



PRISMA ODS

REVISTA MULTIDISCIPLINARIA SOBRE DESARROLLO SOSTENIBLE

ISSN: 3072-8452

EVALUACIÓN Y COMPARACIÓN DEL DESEMPEÑO ANALÍTICO PARA ANÁLISIS DE SUPERFICIES DE COMPOSICIÓN QUÍMICA ELEMENTAL UTILIZANDO EDS-WDS

*EVALUATION AND COMPARISON OF ANALYTICAL
PERFORMANCE FOR ELEMENTAL CHEMICAL
COMPOSITION SURFACE ANALYSIS USING EDS-
WDS*

AUTORES

**JOSÉ MANUEL JUÁREZ
GARCÍA**

UNIVERSIDAD
POLITÉCNICA DE
QUERÉTARO
MÉXICO

**JORGE MORALES
HERNÁNDEZ**

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y
DESARROLLO TECNOLÓGICO EN
ELECTROQUÍMICA (CIDETEQ)
MÉXICO

**JUAN MANUEL PEÑA
AGUILAR**

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA
DE QUERÉTARO / UNIR
MÉXICO

**MAYLÚ GUADALUPE
ROMERO SÁNCHEZ**

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA
DE QUERÉTARO/ TECN-
M-QUERÉTARO
MÉXICO

**LAURA LUZ HERNÁNDEZ
BALDERAS**

COLEGIO NACIONAL DE
EDUCACIÓN PROFESIONAL
TÉCNICA, ROBERTO RUÍZ
OBREGÓN
MÉXICO

**ALEJANDRO FLORES
RANGEL**

UNIVERSIDAD
POLITÉCNICA DE LA
ZONA METROPOLITANA
DE GUADALAJARA
MÉXICO

RICARDO LUNA RUBIO

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA
DE CORREGIDORA
MÉXICO

Evaluación y Comparación del Desempeño Analítico para Análisis de Superficies de Composición Química Elemental Utilizando EDS-WDS

Evaluation and Comparison of Analytical Performance for Elemental Chemical
Composition Surface Analysis Using EDS–WDS

