numeral 4.2.3

4.2.2 Dióxido de silicio en cementos portland y cementos con bajo residuo insoluble:

4.2.2.1 Resumen del método de ensayo. El dióxido de silicio (SiO₂) en este método de ensayo es determinado gravimétricamente. A la muestra se añade cloruro de amonio y la solución no es evaporada hasta sequedad. Este método de ensayo fue desarrollado originalmente para cementos hidráulicos que son casi completamente descompuestos con el ácido clorhídrico y no debe ser usado para cementos hidráulicos que contienen altas cantidades de material insoluble en ácido y que requiere una fusión preliminar con carbonato de sodio. Para estos cementos o si así está prescrito en la norma especificada para el cemento que se está analizado, se debe usar el procedimiento más extenso descrito en el numeral 4.2.3.

NOTA 12. Si el trióxido de azufre va a ser determinado por turbidimetría es permitido determinar el residuo insoluble en 0,5 g de muestra. En este caso, el porcentaje del residuo insoluble debe ser calculado con una aproximación de 0,01, multiplicando la masa del residuo obtenido por 200. Sin embargo, el cemento no debe ser rechazado en caso de no cumplir el requisito de residuo insoluble sin haber usado un gramo de muestra.

NOTA 13. Si una muestra de cemento portland contiene una apreciable cantidad de óxido mangánico, pueden presentarse componentes de color café del manganeso los cuales se disuelven ligeramente en HCl frío y diluido pero rápidamente en HCl caliente y en la concentración especificada. En todos los casos, diluir la solución tan pronto como la descomposición se complete.

NOTA 14. A fin de mantener las soluciones lo más cerca de la temperatura de ebullición, es recomendable que las digestiones sean llevadas a cabo sobre un plato de calentamiento eléctrico en lugar de un baño maría.

NOTA 15. Continuar con la determinación de trióxido de azufre, (ver los numerales 4.11.1.2 y 4.11.1.3), diluyendo a un volumen requerido entre 200 cm³ a 250 cm³ como se indica en la respectiva sección.

(Continúa)

4.3.2.4 Blanco. Realizar la determinación de un blanco, siguiendo el mismo procedimiento y usando las mismas cantidades de reactivos. Corregir adecuadamente los resultados obtenidos en el análisis.

4.3.3 Cálculos. Calcular el porcentaje de compuestos del grupo del hidróxido de amonio multiplicando la masa en gramos, de compuestos de hidróxido de amonio por 200 (100 dividido para la masa de muestra utilizada (0,5 g)).

4.4 Óxido férrico

4.4.1 Resumen del método de ensayo. En este método de ensayo, el contenido de Fe_2O_3 del cemento es determinado en una porción separada del cemento mediante la reducción al estado ferroso del hierro con cloruro estañoso (SnCl_2) y titulando con una solución normalizada de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Esta determinación no es afectada por el titanio o el vanadio que puedan estar presentes en cualquier cantidad en el cemento.

4.4.2 Reactivos:

4.4.2.1 Solución de indicador de difenilamina sulfonato de bario. Disolver 0,3 g de difenilamina sulfonato de bario en 100 cm^3 de agua.

4.4.2.2 Solución normalizada de dicromato de potasio (1 $\text{cm}^3 = 0,004$ g de Fe_2O_3). Pulverizar y secar entre 180 °C y 200 °C el patrón primario del reactivo de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), hasta masa constante, el lote actual del NIST es el 136. Pesar exactamente una cantidad en gramos del reactivo seco igual a 2,45700 veces el número de litros de solución a ser preparada. Disolver en agua y diluir exactamente al volumen requerido en un frasco volumétrico adecuado. Esta solución es un patrón primario y no requiere posterior normalización (ver nota 24).

4.4.2.3 Solución de cloruro estañoso. Disolver 5 g de cloruro estañoso ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en 10 cm^3 de HCl y diluir a 100 cm^3 . Añadir limallas granuladas de estaño libre de hierro y hervir hasta que la solución esté clara. Guardar la solución en un frasco gotero cerrado conteniendo estaño metálico.

4.4.3 Procedimiento. Para cementos distintos al portland o para cualquier otro cemento en el cual el residuo insoluble es desconocido, determinar el residuo insoluble de acuerdo con el numeral 4.1 de estos métodos de ensayo. Cuando el residuo insoluble es conocido, proceder de acuerdo a los numerales 4.4.3.1 o 4.4.3.2 según aplique al cemento que se está analizado.

4.4.3.1 Para cementos portland y cementos que tengan residuo insoluble menor a 1%, pesar 1 g de muestra dentro de un vaso de precipitación Phillips u otro recipiente adecuado. Añadir 40 cm^3 de agua fría y mientras se está agitando el vaso, añadir 10 cm^3 de HCl. Si fuera necesario, calentar la solución y disgregar el cemento con la punta plana de una varilla de vidrio hasta lograr que el cemento esté completamente descompuesto. Continuar el análisis según se indica en el numeral 4.4.3.3

NOTA 24. En caso de requerir altas cantidades de solución normalizada, para ciertos laboratorios que tienen muchas determinaciones, puede ser aconsejable usar patrones primarios de dicromato de potasio producidos comercialmente. Estos productos pueden ser usados con la condición de que la primera solución de un contenedor sea revisada de la siguiente manera: analizar por duplicado, muestras de cemento MRC de referencia del NIST (ver nota 1), usando la solución patrón N° 136 del NIST, preparada conforme a lo indicado en 4.4.2.2 y aplicando el procedimiento de los puntos 4.4.3.1 y 4.4.3.4. Repetir el análisis usando una solución similar pero preparada con el patrón primario de cromato comercial. El promedio de los porcentajes de Fe_2O_3 encontrados por cada método no debe diferir por más de 0,06%.

(Continúa)

4.12.1.3 Cálculos. Calcular el porcentaje de pérdida por calcinación con un aproximación de 0,1, multiplicando la pérdida de masa en gramos por 100. Reportar el resultado redondeado de acuerdo con la tabla 3.

4.12.2 Cemento portland de escoria de alto horno y cemento de escoria:

4.12.2.1 Resumen del método de ensayo. Como es conocido, la pérdida por calcinación reportada incluye la humedad y el CO_2 , este método de ensayo ofrece un modo de corrección para la ganancia de masa debido a la oxidación de los sulfuros, presentes generalmente en cemento portland de escoria de alto horno y cemento de escoria, mediante la determinación del incremento del contenido de SO_3 durante la calcinación. Desde el numeral 5.3.1.1 hasta el numeral 5.3.1.3 se incluye un método opcional de ensayo para una corrección basada en la disminución del azufre como sulfuro durante la calcinación.

4.12.2.2 Procedimiento:

- a) Pesar 1 g de muestra en un crisol de platino previamente tarado y calcinar el crisol con su contenido por 15 minutos en un horno mufla a una temperatura de $950\text{ }^\circ\text{C} \pm 50\text{ }^\circ\text{C}$. Enfriar a temperatura ambiente en un desecador y pesar. Sin necesidad de revisar la masa constante, transferir cuidadosamente el material calcinado a un vaso de precipitación de 400 cm^3 . Disgregar cualquier presencia de grumos en el cemento calcinado con la punta de una varilla de vidrio.
- b) Determinar el contenido de SO_3 utilizando el método de ensayo indicado en los numerales 4.11.1.1 a 4.11.1.3, (ver nota 55). Determinar también con el mismo procedimiento, el contenido de SO_3 de una porción de la misma muestra de cemento pero que no ha sido calcinada.

4.12.2.3 Cálculos. Calcular el porcentaje de pérdida de masa ocurrido durante la calcinación y añadir 0,8 veces la diferencia entre los porcentajes de SO_3 en la muestra calcinada y la muestra de cemento original (ver nota 56). Reportar el porcentaje corregido, redondeado de acuerdo a lo indicado en la tabla 3, como pérdida por calcinación.

4.13 Óxidos de sodio y potasio

4.13.1 Alcalis totales:

4.13.1.1 Resumen del método de ensayo. Este método de ensayo (ver nota 57) comprende la determinación por fotometría de llama o absorción atómica del óxido de sodio (Na_2O) y del óxido de potasio (K_2O), (ver nota 58).

NOTA 55. Una parte del ácido usado para disolver la muestra puede ser primeramente calentado en el crisol de platino para disolver cualquier material adherido.

NOTA 56. Si durante la calcinación se obtuviera una ganancia de masa, restar el porcentaje ganado de la corrección para el SO_3 .

NOTA 57. La revisión de 1963 de estos métodos de ensayo eliminó el método gravimétrico clásico (J.L. Smith) para la determinación de óxidos de sodio y potasio en cementos. Quienes estén interesados en este método deben tomar como referencia el Libro de normas ASTM de 1961, parte 4.

La revisión de 1983 de estos métodos de ensayo eliminó los detalles del procedimiento de fotometría de llama para la determinación de los óxidos de sodio y potasio. Quienes estén interesados en este método deben tomar como referencia el Libro Anual de normas ASTM de 1982, parte 13.

NOTA 58. Este método de ensayo es aplicable a los cementos hidráulicos que son descompuestos completamente por el ácido clorhídrico y no debe ser usado para la determinación de alcalis totales en cementos hidráulicos con altas cantidades de residuo insoluble en ácido, por ejemplo los cementos puzolánicos. Este método puede ser usado para determinar alcalis solubles en ácido de tales cementos. Un método de ensayo alternativo para la disolución de muestra de estos cementos está en preparación.

