



LABORATORIO TECNOLÓGICO DEL URUGUAY

“Evaluación de desempeño analítico de método de distribución de tamaño de partículas por difracción láser dinámica, comparación contra el método clásico de la pipeta para limo y arcilla.”



AUTORES: Ricardo Irigaray^[1], Diana Miguez^[1] y José Fuentes^[2].

INSTITUCIONES INVOLUCRADAS: Laboratorio Tecnológico del Uruguay, Depto. De Aguas y Productos Químicos, Facultad de Química^[2], Montevideo, Uruguay.

Introducción

Este trabajo tiene como objetivo evaluar el desempeño analítico de un método nuevo que deriva de equipamiento y tecnología recientemente incorporada en el laboratorio. Esta nueva tecnología para la determinación de la distribución de tamaño de partículas se basa en la detección de luz láser difractada, utilizando el equipo tri-láser Microtrac S3500.

En la evaluación se comprobó la exactitud del método de distribución de tamaño de partículas por difracción láser dinámica mediante estándares NIST certificados y

trazables. Para una constatación práctica del método laser se corrió uno de los estándares mediante microscopía óptica método de referencia [2] en un microscopio NIKON ELIPSE E800 e interpretado los datos en el software "Image-Pro Plus" y se comparó estadísticamente.

Para el método clásico de la pipeta para limo y arcilla [1] fundamentado en el principio físico de la sedimentación fue comparado contra el método de difracción láser. La comparación estadística para muestras independientes mediante una muestra de arcilla (caolín) encontró diferencias significativas entre medias. Para la comparación se utilizó el contraste t para la igualdad de medias y la comparación de la dispersión de los datos por el test de contraste F.

La muestra utilizada en la comparación de métodos es el Caolín. Por el tamaño de partículas es ideal para el método de sedimentación (método de la pipeta para limo y arcilla) y su homogeneidad evita un pretratamiento de muestra buscando representatividad en la medición. El caolín es $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ (disilicato aluminico dihidratado) y tiene un índice de refracción de 1,56 (dato utilizado para el método tri-láser).

Materiales y métodos

Distribución de tamaño de partículas por método tri-láser (Microtrac).

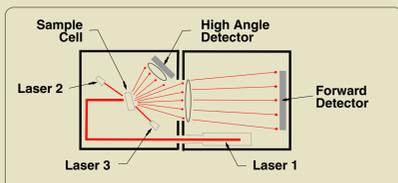
Utilizando la tecnología patentada tri-láser el S3500 proporciona información precisa y tamaño de las partículas contable y repetible para aplicaciones que van desde la investigación y desarrollo a la producción de proceso y control de calidad. El sistema tri-láser utiliza la medición precisa angular de la luz dispersada a través de una completa gama de 160 grados angulares con tres láseres y dos conjuntos de detectores. El análisis de la luz dispersada para determinar el tamaño de las partículas utiliza la teoría de Mie de la dispersión angular del análisis de partículas.



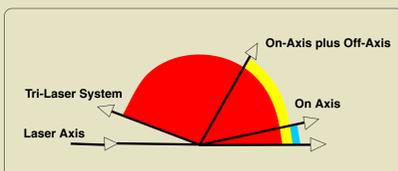
Especificaciones

El dispositivo está compuesto por tres componentes:

- 1) Control de distribución de muestra.
- 2) Tri-láser medidor de tamaño de partícula por difracción de luz láser.
- 3) Ordenador.



El dispositivo medidor de partículas está compuesto por tres emisores de luz láser, dos lentes colectoras de ángulos, dos detectores y una celda donde se encuentra la muestra en cuestión.



Tiene un rango de trabajo de 0,024 a 2800 micrómetros. Esto se debe a la posición estratégica de láseres y detectores, cubriendo una detección de haces difractado y refractados de 160°.

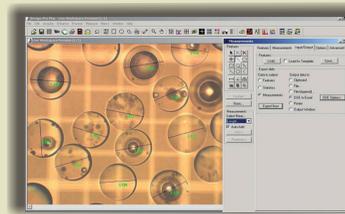
Consta con un software exclusivo para el equipo "FLEX", este permite configurar las condiciones de las corridas a realizar y poder guardarlas para recurrir a ellas cuando se desee.

Técnica: Suministrada por el fabricante.

Microscopía óptica.