José Manuel Juárez García

josman_jg@yahoo.com.mx

<https://orcid.org/0000-0002-2303-5420>

Universidad Politécnica de Querétaro
México

Jorge Morales Hernández

jmorales@cideteq.mx

<https://orcid.org/0000-0002-8892-128X>

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ)
México

Juan Manuel Peña Aguilar

juan.aguilar@uteq.edu.mx

<https://orcid.org/0000-0002-7605-238X>

Universidad Tecnológica de Querétaro / Unir México
México

Maylú Guadalupe Romero Sánchez

maylu.romero@upq.edu.mx

<https://orcid.org/0000-0003-1696-5811>

Universidad Politécnica de Querétaro/ TecNM-Querétaro
México

Laura Luz Hernández Balderas

laluzhbl@hotmail.com

<https://orcid.org/0009-0009-6356-8721>

Colegio Nacional de Educación Profesional Técnica, Roberto Ruíz Obregón
México

Alejandro Flores Rangel

alejandro.flores@upq.edu.mx

<https://orcid.org/0000-0002-9637-7886>

Universidad Politécnica de Querétaro/ TecNM-Querétaro
México

Ricardo Luna Rubio

ricardo.luna.rubio@gmail.com

<https://orcid.org/0009-0007-5644-2456>

Universidad Tecnológica de Corregidora
México

Artículo recibido: 29/12/2025

Aceptado para publicación: 03/02/2026

Conflictos de Intereses: Ninguno que declarar

RESUMEN

En este trabajo se propuso un modelo para la estimación de la incertidumbre que incluye errores sistemáticos y aleatorios, para la medición de la composición química elemental mediante un material de referencia certificado del NIST, además se evaluó el desempeño analítico de varios laboratorios que realizan mediciones en superficies mediante el espectrómetro de dispersión de longitud de onda de rayos X y el espectrómetro de dispersión de energía de rayos X, acoplados a un SEM o EPMA y, en su caso, prepararse para la acreditación de sus laboratorios en estos ensayos. Los participantes midieron la concentración química elemental de Cu y Au y los resultados obtenidos por los laboratorios participantes se presentan y evalúan utilizando el criterio del error cuadrático medio (MSE), en esta prueba se solicitaron parámetros de medición que todos los participantes pudieron reproducir para evitar en lo posible diferencias al realizar la cuantificación y para una mejor comparación de los resultados del laboratorio contra los valores de referencia, además, este documento se puede tomar como referencia para la evaluación de los parámetros de validación más frecuentemente solicitados para obtener la acreditación bajo los requisitos de la norma ISO/IEC 17025.

Palabras clave: rayos x, espectrómetro de dispersión de longitud de onda, espectrómetro de dispersión de energía, rendimiento analítico

ABSTRACT

In this work, a model was proposed for the estimation of uncertainty that includes systematic and random errors, for the measurement of the elemental chemical composition using a NIST certified reference material. In addition, the analytical performance of several laboratories that make measurements on surfaces by means of X-ray wavelength dispersion spectrometer and X-ray energy dispersive spectrometer, coupled to an SEM or EPMA was evaluated and, where appropriate, to be prepared for the accreditation of their laboratories in these tests. The participants measured the elemental chemical concentration of Cu and Au and the results obtained by participating laboratories are presented and evaluated using the mean square error (MSE) criterion, in this test measurement parameters that all participants could reproduce were requested to avoid as much as possible differences when performing the quantification and for a better comparison of laboratory results against reference values, also, this paper can be taken as a reference for the evaluation of the validation parameters more frequently requested to get the accreditation under the requirements of the ISO/IEC 17025 standard.

Keywords: x-ray, wavelength dispersion spectrometer, energy dispersive spectrometer, analytical performance

INTRODUCCIÓN

La cuantificación de la composición química elemental mediante un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X (EDS) o un espectrómetro de dispersión de longitud de onda de rayos X (WDS) acoplado a un microscopio electrónico de barrido (SEM) o como parte fundamental de la microsonda (EPMA), es una técnica analítica muy utilizada en diferentes campos de la ciencia, alrededor del mundo existen más de 6000 de estos equipos. La información recopilada con estas técnicas es de gran ayuda, ya que típicamente se pueden analizar casi todos los elementos de la tabla periódica, sin embargo, los laboratorios que realizan estas mediciones necesitan evaluar objetivamente su calidad y la participación en pruebas de comparación es una herramienta muy útil para este propósito.

No importando lo que cueste, cualquier laboratorio de pruebas y calibración debe ser reconocido por la calidad de sus resultados. La norma ISO/IEC 17025 [1] establece los requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración. Los laboratorios acreditados con ISO/IEC 17025 deben cumplir sus requisitos agrupados en dos campos principales: (1) Requisitos de Gestión; parte 4 de la norma, y (2) Requisitos Técnicos; descrito en el apartado 5 de la norma. Si el laboratorio está certificado con la norma ISO 9001 [2], debe estar cumpliendo con la sección 4 de la norma ISO/IEC 17025. Sin embargo, la sección 5 exige conocimiento y experiencia en temas especializados, tales como fundamentos de metrología, validación de métodos y estimación de incertidumbre. Por lo tanto, la validación de métodos es un tema fundamental en cualquier laboratorio debido a los beneficios que se obtienen al demostrar su competencia técnica y la validez de sus resultados. Por otro lado, las técnicas analíticas de EDS y WDS existen desde hace más de 60 años. En este tiempo, han mantenido un papel central en el microanálisis debido a su eficacia para medir los rayos X de forma reproducible y a su alta resolución espectral. Por lo anterior, EDS y WDS llevan muchos años en el mercado y siguen siendo el sistema analítico de rayos X preferido por muchos, principalmente debido a sus cualidades de resolución espectral. Las ventajas del microanálisis pueden reforzarse teniendo información sobre la validación del método aplicado para obtener resultados confiables. La información de validación del método es crucial para tener una buena estimación de la incertidumbre del resultado de la medición [4].