(Continúa)

Ejemplo:

$$B = 0,98A + 0,02Y$$

$$C = 0,95A + 0,05Y$$

A partir del certificado del patrón de CaCO_3 , si $Y = 44,01\%$

$$B = 0,98A + 0,88 \text{ (\% en masa)}$$

$$C = 0,95A + 2,20 \text{ (\% en masa)}$$

Por tanto, la diferencia entre los resultados de CO_2 en los duplicados para los patrones B y C, respectivamente, no deben exceder 0,17% y 0,24% en masa. La diferencia entre el promedio de los valores duplicados para los patrones B y C y sus valores asignados (B y C) no debe exceder, respectivamente de 0,13 % y 0,26 % en masa.

4.17.3 Reportar el resultado redondeado de acuerdo a lo indicado en la tabla 3.

5. MÉTODOS PARA ENSAYOS ALTERNATIVOS

5.1 Oxido de calcio

5.1.1 Resumen del método de ensayo:

5.1.1.1 Este método de ensayo cubre la determinación gravimétrica del CaO, después de separar el SiO_2 y los compuestos del grupo del hidróxido de amonio, con una doble precipitación del calcio como oxalato. El precipitado es convertido en CaO por calcinación y luego es pesado.

5.1.1.2 El estroncio usualmente presente en el cemento portland, como un componente menor, es precipitado con el calcio como oxalato y consecuentemente calculado como CaO. Si el contenido de SrO es conocido y se desea corregir el CaO con el SrO, por ejemplo para propósitos de investigación o para comparar resultados con los valores certificados de MRC, el CaO obtenido por este método de ensayo puede ser corregido restando el porcentaje de SrO. En determinaciones de conformidad de un cemento con las especificaciones la corrección del CaO con SrO no debe ser realizada.

5.1.2 Procedimiento (ver nota 88):

5.1.2.1 Acidificar los filtrados combinados obtenidos en la determinación de los compuestos del grupo del hidróxido de amonio (numerales 4.3.1 a 4.3.3) y, si es necesario, evaporar hasta obtener un volumen de aproximadamente 200 cm^3 . Añadir 5 cm^3 de HCl, unas gotas de solución del indicador rojo de metilo y 30 cm^3 de solución caliente de oxalato de amonio (50 g/l) (ver nota 42). Calentar la solución entre 70 °C a 80 °C y añadir NH_4OH (1+1) gota a gota y con agitación, hasta lograr el cambio de color de rojo a amarillo (ver nota 43). Dejar la solución en reposo sin calentamiento posterior por 1 hora (no más) con agitación ocasional durante los primeros 30 minutos. Filtrar usando papel filtro retentivo y lavar moderadamente con solución fría de oxalato de amonio (1 g/l). Separar y guardar el filtrado y producto del lavado.

5.1.2.2 Transferir el precipitado y el papel filtro al vaso de precipitación inicial. Disolver el oxalato en 50 cm^3 de HCl caliente (1 + 4) y macerar el papel filtro. Diluir con agua hasta 200 cm^3 , añadir unas gotas de indicador rojo de metilo y 20 cm^3 de solución de oxalato de amonio, calentar la solución hasta cerca de la ebullición y precipitar otra vez el oxalato de calcio neutralizando la solución ácida con NH_4OH como está indicado en el numeral 4.9.3.1. Dejar la solución en reposo durante 1 a 2 horas (no hay inconveniente en dejar 2 horas en reposo la solución), filtrar y lavar como se indicó anteriormente. Combinar el filtrado con el ya obtenido y reservarlo para la determinación de MgO (4.10.3.1).

NOTA 88. Cuando los análisis son realizados para determinar la conformidad de la muestra con las especificaciones y hay la posibilidad de que esté presente suficiente manganeso como para producir que el porcentaje de magnesio determinado por el método de ensayo alternativo exceda el límite especificado, el manganeso puede ser separado como se indicó en 4.9.3.2, antes de determinar el CaO por este método de ensayo alternativo.

(Continúa)

4.9.3.6 Blanco. Realizar la determinación de un blanco, siguiendo el mismo procedimiento y usando las mismas cantidades de reactivos (ver nota 45) y registrar el consumo de la solución de KMnO_4 requeridos para obtener el punto final.

4.9.4 Cálculos:

4.9.4.1 Calcular el porcentaje de CaO de la siguiente manera:

$$\% \text{CaO} = E (V - B) \quad (4)$$

Donde:

E = CaO equivalente de la solución de KMnO_4 en % CaO/cm³, con respecto a 0,5 g de muestra.

V = cm³ de solución de KMnO_4 consumidos por la muestra.

B = cm³ de solución de KMnO_4 consumidos por el blanco

Reportar el resultado con los decimales redondeados de acuerdo a lo indicado en la tabla 3

4.9.4.2 Si se requiere calcular el porcentaje de CaO corregido por la cantidad de SrO, utilizar la siguiente fórmula:

$$\% \text{CaO}_c = \% \text{CaO}_i - 0,54 \times \% \text{SrO} \quad (5)$$

Donde:

CaO_c = CaO corregido por SrO, y

CaO_i = CaO inicial, determinado según 4.9.4.1

0,54 = relación de masa molecular CaO/ SrO = 56,08 / 103,62

4.10 Óxido de magnesio

4.10.1 Resumen del método de ensayo. En este método de ensayo, el magnesio es precipitado como fosfato de amonio y magnesio a partir del filtrado obtenido después de separar el calcio. El precipitado es calcinado y pesado como pirofosfato de magnesio ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$). El MgO equivalente es posteriormente calculado.

4.10.2 Reactivos:

4.10.2.1 Fosfato dibásico de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (100 g/l)

4.10.3 Procedimiento:

4.10.3.1 Acidificar con HCl el filtrado obtenido en la determinación de CaO (4.9.3.4) y evaporar por ebullición hasta aproximadamente 250 cm³. Enfriar la solución a temperatura ambiente, añadir 10 cm³ de fosfato dibásico de amonio, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (100 g/l) y 30 cm³ de NH_4OH . Agitar vigorosamente la solución durante la adición del NH_4OH y luego por 10 a 15 minutos más. Dejar en reposo la solución por al menos 8 horas en ambiente frío y filtrar. Lavar el residuo por 5 o 6 veces con NH_4OH (1+ 20) y calcinar en un crisol de platino o porcelana pesado previamente, al principio lentamente hasta que el papel está quemado y luego se lo apaga (ver 4.10.4.1) y finalmente a 1 100 °C por 30 a 45 minutos. Pesar el residuo como pirofosfato de magnesio ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$).

4.10.3.2 Blanco. Realizar la determinación de un blanco, siguiendo el mismo procedimiento y usando las mismas cantidades de reactivos. Corregir los resultados obtenidos en el análisis adecuadamente.

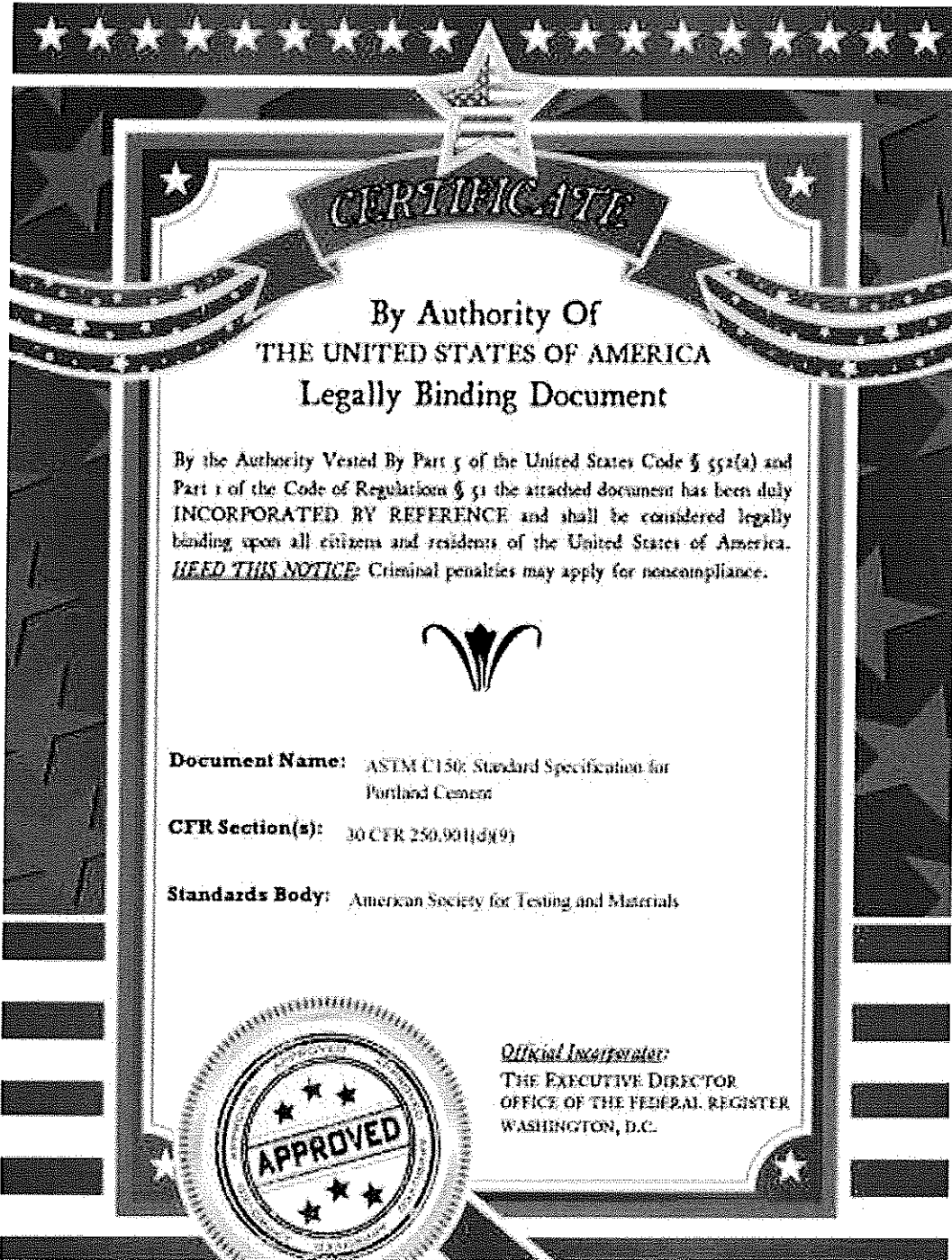
4.10.4 Cálculos:

4.10.4.1 Calcular el porcentaje de MgO con una aproximación de 0,1 %, de la siguiente forma:

NOTA 45. Cuando la cantidad de oxalato de calcio es muy pequeña, su oxidación con el KMnO_4 se inicia lentamente. Antes de comenzar la titulación, añadir un poco de MnSO_4 a la solución para catalizar la reacción.