La microscopía óptica para la caracterización de partículas es una técnica adecuada para partículas con un tamaño de 1 micrómetro o superior. El límite inferior está determinado por la resolución del microscopio. El límite superior es menos estricto y está determinado para la caracterización de partículas de mayor tamaño. Además de la microscopía óptica, existen diversas técnicas alternativas para la caracterización de partículas. La microscopía óptica es una técnica sumamente recomendable para caracterizar partículas que no son esféricas, método que también puede construir la base de otros métodos de calibración más rutinarios y más rápidos.

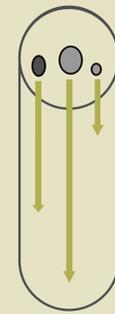
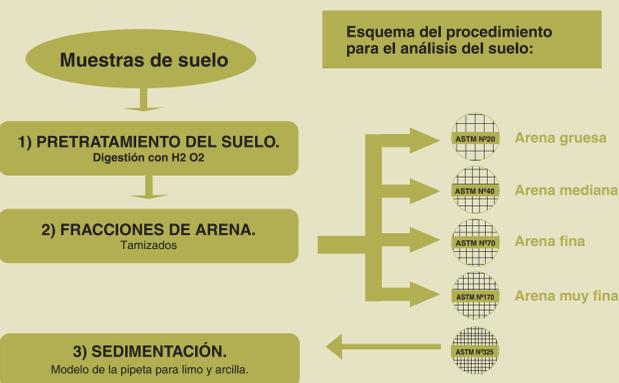
Si se trata de partículas esféricas, el tamaño está definido por el diámetro. Si se trata de partículas irregulares (no esféricas), hay distintas definiciones del tamaño de partículas.



Técnica: Basada en "USP 32 - N124" Pruebas Físicas - <776> Microscopía Óptica.

Distribución de tamaño de partículas (análisis mecánico).

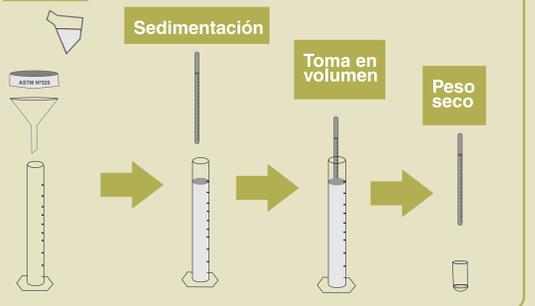
	Milímetros	Milímetros
Arena muy gruesa	2,0 - 1,0	2000 - 1000
Arena gruesa	1,0 - 0,5	1000 - 500
Arena mediana	0,5 - 0,25	500 - 250
Arena fina	0,25 - 0,10	250 - 100
Arena muy fina	0,10 - 0,05	100 - 50
Limo	0,05 - 0,002	50 - 2
Arcilla	Menos de 0,002	Menores de 2



Ley de Stokes

La Ley de Stokes se refiere a la fuerza de fricción experimentada por objeto esféricos moviéndose en el seno de un fluido viscoso en un régimen laminar.

Filtrado



Técnica: Basada en "Métodos físicos y químicos de análisis de suelos y aguas" Capítulo II - Análisis físico de suelos; Distribución del tamaño de partícula (análisis mecánico).

Discusión de resultados y conclusión

Evaluación de desempeño analítico de método de distribución de tamaño de partículas por difracción láser dinámica.

Los tamaños de partículas de los dos estándares medidos en el Microtrac entran dentro de los rangos especificados para los percentiles que denota NIST en los certificados.

Para la microscopía solo es posible la medición de uno de los estándares por las limitaciones del método para el tamaño de partículas. El estándar N° 159236 no es posible su medición y el estándar N° 159242 posibilita la medición por el tamaño de sus partículas; para los percentiles 10, 50 y 90 microscopía cumple con los rangos especificados por NIST.

Comparación contra el método clásico de la pipeta para limo y arcilla.

En la comparación de medias para un nivel de significación de 95% el P-valor arrojado por este test es muy pequeño y por eso lo expresa 0,0 (<0,05), esto significa que las diferencias entre las medias son significativas o estadísticamente no son comparables.

Dentro de la comparación de sedimentación contra Microtrac también se contempla la variabilidad de los datos para cada método y probable homogeneidad entre ambos.