Debido a que falta información sobre la validación de métodos con microanálisis WDS y EDS, los autores esperan contribuir con información novedosa. De aquí que se estudió un método para la determinación de la composición química elemental de una aleación binaria Au-Cu. Se informa de la evaluación con los siguientes parámetros: selectividad, límite de detección, intervalo lineal, sensibilidad, precisión, veracidad e incertidumbre. Además, el objetivo del estudio piloto es determinar con alta exactitud el % de fracción de masa de aleaciones binarias cobre-oro mediante microanálisis por EDS y WDS.

Desarrollo experimental para estimar la incertidumbre de medición

METODOLOGÍA

Materiales

SRM 482 NIST [5] es un conjunto de 6 cables con diferente composición química elemental de la aleación binaria Au-Cu, tabla 1. Hay dos alambres metálicos puros, uno de Au al 100 % y otro de 100 % Cu y cuatro aleaciones binarias Au-Cu con composiciones químicas nominales expresadas como fracción porcentual de masa: Au20-Cu80, Au40-Cu60, Au60-Cu40 y Au80-Cu20. En su forma inicial, las aleaciones y los patrones puros eran alambres con un diámetro de aproximadamente 0,5 mm. Se cortaron y se encajaron a presión en una cápsula de disco de carbono, luego se desbastaron con papel Si hasta el grado 4000, se pulieron con suspensiones de diamante de 1 μm y 0,06 μm . Finalmente, se empleó pulverización catódica con argón para eliminar de la muestra las partículas espurias de carbono que permanecían en la superficie y finas partículas de Cu-Au, esparcidas sobre la superficie. La aleación Au80-Cu20 se consideró como muestra de prueba, mientras que las demás aleaciones se utilizaron como muestra estándar y de control.

Tabla 1. Valores de la composición química del SRM 482 del NIST SRM 482

	Cu	U (K=2)	Au	U (k=2)
M1	79.80	2.39	20.10	0.60
M2	59.90	1.80	40.10	1.20
M3	39.60	1.19	60.30	1.81
M4	19.80	0.59	80.10	2.40
Oro puro	0.00	0.00	100.00	1.00
Cobre puro	100.00	1.00	0.00	0.00

Fuente: Elaboración propia.

Equipo de medición para la validación y cálculo de incertidumbre

Las mediciones se realizaron utilizando una microsonda analítica (EPMA) modelo Super-Probe JXA 8200 JEOL equipado con 3 WDS, cada uno de los cuales contenía 2 cristales analizadores. También el JXA-8200 dispone de un EDS Si (Li), ventana Be Thermo Noran, 130,8 eV a 5,9 keV. Inclinação de la muestra 0°, ángulo de despegue 40°. El EDS marca JEO con ángulo de elevación 40° y ángulo de azimutal 140°, distancia de inserción 87 mm, altura 11 mm.

La microsonda se controla con el software JXA-8200 JEOL V01.03. El registro y análisis de los datos se realizó con el mismo software. La EPMA tiene un sistema operativo UNIX; por lo tanto, no fue posible obtener archivos espectrales en formato emsa.

Condiciones experimentales para evaluación de incertidumbre y evaluación de laboratorios

Se utilizaron los siguientes parámetros y procedimientos, de acuerdo con la norma ISO 22309:2011 e ISO 22489:2016, tabla 2.