(Continúa)

Anexo 3. Norma ASTM C150/C150M.



By Authority Of
THE UNITED STATES OF AMERICA
Legally Binding Document

By the Authority Vested By Part 5 of the United States Code § 552(a) and Part 1 of the Code of Regulations § 51 the attached document has been duly **INCORPORATED BY REFERENCE** and shall be considered legally binding upon all citizens and residents of the United States of America. **NEED THIS NOTICE:** Criminal penalties may apply for noncompliance.



Document Name: ASTM C150: Standard Specification for Portland Cement
CFR Section(s): 30 CFR 250.901(d)(9)
Standards Body: American Society for Testing and Materials

Official Incorporator:
THE EXECUTIVE DIRECTOR
OFFICE OF THE FEDERAL REGISTER
WASHINGTON, D.C.



Anexo 4. Estándar de hierro, Iron Standard Inorganic Ventures.



300 Technology Drive
Christiansburg, VA 24073 - USA
inorganicventures.com

CERTIFICATE OF ANALYSIS

tel: 800.669.6777 · 540.585.3030
fax: 540.585.3012
info@inorganicventures.com

1.0 ACCREDITATION / REGISTRATION

INORGANIC VENTURES is accredited to ISO Guide 34, "General Requirements for the Competence of Reference Material Producers" and ISO/IEC 17025, "General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories". Inorganic Ventures is also an ISO 9001 registered manufacturer (SAI Global File Number (010105)).



2.0 PRODUCT DESCRIPTION

Product Code: Single Analyte Custom Grade Solution
Catalog Number: CGFE1
Lot Number: H2-FE04045
Matrix: 2% (v/v) HNO₃
Value / Analyte(s): 1 000 µg/mL ea:
Fe
Starting Material: Fe Pieces
Starting Material Lot#: 1820
Starting Material Purity: 99.9965%

3.0 CERTIFIED VALUES AND UNCERTAINTIES

Certified Value: 1002 ± 4 µg/mL - weighted mean
Certified Density: 1.011 g/mL (measured at 20 ± 1 °C)

Assay Information:

Assay Method #1 1003 ± 5 µg/mL
ICP Assay NIST SRM 3126a Lot Number: 140812
Assay Method #2 1001 ± 3 µg/mL
EDTA NIST SRM 928 Lot Number: 928

- The Calculated Value is a value calculated from the weight of a starting material that has been certified directly vs. a National Institute of Standards and Technology (NIST) SRM/RM. See Sec 4.2 for balance traceability.

The following equations are used in the calculation of the certified value and the uncertainty. Reported uncertainties represent expanded uncertainties expressed at approximately the 95% confidence level using a coverage factor of $k = 2$.

Characterization of CRM/RM by Two Methods

Certified Value, $X_{CRM/RM}$, where two methods of characterization are used is the weighted mean of the two results:

$$X_{CRM/RM} = (w_a)(X_a) + (w_b)(X_b)$$

X_a = mean of Assay Method A with standard uncertainty $u_{char a}$

X_b = mean of Assay Method B with standard uncertainty $u_{char b}$

w_a and w_b = the weighting factors for each method calculated using the inverse square of the variance:

$$w_a = (1/u_{char a})^2 / ((1/u_{char a})^2 + (1/u_{char b})^2)$$

$$w_b = (1/u_{char b})^2 / ((1/u_{char a})^2 + (1/u_{char b})^2)$$

$$CRM/RM \text{ Expanded Uncertainty } (\pm) = U_{CRM/RM} = k (u_{char a \& b}^2 + u_{bb}^2 + u_{lts}^2 + u_{sts}^2)^{1/2}$$

k = coverage factor = 2 in all cases at Inorganic Ventures

$u_{char a \& b} = [(w_a)^2 (u_{char a})^2 + (w_b)^2 (u_{char b})^2]^{1/2}$, where $u_{char a}$ and $u_{char b}$ are the square root of the sum of the squares of errors from characterization which include instrument measurement, density, NIST SRM uncertainty, weighing, and volume

u_{bb} = bottle to bottle homogeneity standard uncertainty

u_{lts} = long term stability standard uncertainty (storage)

u_{sts} = short term stability standard uncertainty (transportation)

No correction has been applied for transpiration that will occur after the CRM/RM bottle has been removed from the sealed aluminized bag. See Sec. 7.0 (Instructions for the Correct Use of this Reference Material) for more information.

Characterization of CRM/RM by One Method

Certified Value, $X_{CRM/RM}$, where one method of characterization is used is the mean of individual results:

$$X_{CRM/RM} = \text{mean of Assay Method A with standard uncertainty } u_{char a}$$

$$CRM/RM \text{ Expanded Uncertainty } (\pm) = U_{CRM/RM} = k (u_{char a}^2 + u_{bb}^2 + u_{lts}^2 + u_{sts}^2)^{1/2}$$

k = coverage factor = 2 in all cases at Inorganic Ventures

$u_{char a}$ = square root of the sum of the squares of the errors from characterization which include instrumental measurement, density, NIST SRM uncertainty, weighing, and volume

u_{bb} = bottle to bottle homogeneity standard uncertainty

u_{lts} = long term stability standard uncertainty (storage)

u_{sts} = short term stability standard uncertainty (transportation)

4.0 TRACEABILITY TO NIST

- This product is traceable to NIST via an unbroken chain of comparisons. The uncertainties for each certified value are reported, taking into account the SRM/RM uncertainty error and the measurement, weighing and volume dilution errors. In rare cases where no NIST SRM/RM are available, the term 'in-house std.' is specified.

4.1 Thermometer Calibration

- All thermometers are NIST traceable through thermometers that are calibrated by an accredited calibration laboratory.

4.2 Balance Calibration

- All analytical balances are calibrated by an accredited calibration laboratory and procedure. The weights used for testing are annually compared to master weights and are traceable to NIST.

4.3 Glassware Calibration

- An in-house procedure is used to calibrate all Class A glassware used in the manufacturing and quality control of CRM/RMs.

5.0 TRACE METALLIC IMPURITIES (TMI) DETERMINED BY ICP-MS AND ICP-OES (µg/mL)

CRM/RMs are tested for trace metallic impurities by Axial ICP-OES and ICP-MS. The result from the most sensitive method for each element, is reported below. Solutions tested by ICP-MS were analyzed in an ULPA-Filtered Clean Room. An ULPA-Filter is 99.9985% efficient for the removal of particles down to 0.3 µm.

M Ag < 0.003345	M Er < 0.000669	O Mn 0.008818	O S 0.003674	M V < 0.006691
M Al 0.003951	M Eu < 0.000669	M Mo < 0.066908	M Sb 0.003441	M W < 0.020072
M As < 0.053526	s Fe <	O Na 0.001078	M Sc < 0.001338	M Y < 0.000669
M Au < 0.000669	M Ga < 0.033454	M Nb < 0.013382	M Se < 0.020072	M Yb < 0.000669
O B < 0.012860	M Gd < 0.000669	M Nd < 0.000669	O Si 0.005634	M Zn 0.005544
O Ba < 0.003858	i Ge <	M Ni 0.003390	M Sm < 0.006691	M Zr < 0.006691
O Be < 0.000257	M Hf < 0.003345	n Os <	M Sn < 0.006691	
M Bi < 0.001338	O Hg < 0.007716	i P <	O Sr < 0.001286	
O Ca 0.001862	M Ho < 0.000669	M Pb < 0.003345	M Ta < 0.000669	
M Cd < 0.000669	M In < 0.026763	M Pd < 0.000669	M Tb < 0.000669	
M Ce < 0.001338	M Ir < 0.000669	M Pr < 0.000669	M Te < 0.033454	
M Co 0.001873	O K 0.000686	M Pt < 0.001338	M Th < 0.000669	
O Cr 0.002450	M La < 0.000669	M Rb < 0.000669	O Ti < 0.002572	
M Cs < 0.006691	O Li < 0.000077	M Re < 0.000669	M Tl < 0.000669	
M Cu 0.002065	M Lu < 0.000669	M Rh < 0.000669	M Tm < 0.000669	
M Dy < 0.000669	O Mg 0.000122	M Ru < 0.000669	M U < 0.000669	

6.0 INTENDED USE

- For the calibration of analytical instruments and validation of analytical methods as appropriate.

7.0 INSTRUCTIONS FOR THE CORRECT USE OF THIS REFERENCE MATERIAL

7.1 Storage and Handling Recommendations

- Store between approximately 4° - 30°C while in sealed TCT bag.