El test de *contraste F* arroja un P-valor de 0,00013 (>0,05) para un nivel de significación de 95%. Esto significa que las varianzas no son significativamente iguales, existe una mayor variabilidad en los datos obtenidos en la sedimentación que los del Microtrac.

Considerando solo los métodos sin resultados asociados el método de la pipeta en la sedimentación posee mucha incertidumbre debido a todas las variables que se consideran y miden, aparte del tiempo que demanda realizar una corrida (4hs de sedimentación más 18hs para el residuo seco).

En cambio el Microtrac por ser un método óptico no contempla ninguna otra incertidumbre aparte de la calibración del equipo y la veracidad de los datos de la muestra que son ingresados en el software, una corrida demanda solo 5 minutos.

Bibliografía

- [1] Dewis, J; Freitas, F. Boletín de suelos de la FAO "Método físicos y químicos de análisis de suelos y agua" 1984.
- [2] USP 32 - NF 24 Pruebas Físicas - <776> Microscopía Óptica.

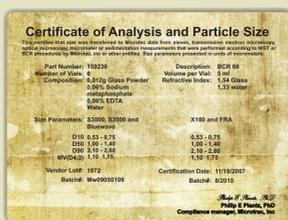
Datos experimentales

Evaluación de exactitud para Microtrac y Microscopía.

El procesamiento de estos datos está íntimamente asociado a los certificados en los cuales se encuentran expresados los rangos correspondientes de los percentiles caracterizado para cada uno de los estándares.

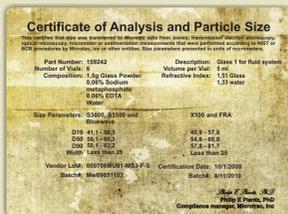
Estándar Silica BCR66 30.06.10
N° 159236.
Microtrac.

Percentiles	Volumen (µm³)
D10	0,596
D50	1,296
D90	2,756
Media V	1,622



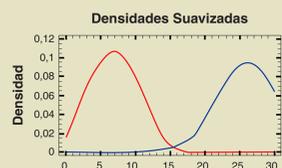
Estándar - glass 1- 27.07.10
N° 159242.
Microtrac.

Percentiles	Volumen (µm³)
D10	47,36
D50	58,27
D90	74,50

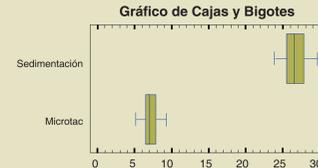


Percentiles	Volumen (µm³)
D10	54,0
D50	59,0
D90	62,0

Comparación de sedimentación contra Microtrac.



Comparación de Medias Independientes. Resumen del Muestreo
Muestra 1: Sedimentación
Muestra 2: Microtrac
Muestra 1: 21 valores 18,7675 hasta 29,0909
Muestra 2: 21 valores 5,17 hasta 9,06



Resumen Estadístico - Sedimentación Microtrac
Frecuencia: 21 21 / Media: 25,7345; 7,00714 -
Varianza: 6,43346; 1,02482 -
Desviación típica: 2,53643; 1,01233 -
Error estándar: 0,553494; 0,22091 -
Mínimo: 18,7675; 5,17 / Máximo: 29,0909; 9,06 -
Rango: 10,3234; 3,89 -

Contrastes t de comparación de medias
Hipótesis nula: media1 = media2
Hipótesis alt: media1 < media2
Suponiendo varianzas iguales: t = 31,4244 P-Valor = 0,0

Puesto que el p-valor calculado es inferior a 0,05 (nivel de significación de 95%), podemos rechazar la hipótesis nula en favor de la alternativa.

Comparación de Desviaciones Típicas - Sedimentación Microtrac
GL 20 20
Cociente de varianzas = 6,27764
95,0% Intervalos de Confianza
Cociente de varianzas: [2,54724, 15,4712]
Contrastes F para comparar varianzas
Hipótesis nula: sigma1 = sigma2
(1) Hipótesis alt: sigma1 < sigma2
F = 6,27764 P-Valor = 0,000134251

Dado que el intervalo no contiene el valor 1,0, existe diferencia estadísticamente significativa entre las desviaciones típicas de las dos muestras para un nivel de significación del 95,0%. Puesto que el p-valor calculado es inferior a 0,05, podemos rechazar la hipótesis nula en favor de la alternativa.