Tabla 2. Condiciones y parámetros sugeridos utilizados en la cuantificación para el análisis EDS y WDS

EDS		
1	Voltaje de excitación	a) 25 kV para Cu-K α y Au-L α , b) 5 kV para Cu-L α y Au-M α .
2	Tiempo muerto	Debajo de 25%.
3	Conteos totales del espectro	Alrededor de 250,000 conteos en el espectro.
4	Número de mediciones	Análisis en 10 lugares diferentes, bien separados, evitando bordes y defectos visibles como óxidos.
5	Área de análisis	Barrido en áreas de 5 μ m x 5 μ m.
6	Tipo de cuantificación	Con materiales de referencia
7	Corriente del haz de electrones	1.4 E-8 to 2.4 E8- A.
8	Distancia de trabajo	11 mm.

Fuente: Elaboración propia.

WDS		
1.	Voltaje de excitación	(a) 25 kV para Cu-K α and Au-L α (b) 5 kV para Cu-L α and Au-M α
2.	Conteos totales del espectro	Utilice corrientes bajas, por ejemplo., 18.000 cts / seg o menos (minimiza la incertidumbre del tiempo muerto).
3.	Cristales	AuL α -LiF; CuK α - LiF; CuL α - TAP; AuM α - PET.
4.	Tiempo de adquisición	40 s o 80 s en el pico; 10 s o 20 s para ruido de fondo.
5.	Número de mediciones	Obtenga puntos en 7-10 ubicaciones diferentes, bien separados, alrededor de la muestra (tanto para las aleaciones como para los estándares), evite los bordes y todas las imperfecciones obvias, tomando datos de las aleaciones, promediando los valores de los dos conjuntos de lecturas para cada material de referencia.
6.	Área de análisis	Análisis puntual.
7.	Background (ruido de fondo)	Ya sea el promedio de lecturas de ambos lados del pico o lecturas de los elementos puros.
8.	Corriente del haz de electrones	Después de cada medición puntual.
9.	Procesamiento de datos	Se deben hacer correcciones a los datos sobre la deriva del haz y el tiempo muerto. Las correcciones del ruido de fondo deben ser hechos a los datos del conteo promedio de los picos, para cada una de las aleaciones, así como a para cada estándar antes de calcular el valor de k.

Fuente: Elaboración propia.

RESULTADOS

Resultados de la estimación de incertidumbre

Definición de mensurando

La base del microanálisis cuantitativo de rayos X es que, en una primera aproximación:

$$\frac{C_{muestra}}{C_{std}} = \frac{I_{muestra}}{I_{std}} = k_{valor} \quad (1)$$

Donde C es la concentración másica (peso) de un elemento. I es la intensidad de rayos X característica medida para el elemento (corregida por el ruido de fondo, superposición de picos y tiempo muerto). El subíndice "muestra" denota la concentración e intensidad del elemento en la muestra, y "estándar" se refiere al estándar de concentración conocida; generalmente es un elemento puro. La relación de las intensidades características medidas en el estándar se conoce como "relación k" o "valor k". El signo de proporcionalidad en la ecuación (1) indica que la relación entre la concentración y la intensidad característica de los rayos X no es exacta. Existen "efectos de matriz", derivados de la naturaleza de las interacciones de los electrones y los rayos X con la materia, que modifican las intensidades medidas y que dependen de la composición desconocida de la muestra. Se utilizan diversos enfoques (ZAF, phi (rho)-z, empírico) para calcular los factores de corrección de los efectos de matriz.

Selectividad

La selectividad de un método generalmente se investiga estudiando su capacidad para medir el analito de interés en muestras en las que se han introducido deliberadamente interferencias específicas (aquellas que se cree que probablemente estén presentes en las muestras) [6]. La selectividad del método se evaluó a través de la capacidad de los cristales EDS y WDS para discriminar la energía de los elementos de interés Cu y Au, a diferentes voltajes de aceleración y utilizando diferentes líneas de rayos X, a) 25 kV, Cu-K α y Au-L α , b) 5 kV, Cu-L α y Au-M α .