- While stored in the sealed TCT bag, transpiration of this CRM/RM is negligible. After opening the sealed TCT bag transpiration of the CRM/RM will occur, resulting in a gradual increase in the analyte concentration(s). It is the responsibility of the user to account for this effect. When the bottle is weighed both before and after being placed in storage, the mass difference observed will be a measure of transpiration mass loss.

- After opening the sealed TCT bag keep cap tightly sealed when not in use. Store and use at 20° ± 4°C. Do not pipette from the container. Do not return removed aliquots to container.

- For more information, visit www.inorganicventures.com/TCT.

Atomic Weight; Valence; Coordination Number; Chemical Form in Solution - 55.85 +3 6

Fe(H₂O)₆3+

Chemical Compatibility - Stable in HCl, HNO₃, H₂SO₄, HF and H₃PO₄. Avoid basic media. Stable with most metals and inorganic anions in acidic media.

Stability - 2-100 ppb levels stable for months in 1% HNO₃ / LDPE container. 1-10,000 ppm solutions chemically stable for years in 1-5% HNO₃ / LDPE container.

Fe Containing Samples (Preparation and Solution) - Metal (Soluble in HCl); Oxides (If the oxide has been at a high temperature then Na₂CO₃ fusion in Pt0 followed by HCl dissolution otherwise dissolve in dilute HCl); Ores (See Oxides above using only the fusion approach).

Atomic Spectroscopic Information (ICP-OES D.L.s are given as radial/axial view):

Technique/Line	Estimated D.L.	Order	Interferences <small>(underlined indicates severe)</small>
ICP-MS 56 amu	970 ppt	N/A	40Ar15N1H, 40Ar16O, 36Ar17O1H , 38Ar18O, 37Cl18O1H, 40Ca16O
ICP-OES 238.204 nm	0.005/0.001 µg/mL	1	Ru, Co
ICP-OES 239.562 nm	0.005/0.001 µg/mL	1	Co, W, Cr
ICP-OES 259.940 nm	0.006/0.001 µg/mL	1	Hf, Nb

8.0 HAZARDOUS INFORMATION

- Please refer to the Safety Data Sheet for information regarding this CRM/RM.

9.0 HOMOGENEITY

- This solution was mixed according to an in-house procedure and is guaranteed to be homogeneous. Homogeneity data indicate that the end user should take a minimum sample size of 0.2 mL to assure homogeneity.

10.0 QUALITY STANDARD DOCUMENTATION

10.1 10CFR50 Appendix B - Nuclear Regulatory Commission

- Domestic Licensing of Production and Utilization Facilities

10.2 10CFR21 - Nuclear Regulatory Commission

- Reporting defects and Non-Compliance

10.3 ISO 9001 Quality Management System Registration

- SAI Global File Number 010105

10.4 ISO/IEC Guide 17025 "General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories"

- Chemical Testing - Accredited / A2LA Certificate Number 883.01

10.5 ISO/IEC Guide 34 "General Requirements for the Competence of Reference Material Producers"

- Reference Material Producer - Accredited / A2LA Certificate Number 883.02

11.0 CERTIFICATION, LOT EXPIRATION AND PERIOD OF VALIDITY

11.1 Certification Issue Date

- January 09, 2015

- The certification is valid within the measurement uncertainty specified provided the CRM/RM is stored and handled in accordance with instructions given in Sec 7.1. This certification is nullified if instructions in Sec. 7.1 are not followed or if the CRM/RM is damaged, contaminated, or otherwise modified.

11.2 Period of Validity

- Sealed TCT Bag Open Date: _____

- This CRM/RM should not be used longer than one year from the date of opening the sealed TCT bag or after the date given in Sec. 11.3, whichever comes first. This is contingent upon the CRM/RM being stored and handled in accordance with the instructions given in Sec. 7.1.

11.3 Lot Expiration Date

- **January 09, 2018**

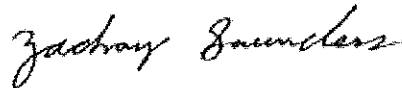
- The date after which this CRM/RM should not be used (See Sec. 11.2).

- The lot expiration date reflects the period of time that the stability of a CRM/RM can be supported by long term stability studies conducted on properly stored and handled CRM/RMs.

12.0 NAMES AND SIGNATURES OF CERTIFYING OFFICERS

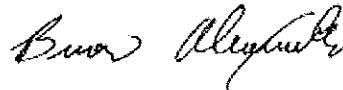
Certificate Prepared By:

Zach Saunders
Product Documentation Technician



Certificate Approved By:

Brian Alexander
PhD., Technical Process Director



Certifying Officer:

Paul Gaines
PhD., Senior Technical Director



Anexo 5. Estándar de calcio, Calcium Standard Inorganic Ventures.



300 Technology Drive
Christiansburg, VA 24073 - USA
inorganicventures.com

CERTIFICATE OF ANALYSIS

tel: 800.669.6799 · 540.585.3039
fax: 540.585.3012
info@inorganicventures.com

ATOMIC ABSORPTION SOLUTION 1000 µg/mL Calcium

Catalog No: AACAI-1 and AACAI-5

Lot Number: **G2-CA04082**

Matrix: 0.1% HNO₃ (v/v)

Certified Value: **1,000 " 10 Fg/mL**

The concentration of this solution standard has been verified by Inductively Coupled Plasma Spectroscopy (ICP) and is traceable to NIST SRM 3109a.

The concentration of this standard was calculated based upon the manufacturing records and was manufactured by weight and volume using a certified aqueous concentrate traceable to NIST. The manufacturing accuracy is typically better than 0.5 % relative at the 95 % confidence level. This standard is certified for a period of 1 year from the date of shipment provided the bottle is kept tightly capped and stored under normal laboratory conditions (See expiration date below).

Observed Density of Solution: **1.002 g/mL**

GLASSWARE CALIBRATION

An in-house procedure is used to calibrate all Class A glassware used in the manufacturing and quality control of CRM's.

BALANCE CALIBRATION

All analytical balances are calibrated yearly by an A2LA accredited calibration laboratory and are traceable to a class E 2 analytical weight set with NIST Traceability No. All balances are checked daily using an in-house procedure. The weights used for testing are annually compared to master weights and are traceable to the National Institute of Standards and Technology (NIST).

THERMOMETER CALIBRATION

All thermometers are NIST traceable through thermometers that are calibrated by an A2LA accredited calibration laboratory.

Certification Date: June 03, 2013

Prepared By:

Donna Sean

Expiration Date:

Approved By:

Elizabeth A. Day

Certifying Officer:

Paul R. Haines

Anexo 6. Estándar de magnesio, Magnesium Standard Inorganic Ventures.



300 Technology Drive
Christiansburg, VA 24073 - USA
inorganicventures.com

CERTIFICATE OF ANALYSIS

tel: 800.669.6797 - 540.585.3030
fax: 540.585.3012
info@inorganicventures.com

1.0 ACCREDITATION / REGISTRATION

INORGANIC VENTURES is accredited to ISO Guide 34, "General Requirements for the Competence of Reference Material Producers" and ISO/IEC 17025, "General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories". Inorganic Ventures is also an ISO 9001 registered manufacturer (SAI Global File Number (010105)).



2.0 PRODUCT DESCRIPTION

Product Code: Single Analyte Custom Grade Solution
Catalog Number: CGMG1
Lot Number: J2-MG03138
Matrix: 0.1% (v/v) HNO₃
Value / Analyte(s): 1 000 µg/mL ea:
Mg
Starting Material: Mg Chips
Starting Material Lot#: 1484
Starting Material Purity: 99.9987%

3.0 CERTIFIED VALUES AND UNCERTAINTIES

Certified Value: 996 ± 5 µg/mL - weighted mean
Certified Density: 1.003 g/mL (measured at 20 ± 1 °C)

Assay Information:

Assay Method #1 996 ± 6 µg/mL
ICP Assay NIST SRM 3131a Lot Number: 050302
Assay Method #2 996 ± 3 µg/mL
EDTA NIST SRM 928 Lot Number: 928

- The Calculated Value is a value calculated from the weight of a starting material that has been certified directly vs. a National Institute of Standards and Technology (NIST) SRM/RM. See Sec 4.2 for balance traceability.

The following equations are used in the calculation of the certified value and the uncertainty. Reported uncertainties represent expanded uncertainties expressed at approximately the 95% confidence level using a coverage factor of $k = 2$.

Characterization of CRM/RM by Two Methods

Certified Value, $X_{CRM/RM}$, where two methods of characterization are used is the weighted mean of the two results:

$$X_{CRM/RM} = (w_a)(X_a) + (w_b)(X_b)$$

X_a = mean of Assay Method A with standard uncertainty $u_{char a}$

X_b = mean of Assay Method B with standard uncertainty $u_{char b}$

w_a and w_b = the weighting factors for each method calculated using the inverse square of the variance:

$$w_a = (1/u_{char a})^2 / ((1/u_{char a})^2 + (1/u_{char b})^2)$$

$$w_b = (1/u_{char b})^2 / ((1/u_{char a})^2 + (1/u_{char b})^2)$$

$$CRM/RM \text{ Expanded Uncertainty (z)} = U_{CRM/RM} = k (u_{char a}^2 + u_{bb}^2 + u_{lts}^2 + u_{sts}^2)^{1/2}$$

k = coverage factor = 2 in all cases of Inorganic Ventures

$u_{char a \& b} = [(w_a)^2 (u_{char a})^2 + (w_b)^2 (u_{char b})^2]^{1/2}$ where $u_{char a}$ and $u_{char b}$ are the square root of the sum of the squares of errors from characterization which include instrument measurement, density, NIST SRM uncertainty, weighing, and volume

u_{bb} = bottle to bottle homogeneity standard uncertainty

u_{lts} = long term stability standard uncertainty (storage)

u_{sts} = short term stability standard uncertainty (transportation)

No correction has been applied for transpiration that will occur after the CRM/RM bottle has been removed from the sealed aluminized bag. See Sec. 7.0 (Instructions for the Correct Use of this Reference Material) for more information.

Characterization of CRM/RM by One Method

Certified Value, $X_{CRM/RM}$, where one method of characterization is used is the mean of individual results:

$$X_{CRM/RM} = \text{mean of Assay Method A with standard uncertainty } u_{char a}$$

$$CRM/RM \text{ Expanded Uncertainty (z)} = U_{CRM/RM} = k (u_{char a}^2 + u_{bb}^2 + u_{lts}^2 + u_{sts}^2)^{1/2}$$

k = coverage factor = 2 in all cases of Inorganic Ventures

$u_{char a}$ = square root of the sum of the squares of the errors from characterization which include instrumental measurement, density, NIST SRM uncertainty, weighing, and volume

u_{bb} = bottle to bottle homogeneity standard uncertainty

u_{lts} = long term stability standard uncertainty (storage)

u_{sts} = short term stability standard uncertainty (transportation)

4.0 TRACEABILITY TO NIST

- This product is traceable to NIST via an unbroken chain of comparisons. The uncertainties for each certified value are reported, taking into account the SRM/RM uncertainty error and the measurement, weighing and volume dilution errors. In rare cases where no NIST SRM/RM are available, the term 'in-house std.' is specified.

4.1 Thermometer Calibration

- All thermometers are NIST traceable through thermometers that are calibrated by an accredited calibration laboratory.

4.2 Balance Calibration

- All analytical balances are calibrated by an accredited calibration laboratory and procedure. The weights used for testing are annually compared to master weights and are traceable to NIST.

4.3 Glassware Calibration

- An in-house procedure is used to calibrate all Class A glassware used in the manufacturing and quality control of CRM/RMs.

5.0 TRACE METALLIC IMPURITIES (TMI) DETERMINED BY ICP-MS AND ICP-OES (µg/mL)

CRM/RMs are tested for trace metallic impurities by Axial ICP-OES and ICP-MS. The result from the most sensitive method for each element, is reported below. Solutions tested by ICP-MS were analyzed in an ULPA-Filtered Clean Room. An ULPA-Filter is 99.9985% efficient for the removal of particles down to 0.3 µm.

M Ag < 0.001107	M Er < 0.000554	O Mn < 0.000705	O S < 0.001290	M V < 0.001107
O Al < 0.006080	M Eu < 0.000554	M Mo < 0.001661	M Sb < 0.000554	M W < 0.000554
M As < 0.003322	O Fe < 0.001459	O Na < 0.007811	O Sc < 0.000035	M Y < 0.000554
M Au < 0.002216	M Ga < 0.000554	M Nb < 0.000554	M Se < 0.011074	M Yb < 0.000554
O B < 0.002432	M Gd < 0.000554	M Nd < 0.008306	O Si < 0.006080	O Zn < 0.002432
M Ba < 0.000554	M Ge < 0.000554	M Ni < 0.005537	M Sm < 0.000554	M Zr < 0.000554
M Be < 0.000554	M Hf < 0.000554	M Os < 0.002770	M Sn < 0.001107	
M Bi < 0.000554	M Hg < 0.005540	O P < 0.060800	O Sr < 0.000006	
O Ca < 0.001987	M Ho < 0.000554	M Pb < 0.000616	M Ta < 0.000554	
M Cd < 0.000554	M In < 0.000554	M Pd < 0.000554	M Tb < 0.000554	
M Ce < 0.016611	M Ir < 0.000554	M Pr < 0.002769	M Te < 0.002769	
M Co < 0.001661	O K < 0.001916	M Pt < 0.000554	M Th < 0.000554	
O Cr < 0.003648	M La < 0.008306	M Rb < 0.001107	O Ti < 0.000973	
M Cs < 0.000554	O Li < 0.002733	M Re < 0.000554	M Tl < 0.000554	
M Cu < 0.000455	M Lu < 0.000554	M Rh < 0.000554	M Tm < 0.000554	
M Dy < 0.000554	s Mg <	M Ru < 0.000554	M U < 0.000554	

6.0 INTENDED USE

- For the calibration of analytical instruments and validation of analytical methods as appropriate.

7.0 INSTRUCTIONS FOR THE CORRECT USE OF THIS REFERENCE MATERIAL

7.1 Storage and Handling Recommendations

- Store between approximately 4° - 30°C while in sealed TCT bag.

- While stored in the sealed TCT bag, transpiration of this CRM/RM is negligible. After opening the sealed TCT bag transpiration of the CRM/RM will occur, resulting in a gradual increase in the analyte concentration(s). It is the responsibility of the user to account for this effect. When the bottle is weighed both before and after being placed in storage, the mass difference observed will be a measure of transpiration mass loss.

- After opening the sealed TCT bag keep cap tightly sealed when not in use. Store and use at 20° ± 4°C. Do not pipette from the container. Do not return removed aliquots to container.

- For more information, visit www.inorganicventures.com/TCT.

**Atomic Weight; Valence; Coordination Number; Chemical Form in Solution - 24.31 +2 6
Mg(H₂O)₆+2**

Chemical Compatibility -Soluble in HCl, HNO₃, and H₂SO₄ avoid HF, H₃PO₄ and neutral to basic media. Stable with most metals and inorganic anions forming insoluble silicates, carbonates, hydroxides, oxides, and tungstates in neutral and slightly acidic media.

Stability - 2-100 ppb levels stable for months in 1% HNO₃ / LDPE container. 1-10,000 ppm solutions chemically stable for years in 1-10% HNO₃ / LDPE container.

Mg Containing Samples (Preparation and Solution) -Metal (Best dissolved in diluted HNO₃); Oxide (Readily soluble in above compatible aqueous acidic solutions); Ores (Carbonate fusion in PtO followed by HCl dissolution); Organic Matrices (Sulfuric / peroxide digestion or nitric / sulfuric / perchloric acid decomposition, or dry ash and dissolution in dilute HCl).

Atomic Spectroscopic Information (ICP-OES D.L.s are given as radial/axial view):

Technique/Line	Estimated D.L.	Order	Interferences (underlined indicates severe)
ICP-MS 24 amu	42 ppt	n/a	7Li17O, 48Ti+2 , 48Ca+2
ICP-OES 279.553 nm	0.0002 / 0.00003 µg/m	1	Th
ICP-OES 280.270 nm	0.0003 / 0.00005 µg/m	1	U, V
ICP-OES 285.213 nm	0.002 / 0.00003 µg/mL	1	U, Hf, Cr, Zr

8.0 HAZARDOUS INFORMATION

- Please refer to the Safety Data Sheet for information regarding this CRM/RM.

9.0 HOMOGENEITY

- This solution was mixed according to an in-house procedure and is guaranteed to be homogeneous. Homogeneity data indicate that the end user should take a minimum sample size of 0.2 mL to assure homogeneity.

10.0 QUALITY STANDARD DOCUMENTATION

10.1 10CFR50 Appendix B - Nuclear Regulatory Commission

- Domestic Licensing of Production and Utilization Facilities

10.2 10CFR21 - Nuclear Regulatory Commission

- Reporting defects and Non-Compliance

10.3 ISO 9001 Quality Management System Registration

- SAI Global File Number 010105

10.4 ISO/IEC Guide 17025 "General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories"

- Chemical Testing - Accredited / A2LA Certificate Number 883.01

10.5 ISO/IEC Guide 34 "General Requirements for the Competence of Reference Material Producers"

- Reference Material Producer - Accredited / A2LA Certificate Number 883.02

11.0 **CERTIFICATION, LOT EXPIRATION AND PERIOD OF VALIDITY**

11.1 **Certification Issue Date**

- February 19, 2015

- The certification is valid within the measurement uncertainty specified provided the CRM/RM is stored and handled in accordance with instructions given in Sec 7.1. This certification is nullified if instructions in Sec. 7.1 are not followed or if the CRM/RM is damaged, contaminated, or otherwise modified.

11.2 **Period of Validity**

- Sealed TCT Bag Open Date: _____

- This CRM/RM should not be used longer than one year from the date of opening the sealed TCT bag or after the date given in Sec. 11.3, whichever comes first. This is contingent upon the CRM/RM being stored and handled in accordance with the instructions given in Sec. 7.1.

11.3 **Lot Expiration Date**

- **February 19, 2018**

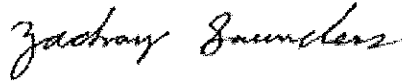
- The date after which this CRM/RM should not be used (See Sec. 11.2).

- The lot expiration date reflects the period of time that the stability of a CRM/RM can be supported by long term stability studies conducted on properly stored and handled CRM/RMs.

12.0 **NAMES AND SIGNATURES OF CERTIFYING OFFICERS**

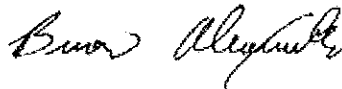
Certificate Prepared By:

Zach Saunders
Product Documentation Technician



Certificate Approved By:

Brian Alexander
PhD., Technical Process Director



Certifying Officer:

Paul Gaines
PhD., Senior Technical Director



Anexo 7. Estándar de sodio, Sodium Standard Inorganic Ventures.



300 Technology Drive
Christiansburg, VA 24073 - USA
inorganicventures.com

CERTIFICATE OF ANALYSIS

tel: 800.669.6799 - 540.585.3030
fax: 540.585.3012
info@inorganicventures.com

1.0 ACCREDITATION / REGISTRATION

INORGANIC VENTURES is accredited to ISO Guide 34, "General Requirements for the Competence of Reference Material Producers" and ISO/IEC 17025, "General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories". Inorganic Ventures is also an ISO 9001 registered manufacturer (SAI Global File Number (010105)).