No se encontraron interferencias en las líneas de rayos X seleccionadas con las diferentes condiciones ensayadas. En la tabla 1 se muestran las condiciones experimentales utilizadas para el análisis de cada uno de los elementos, voltaje de aceleración y distancia de trabajo. Los resultados de las mediciones de la aleación Au80-Cu20, tomadas como muestra, también se incluyen en la tabla 1. El estándar Au80-Cu20 se midió con un haz de electrones de 5 y 25 kV. En estas condiciones, se registraron 7 zonas de microanálisis con una duración de 40 s cada uno. La selectividad del método de microanálisis EDS y WDS para la aleación Au-Cu fue mediante la estimación del coeficiente de variación o desviación estándar relativa.

Los resultados de la desviación estándar relativa (RSD) fue de 0,39 a 0,76 % para Au y 0,71 a 0,88 % para Cu utilizando el EDS; RSD fue de 0 % para Au y 0,67 a 0,76 de Cu utilizando WDS. Por lo tanto, demostramos la capacidad del método para confirmar la identidad del analito y la capacidad para medir el analito aislado y con interferencias por el efecto de la aleación binaria, tomada como muestra, resultados también incluidos en la tabla 3.

Tabla 3. Condiciones experimentales y resultados para la evaluación de selectividad EDS y WDS.

EDS				
Voltaje de aceleración	Au80-Cu20 @ 5 kV		Au80-Cu20 25 kV	
Corriente del haz	0.301 nA		0.068 nA	
Línea de rayos X por elemento	Au-Mα	Cu-Lα	Au-Lα	Cu-Kα
Conteos	298584	63772	26196	25105
% RSD	0.39	0.71	0.76	0.88

Fuente: Elaboración propia.

WDS				
Voltaje de aceleración	Au80-Cu20 @ 5 kV 50 nA		Au80-Cu20 @ 25 kV 17 nA	
Cristal analizador	PET	TAP	LiF	LiF
Línea de rayos X por elemento	Au-Mα	Cu-Lα	Au-Lα	Cu-Kα
Conteos	452592.5	279216.8	215934	176421.2
% RSD	0	0.67	0.7	0.76

Fuente: Elaboración propia.**Límite de detección y de cuantificación**

El límite de detección (LOD) se basó en el análisis de muestras blanco siguiendo el procedimiento de medición. El cálculo del LOD se realizó mediante la medición de alambres metálicos puros. Se utilizó alambre de Cu puro para determinar el límite de detección de Au, considerando este alambre como un blanco de muestra para Au. Mientras que, para determinar el límite de detección de Cu, se midió alambre de Au puro. Se realizaron diez mediciones independientes del blanco de las muestras bajo condiciones de repetibilidad.

Según lo sugerido por el grupo de trabajo de validación del método de Eurachem [7], el LOD se calculó utilizando la ecuación (2) a través de la desviación estándar de la medición de los estándares 100 % Cu y 100 % Au.

De acuerdo a lo sugerido por el grupo de trabajo de validación de métodos de la Eurachem [7], el LOD se calculó utilizando la ecuación (2) a través de la desviación estándar de la medición de los estándares de 100 % Cu y 100 % Au.

$$LOD = 3S'_0 \quad (2)$$

Dónde:

$$S'_0 = \frac{S_0}{\sqrt{n}} \quad (3)$$

S_0 – desviación estándar estimada de n resultados simples a una concentración cercana a cero.

S'_0 – desviación estándar utilizada para cálculo de LOD.

n – es el número de réplicas.

El límite de cuantificación (LOQ) es un parámetro asociado al LOD. LOQ es el nivel más bajo de analito que se puede determinar con un nivel aceptable de confianza. En la práctica, según el grupo de trabajo de la Eurachem, la mayoría de las convenciones calculan el LOQ

como la concentración del analito correspondiente a la desviación estándar más baja obtenida S_0 , multiplicada por un factor, kQ . El valor predeterminado de la IUPAC para kQ es 10 [8] y si la desviación estándar es aproximadamente constante en concentraciones bajas, este multiplicador corresponde a una desviación estándar relativa (RSD) del 10 %.