2.0 PRODUCT DESCRIPTION

Product Code: Single Analyte Custom Grade Solution
Catalog Number: CGNA1
Lot Number: J2-NA03133
Matrix: 0.1% (v/v) HNO₃
Value / Analyte(s): 1 000 µg/mL ea:
Na
Starting Material: Na₂CO₃
Starting Material Lot#: 1628 and 1870
Starting Material Purity: 99.9995%

3.0 CERTIFIED VALUES AND UNCERTAINTIES

Certified Value: 998 ± 5 µg/mL - weighted mean
Certified Density: 1.001 g/mL (measured at 20 ± 1 °C)

Assay Information:

Assay Method #1	996 ± 6 µg/mL ICP Assay NIST SRM 3152a Lot Number: 120715
Assay Method #2	998 ± 2 µg/mL Gravimetric NIST SRM Lot Number: See Sec. 4.2

- The Calculated Value is a value calculated from the weight of a starting material that has been certified directly vs. a National Institute of Standards and Technology (NIST) SRM/RM. See Sec 4.2 for balance traceability.

The following equations are used in the calculation of the certified value and the uncertainty. Reported uncertainties represent expanded uncertainties expressed at approximately the 95% confidence level using a coverage factor of $k = 2$.

Characterization of CRM/RM by Two Methods

Certified Value, $X_{CRM/RM}$, where two methods of characterization are used is the weighted mean of the two results:

$$X_{CRM/RM} = (w_a)(X_a) + (w_b)(X_b)$$

X_a = mean of Assay Method A with standard uncertainty $u_{char a}$

X_b = mean of Assay Method B with standard uncertainty $u_{char b}$

w_a and w_b = the weighting factors for each method calculated using the inverse square of the variance:

$$w_a = (1/u_{char a})^2 / ((1/u_{char a})^2 + (1/u_{char b})^2)$$

$$w_b = (1/u_{char b})^2 / ((1/u_{char a})^2 + (1/u_{char b})^2)$$

$$CRM/RM \text{ Expanded Uncertainty (t)} = U_{CRM/RM} = k(u_{char a}^2 + u_{bb}^2 + u_{lts}^2 + u_{sts}^2)^{1/2}$$

k = coverage factor = 2 in all cases at Inorganic Ventures

$u_{char a \& b} = [(w_a)^2 (u_{char a})^2 + (w_b)^2 (u_{char b})^2]^{1/2}$ where $u_{char a}$ and $u_{char b}$ are the square root of the sum of the squares of errors from characterization which include instrument measurement, density, NIST SRM uncertainty, weighing, and volume

u_{bb} = bottle to bottle homogeneity standard uncertainty

u_{lts} = long term stability standard uncertainty (storage)

u_{sts} = short term stability standard uncertainty (transportation)

Characterization of CRM/RM by One Method

Certified Value, $X_{CRM/RM}$, where one method of characterization is used is the mean of individual results:

$$X_{CRM/RM} = \text{mean of Assay Method A with standard uncertainty } u_{char a}$$

$$CRM/RM \text{ Expanded Uncertainty (t)} = U_{CRM/RM} = k(u_{char a}^2 + u_{bb}^2 + u_{lts}^2 + u_{sts}^2)^{1/2}$$

k = coverage factor = 2 in all cases at Inorganic Ventures

$u_{char a}$ = square root of the sum of the squares of the errors from characterization which include instrumental measurement, density, NIST SRM uncertainty, weighing, and volume

u_{bb} = bottle to bottle homogeneity standard uncertainty

u_{lts} = long term stability standard uncertainty (storage)

u_{sts} = short term stability standard uncertainty (transportation)

No correction has been applied for transpiration that will occur after the CRM/RM bottle has been removed from the sealed aluminized bag. See Sec. 7.0 (Instructions for the Correct Use of this Reference Material) for more information.

4.0 TRACEABILITY TO NIST

- This product is traceable to NIST via an unbroken chain of comparisons. The uncertainties for each certified value are reported, taking into account the SRM/RM uncertainty error and the measurement, weighing and volume dilution errors. In rare cases where no NIST SRM/RM are available, the term 'in-house std.' is specified.

4.1 Thermometer Calibration

- All thermometers are NIST traceable through thermometers that are calibrated by an accredited calibration laboratory.

4.2 Balance Calibration

- All analytical balances are calibrated by an accredited calibration laboratory and procedure. The weights used for testing are annually compared to master weights and are traceable to NIST.

4.3 Glassware Calibration

- An in-house procedure is used to calibrate all Class A glassware used in the manufacturing and quality control of CRM/RMs.

5.0 TRACE METALLIC IMPURITIES (TMI) DETERMINED BY ICP-MS AND ICP-OES (µg/mL)

CRM/RMs are tested for trace metallic impurities by Axial ICP-OES and ICP-MS. The result from the most sensitive method for each element, is reported below. Solutions tested by ICP-MS were analyzed in an ULPA-Filtered Clean Room. An ULPA-Filter is 99.9985% efficient for the removal of particles down to 0.3 µm.

M Ag < 0.000917	M Er < 0.000917	O Mn 0.000009	O S 0.001416	O V < 0.000729
O Al 0.000130	M Eu < 0.000917	O Mo < 0.001179	M Sb < 0.000917	M W < 0.001835
M As < 0.003670	O Fe 0.000056	s Na <	O Sc < 0.000121	O Y < 0.000729
M Au < 0.002766	M Ga < 0.000917	M Nb < 0.000917	M Se < 0.022938	O Yb < 0.000036
O B < 0.001824	M Gd < 0.000917	M Nd < 0.000917	O Si 0.001140	O Zn 0.000062
O Ba 0.000036	M Ge < 0.000917	O Ni < 0.001094	M Sm < 0.000917	O Zr < 0.000676
O Be < 0.000060	M Hf < 0.000917	M Os < 0.000922	M Sn < 0.000917	
M Bi < 0.000917	M Hg < 0.001844	O P < 0.024320	O Sr 0.000017	
O Ca 0.001342	M Ho < 0.000917	O Pb < 0.006080	M Ta < 0.000917	
O Cd < 0.000201	M In < 0.000917	M Pd < 0.000917	M Tb < 0.000917	
M Ce < 0.000917	M Ir < 0.000922	M Pr < 0.000917	M Te < 0.003670	
O Co < 0.000608	O K 0.010540	M Pt < 0.000917	M Th < 0.000917	
O Cr < 0.000651	M La < 0.000917	M Rb 0.000761	O Ti < 0.000364	
M Cs 0.001583	O Li < 0.000243	M Re < 0.000917	M Tl < 0.000917	
O Cu < 0.000729	M Lu < 0.000917	M Rh < 0.000917	M Tm < 0.000917	
M Dy < 0.000917	O Mg 0.001228	M Ru < 0.003688	M U < 0.000917	

6.0 INTENDED USE

- For the calibration of analytical instruments and validation of analytical methods as appropriate.

7.0 INSTRUCTIONS FOR THE CORRECT USE OF THIS REFERENCE MATERIAL

7.1 Storage and Handling Recommendations

- Store between approximately 4° - 30°C while in sealed TCT bag.
- While stored in the sealed TCT bag, transpiration of this CRM/RM is negligible. After opening the sealed TCT bag transpiration of the CRM/RM will occur, resulting in a gradual increase in the analyte concentration(s). It is the responsibility of the user to account for this effect. When the bottle is weighed both before and after being placed in storage, the mass difference observed will be a measure of transpiration mass loss.
- After opening the sealed TCT bag keep cap tightly sealed when not in use. Store and use at 20° ± 4°C. Do not pipette from the container. Do not return removed aliquots to container.
- For more information, visit www.inorganicventures.com/TCT.

Atomic Weight; Valence; Coordination Number; Chemical Form in Solution - 22.99 +1 (6) Na+ (aq) largely ionic in nature

Chemical Compatibility -Soluble in HCl, HNO3, H2SO4 and HF aqueous matrices. Stable with all metals and inorganic anions.

Stability - 2-100 ppb levels stable for months in 1% HNO3 / LDPE container. 1-10,000 ppm solutions chemically stable for years in 1-5% HNO3 / LDPE container.

Na Containing Samples (Preparation and Solution) - Metal (Dissolves very rapidly in water); Ores (Lithium carbonate fusion in graphite crucible followed by HCl dissolution - blank levels of Na in lithium carbonate critical); Organic Matrices (Sulfuric / peroxide digestion or nitric/sulfuric/perchloric acid decomposition).

Atomic Spectroscopic Information (ICP-OES D.L.s are given as radial/axial view):

Technique/Line	Estimated D.L.	Order	Interferences (underlined indicates severe)
ICP-MS 23 amu	310 ppt	n/a	46Ti+2 , 46Ca+2
ICP-OES 330.237 nm	2.0 / 0.09 µg/mL	1	Pd, Zn
ICP-OES 588.995 nm	0.03 / 0.006 µg/mL	1	2nd order radiation from R.E.s on some optical designs
ICP-OES 589.595 nm	0.07 / 0.00009 µg/mL	1	2nd order radiation from R.E.s on some optical designs

8.0 HAZARDOUS INFORMATION

- Please refer to the Safety Data Sheet for information regarding this CRM/RM.

9.0 HOMOGENEITY

- This solution was mixed according to an in-house procedure and is guaranteed to be homogeneous. Homogeneity data indicate that the end user should take a minimum sample size of 0.2 mL to assure homogeneity.