La Tabla 4 muestra la información considerada en el cálculo del límite de detección del método. También se incluye la relación señal/ruido (S/R).

Tabla 4. Información LOD y LOQ para la aleación Au80-Cu20 (conteos)

EDS									
25 kV 0.068 nA									
Au-L□					Cu-K□				
Señal (S)	Ruido (R)	Relación S/R	LOD	LOQ	Señal (S)	Ruido (R)	Relación S/R	LOD	LOQ
32022	253	126	28.5	285	105111	305	344	39.4	394

Fuente: Elaboración propia.

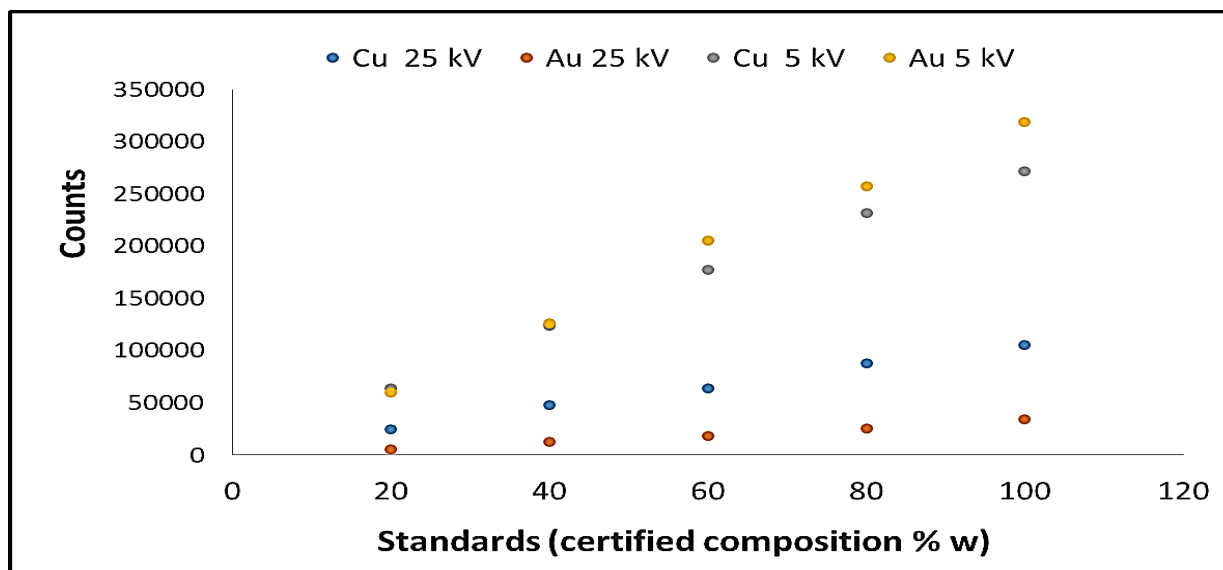
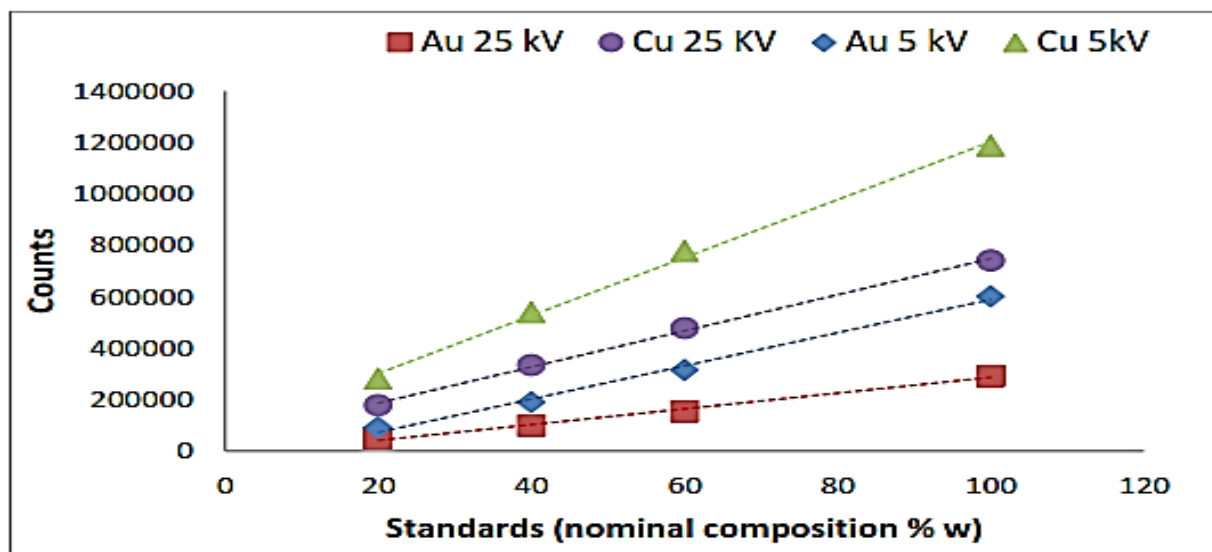
WDS									
25 kV, 17 nA									
Au-L□					Cu-K□				
Señal (S)	Ruido (R)	Relación S/R	LOD	LOQ	Señal (S)	Ruido (R)	Relación S/R	LOD	LOQ
291301.7	2963.3	98.3	0.87	0.23	740750.1	727	1018.9	1.15	0.33