10.0 QUALITY STANDARD DOCUMENTATION

10.1 10CFR50 Appendix B - Nuclear Regulatory Commission

- Domestic Licensing of Production and Utilization Facilities

10.2 10CFR21 - Nuclear Regulatory Commission

- Reporting defects and Non-Compliance

10.3 ISO 9001 Quality Management System Registration

- SAI Global File Number 010105

10.4 ISO/IEC Guide 17025 "General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories"

- Chemical Testing - Accredited / A2LA Certificate Number 883.01

10.5 ISO/IEC Guide 34 "General Requirements for the Competence of Reference Material Producers"

- Reference Material Producer - Accredited / A2LA Certificate Number 883.02

11.0 CERTIFICATION, LOT EXPIRATION AND PERIOD OF VALIDITY

11.1 Certification Issue Date

- February 18, 2015

- The certification is valid within the measurement uncertainty specified provided the CRM/RM is stored and handled in accordance with instructions given in Sec 7.1. This certification is nullified if instructions in Sec. 7.1 are not followed or if the CRM/RM is damaged, contaminated, or otherwise modified.

11.2 Period of Validity

- Sealed TCT Bag Open Date: _____

- This CRM/RM should not be used longer than one year from the date of opening the sealed TCT bag or after the date given in Sec. 11.3, whichever comes first. This is contingent upon the CRM/RM being stored and handled in accordance with the instructions given in Sec. 7.1.

11.3 Lot Expiration Date

- February 18, 2018

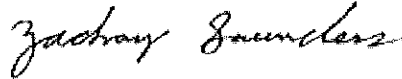
- The date after which this CRM/RM should not be used (See Sec. 11.2).

- The lot expiration date reflects the period of time that the stability of a CRM/RM can be supported by long term stability studies conducted on properly stored and handled CRM/RMs.

12.0 NAMES AND SIGNATURES OF CERTIFYING OFFICERS

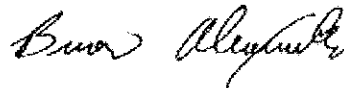
Certificate Prepared By:

Zach Saunders
Product Documentation Technician



Certificate Approved By:

Brian Alexander
PhD., Technical Process Director



Certifying Officer:

Paul Gaines
PhD., Senior Technical Director



Anexo 8. Estándar de potasio, Potassium Standard Inorganic Ventures.



300 Technology Drive
Christiansburg, VA 24073 - USA
inorganicventures.com

CERTIFICATE OF ANALYSIS

tel: 800.669.6799 · 540.585.3030
fax: 540.585.3012
info@inorganicventures.com

1.0 ACCREDITATION / REGISTRATION

INORGANIC VENTURES is accredited to ISO Guide 34, "General Requirements for the Competence of Reference Material Producers" and ISO/IEC 17025, "General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories". Inorganic Ventures is also an ISO 9001 registered manufacturer (SAI Global File Number (010105)).



2.0 PRODUCT DESCRIPTION

Product Code: Single Analyte Custom Grade Solution
Catalog Number: CGK1
Lot Number: H2-K03043
Matrix: 0.1% (v/v) HNO₃
Value / Analyte(s): 1 000 µg/mL ea:
K
Starting Material: KNO₃
Starting Material Lot#: 1727
Starting Material Purity: 99.9989%

3.0 CERTIFIED VALUES AND UNCERTAINTIES

Certified Value: 998 ± 5 µg/mL - weighted mean
Certified Density: 1.000 g/mL (measured at 20 ± 1 °C)

Assay Information:

Assay Method #1	997 ± 7 µg/mL ICP Assay NIST SRM 3141a Lot Number: 051220
Assay Method #2	998 ± 4 µg/mL Gravimetric NIST SRM Lot Number: See Sec. 4.2

- The Calculated Value is a value calculated from the weight of a starting material that has been certified directly vs. a National Institute of Standards and Technology (NIST) SRM/RM. See Sec 4.2 for balance traceability.

The following equations are used in the calculation of the certified value and the uncertainty. Reported uncertainties represent expanded uncertainties expressed at approximately the 95% confidence level using a coverage factor of k = 2.

Characterization of CRM/RM by Two Methods

Certified Value, $X_{CRM/RM}$, where two methods of characterization are used is the weighted mean of the two results:

$$X_{CRM/RM} = [(w_a)(X_a) + (w_b)(X_b)]$$

X_a = mean of Assay Method A with standard uncertainty $u_{char a}$

X_b = mean of Assay Method B with standard uncertainty $u_{char b}$

w_a and w_b = the weighting factors for each method calculated using the inverse square of the variance:

$$w_a = (1/u_{char a})^2 / ((1/u_{char a})^2 + (1/u_{char b})^2)$$

$$w_b = (1/u_{char b})^2 / ((1/u_{char a})^2 + (1/u_{char b})^2)$$

$$CRM/RM \text{ Expanded Uncertainty } (t) = U_{CRM/RM} = k (u_{char a}^2 + u_{char b}^2 + u_{ITS}^2 + u_{STS}^2)^{1/2}$$

k = coverage factor = 2 in all cases at Inorganic Ventures

$u_{char a \& b} = [(w_a)^2 (u_{char a})^2 + (w_b)^2 (u_{char b})^2]^{1/2}$ where $u_{char a}$ and $u_{char b}$ are the square root of the sum of the squares of errors from characterization which include instrument measurement, density, NIST SRM uncertainty, weighing, and volume

u_{bb} = bottle to bottle homogeneity standard uncertainty

u_{ITS} = long term stability standard uncertainty (storage)

u_{STS} = short term stability standard uncertainty (transportation)

Characterization of CRM/RM by One Method

Certified Value, $X_{CRM/RM}$, where one method of characterization is used is the mean of individual results:

$$X_{CRM/RM} = \text{mean of Assay Method A with standard uncertainty } u_{char a}$$

$$CRM/RM \text{ Expanded Uncertainty } (t) = U_{CRM/RM} = k (u_{char a}^2 + u_{bb}^2 + u_{ITS}^2 + u_{STS}^2)^{1/2}$$

k = coverage factor = 2 in all cases at Inorganic Ventures

$u_{char a}$ = square root of the sum of the squares of the errors from characterization which include instrumental measurement, density, NIST SRM uncertainty, weighing, and volume

u_{bb} = bottle to bottle homogeneity standard uncertainty

u_{ITS} = long term stability standard uncertainty (storage)

u_{STS} = short term stability standard uncertainty (transportation)

4.0 TRACEABILITY TO NIST

- This product is traceable to NIST via an unbroken chain of comparisons. The uncertainties for each certified value are reported, taking into account the SRM/RM uncertainty error and the measurement, weighing and volume dilution errors. In rare cases where no NIST SRM/RM are available, the term 'in-house std.' is specified.

4.1 Thermometer Calibration

- All thermometers are NIST traceable through thermometers that are calibrated by an accredited calibration laboratory.

4.2 Balance Calibration

- All analytical balances are calibrated by an accredited calibration laboratory and procedure. The weights used for testing are annually compared to master weights and are traceable to NIST.

4.3 Glassware Calibration

- An in-house procedure is used to calibrate all Class A glassware used in the manufacturing and quality control of CRM/RMs.

5.0 TRACE METALLIC IMPURITIES (TMI) DETERMINED BY ICP-MS AND ICP-OES (µg/mL)

CRM/RMs are tested for trace metallic impurities by Axial ICP-OES and ICP-MS. The result from the most sensitive method for each element, is reported below. Solutions tested by ICP-MS were analyzed in an ULPA-Filtered Clean Room. An ULPA-Filter is 99.9985% efficient for the removal of particles down to 0.3 µm.

M Ag < 0.003284	M Er < 0.000656	O Mn < 0.000200	O S 0.000610	O V < 0.000600
O Al 0.000228	M Eu < 0.000656	O Mo < 0.001500	M Sb < 0.006569	M W < 0.006569
M As < 0.003284	O Fe 0.000091	O Na 0.016013	O Sc < 0.000500	M Y < 0.000656
M Au < 0.000656	M Ga < 0.000656	M Nb < 0.000656	M Se < 0.013138	M Yb < 0.000656
O B < 0.001500	M Gd < 0.000656	M Nd < 0.000656	O Si 0.000198	O Zn 0.000076
O Ba 0.000061	M Ge < 0.006569	O Ni < 0.002000	M Sm < 0.000656	O Zr < 0.000900
O Be < 0.000200	M Hf < 0.001970	n Os <	O Sn < 0.002000	
M Bi < 0.001970	O Hg < 0.001200	O P < 0.005000	O Sr 0.000015	
O Ca 0.000899	M Ho < 0.000656	M Pb < 0.006569	M Ta < 0.001970	
O Cd < 0.000500	M In < 0.000656	M Pd < 0.000656	M Tb < 0.000656	
M Ce < 0.000656	M Ir < 0.000656	M Pr < 0.000656	O Te < 0.019000	
M Co < 0.000656	s K <	M Pt < 0.000656	M Th < 0.000656	
O Cr < 0.002000	M La < 0.000656	M Rb 0.010018	O Ti < 0.000600	
M Cs < 0.003284	O Li < 0.000050	M Re < 0.000656	M Tl < 0.000656	
O Cu 0.001723	M Lu < 0.000656	M Rh < 0.000656	M Tm < 0.000656	
M Dy < 0.000656	O Mg 0.000122	M Ru < 0.000656	M U < 0.000656	

M - Checked by ICP-MS O - Checked by ICP-OES i - Spectral Interference
n - Not Checked For s - Solution Standard Element

6.0 INTENDED USE

- For the calibration of analytical instruments and validation of analytical methods as appropriate.

7.0 INSTRUCTIONS FOR THE CORRECT USE OF THIS REFERENCE MATERIAL

7.1 Storage and Handling Recommendations

- Keep tightly sealed when not in use. Store and use at 20 ± 4°C. Do not pipette from the container. Do not return removed aliquots to container.

Atomic Weight; Valence; Coordination Number; Chemical Form in Solution - 39.10 +1 (6) K+ (aq)

Chemical Compatibility -Soluble in HCl, HNO₃, H₂SO₄ and HF aqueous matrices. Avoid use of HClO₄ due to insolubility of the perchlorate. Stable with all metals and inorganic anions except ClO₄⁻.

Stability - 2-100 ppb levels stable for months in 1% HNO₃ / LDPE container. 1-10,000 ppm solutions chemically stable for years in 1-5% HNO₃ / LDPE container.

K Containing Samples (Preparation and Solution) - Metal (Dissolves very rapidly in water); Ores (Sodium carbonate fusion in Pt0 followed by HCl dissolution-blank levels of K in sodium carbonate critical); Organic Matrices (Sulfuric/peroxide digestion)

Atomic Spectroscopic Information (ICP-OES D.L.s are given as radial/axial view):

Technique/Line	Estimated D.L.	Order	Interferences (underlined indicates severe)
ICP-MS 39 amu	10 ppt	n/a	38ArH, 23Na16O, 78Se
ICP-OES 404.721 nm	1.1 / 0.05 µg/mL	1	U, Ce
ICP-OES 766.490 nm	0.4 / 0.001 µg/mL	1	2nd order radiation from R.E.s on some optical designs
ICP-OES 771.531 nm	1.0 / 0.03 µg/mL	1	2nd order radiation from R.E.s on some optical designs

8.0 HAZARDOUS INFORMATION

- Please refer to the Safety Data Sheet for information regarding this CRM/RM.

9.0 HOMOGENEITY

- This solution was mixed according to an in-house procedure and is guaranteed to be homogeneous. Homogeneity data indicate that the end user should take a minimum sample size of 0.2 mL to assure homogeneity.

10.0 QUALITY STANDARD DOCUMENTATION

10.1 10CFR50 Appendix B - Nuclear Regulatory Commission

- Domestic Licensing of Production and Utilization Facilities

10.2 10CFR21 - Nuclear Regulatory Commission

- Reporting defects and Non-Compliance

10.3 ISO 9001 Quality Management System Registration

- SAI Global File Number 010105

10.4 ISO/IEC Guide 17025 "General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories"

- Chemical Testing - Accredited / A2LA Certificate Number 883.01

10.5 ISO/IEC Guide 34 "General Requirements for the Competence of Reference Material Producers"

- Reference Material Producer - Accredited / A2LA Certificate Number 883.02

11.0 CERTIFICATION, EXPIRATION AND PERIOD OF VALIDITY

11.1 Certification Issue Date

May 28, 2014

11.2 Expiration Date

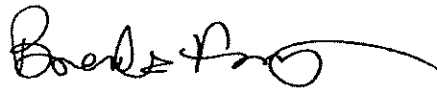
11.3 Period of Validity

- The certification is valid within the measurement uncertainty specified provided the CRM/RM is handled and stored in accordance with instructions given in Sec 7.0 and used prior to the date given in Sec 11.2. This certification is nullified if the CRM/RM is damaged, contaminated, or otherwise modified.

12.0 NAMES AND SIGNATURES OF CERTIFYING OFFICERS


Certificate Prepared By:

Brenda Francis
Product Documentation Technician

Handwritten signature of Brenda Francis in black ink.

Certificate Approved By:

Brian Alexander
PhD., Technical Process Director

Handwritten signature of Brian Alexander in black ink.

Certifying Officer:

Paul Gaines
PhD., Senior Technical Director

Handwritten signature of Paul Gaines in black ink.

Anexo 9. Distribución T-Student.

Distribución *T* de Student

k \ P	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75	0,80	0,85	0,90	0,95	0,975	0,99	0,995	0,9995
1	0,158	0,325	0,510	0,727	1,000	1,38	1,96	3,078	6,314	12,71	31,8	63,7	637
2	0,142	0,289	0,445	0,617	0,816	1,06	1,39	1,886	2,920	4,30	6,96	9,92	31,6
3	0,137	0,277	0,424	0,584	0,765	0,978	1,25	1,638	2,353	3,18	4,54	5,84	12,9
4	0,134	0,271	0,414	0,569	0,741	0,941	1,19	1,533	2,132	2,78	3,75	4,60	8,61
5	0,132	0,267	0,408	0,559	0,727	0,920	1,16	1,476	2,015	2,57	3,36	4,03	6,86
6	0,131	0,265	0,404	0,553	0,718	0,906	1,13	1,440	1,943	2,45	3,14	3,71	5,96
7	0,130	0,263	0,402	0,549	0,711	0,896	1,12	1,415	1,895	2,36	3,00	3,50	5,40
8	0,130	0,262	0,399	0,546	0,706	0,889	1,11	1,397	1,860	2,31	2,90	3,36	5,04
9	0,129	0,261	0,398	0,543	0,703	0,883	1,10	1,383	1,833	2,26	2,82	3,25	4,78
10	0,129	0,260	0,397	0,542	0,700	0,879	1,09	1,372	1,812	2,23	2,76	3,17	4,59
11	0,129	0,260	0,396	0,540	0,697	0,876	1,09	1,363	1,796	2,20	2,72	3,11	4,44
12	0,128	0,259	0,395	0,539	0,695	0,873	1,08	1,356	1,782	2,18	2,68	3,06	4,32
13	0,128	0,259	0,394	0,538	0,694	0,870	1,08	1,350	1,771	2,16	2,65	3,01	4,22
14	0,128	0,258	0,393	0,537	0,692	0,868	1,08	1,341	1,761	2,14	2,62	2,98	4,14
15	0,128	0,258	0,393	0,536	0,691	0,866	1,07	1,337	1,753	2,13	2,60	2,95	4,07
16	0,128	0,258	0,392	0,535	0,690	0,865	1,07	1,333	1,746	2,12	2,58	2,92	4,02
17	0,128	0,257	0,392	0,534	0,689	0,863	1,07	1,330	1,740	2,11	2,57	2,90	3,96
18	0,127	0,257	0,392	0,534	0,688	0,862	1,07	1,328	1,734	2,10	2,55	2,88	3,92
19	0,127	0,257	0,391	0,533	0,688	0,861	1,07	1,325	1,729	2,09	2,54	2,86	3,88
20	0,127	0,257	0,391	0,533	0,687	0,860	1,06	1,323	1,725	2,09	2,53	2,84	3,85
21	0,127	0,257	0,391	0,532	0,686	0,859	1,06	1,321	1,721	2,08	2,52	2,83	3,82
22	0,127	0,256	0,390	0,532	0,686	0,858	1,06	1,319	1,717	2,07	2,51	2,82	3,79
23	0,127	0,256	0,390	0,532	0,685	0,858	1,06	1,318	1,714	2,07	2,50	2,81	3,77
24	0,127	0,256	0,390	0,531	0,685	0,857	1,06	1,316	1,711	2,06	2,49	2,80	3,74
25	0,127	0,256	0,390	0,531	0,684	0,856	1,06	1,315	1,708	2,06	2,48	2,79	3,72
26	0,127	0,256	0,390	0,531	0,684	0,856	1,06	1,314	1,706	2,06	2,48	2,78	3,71
27	0,127	0,256	0,389	0,531	0,684	0,855	1,06	1,313	1,703	2,05	2,47	2,77	3,69
28	0,127	0,256	0,389	0,530	0,683	0,855	1,06	1,311	1,701	2,05	2,47	2,76	3,67
29	0,127	0,256	0,389	0,530	0,683	0,854	1,05	1,310	1,699	2,04	2,46	2,76	3,66
30	0,127	0,256	0,389	0,530	0,683	0,854	1,05	1,303	1,697	2,04	2,46	2,75	3,65
∞	0,126	0,253	0,385	0,524	0,674	0,842	1,04	1,282	1,645	1,96	2,33	2,58	3,29

P ($T \leq t$) para *k* grados de libertad. Por ejemplo, para *k* = 2 grados de libertad, P ($T \leq 0,142$) = 0,55. P ($T \geq 0,142$) = 0,45.

PARA GRADOS ACADÉMICOS DE LICENCIADOS (TERCER NIVEL)

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL ECUADOR

DECLARACIÓN DE AUTORIZACIÓN

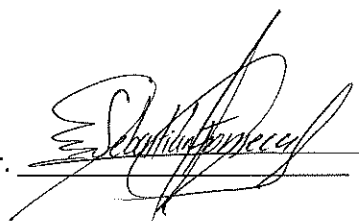
Yo, Esteban Sebastián Fonseca Montalvo, C.I. 1722665682 autor del trabajo de graduación intitulado: "Aplicación de un método espectrofotométrico de absorción atómica para el análisis de: hierro, calcio, magnesio, potasio, y sodio en cemento portland", previa a la obtención del grado académico de LICENCIADO EN CIENCIAS QUÍMICAS CON MENCIÓN EN QUÍMICA ANALÍTICA en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales:

1.- Declaro tener pleno conocimiento de la obligación que tiene la Pontificia Universidad Católica del Ecuador, de conformidad con el artículo 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior, de entregar a la SENESCYT en formato digital una copia del referido trabajo de graduación para que sea integrado al Sistema Nacional de Información de la Educación Superior del Ecuador para su difusión pública respetando los derechos de autor.

2.- Autorizo a la Pontificia Universidad Católica del Ecuador a difundir a través de sitio web de la Biblioteca de la PUCE el referido trabajo de graduación, respetando las políticas de propiedad intelectual de Universidad.

Quito, 29 de abril de 2015

Sr.



C.I: 172266568-2