Fuente: Elaboración propia.

Intervalo de trabajo

Para establecer el intervalo de trabajo del equipo, se midieron los estándares Au100, Au60-Cu40, Au40-Cu60, Au20-Cu80 y Cu100 10 veces en la superficie de cada alambre. Las mediciones se obtuvieron con un haz de electrones de 5 y 25 kV respectivamente. El valor promedio de las mediciones se utilizó para construir la curva de respuesta. La Figura 1 muestra la función de calibración obtenida a través de cuatro puntos de calibración. Se obtuvo un factor de correlación (r) alto superior a 0,99, lo que indica la idoneidad para el propósito de las curvas de calibración. Los parámetros de la curva de calibración lineal por mínimos cuadrados se resumen en la figura 1 y tabla 5.

El intervalo de trabajo se evaluó con una función de calibración. La curva de calibración para Au tiene una pendiente menor que la de Cu para 5 kV y una pendiente mayor que la de Cu para 25 kV. Por tanto, la sensibilidad de Au y Cu varía con el voltaje eléctrico tanto para EDS como para WDS.

Figure 1. Desempeño de la función de calibración para EDS y WDS**EDS****Fuente:** Elaboración propia.**WDS****Fuente:** Elaboración propia.**Table 5.** Parámetros del intervalo de trabajo EDS y WDS

EDS				
	5 kV		25 kV	
	Au	Cu	Au	Cu
Intercepción	3227	2848	326	1082.7
Pendiente	3239	2263.8	351.1	1005.8
Coefficiente de correlación, r	0.9957	0.9955	0.9965	0.9971

Fuente: Elaboración propia.

WDS				
	5 kV, 50 nA		25 kV 17 nA	
	Au	Cu	Au	Cu
Intercepción	-56898	75463	-21167	45994
Pendiente	6458.1	11276	3067.1	7016.8
Coeficiente de correlación, r	0.9937	0.9667	0.994	0.9983

Fuente: Elaboración propia.

Sensibilidad

La sensibilidad analítica es el cambio en la respuesta instrumental que corresponde a un cambio en la cantidad medida (por ejemplo, la concentración de un analito), por ejemplo, el gradiente de la respuesta de la curva [9,10]. Se recomienda el prefijo "analítico" para evitar confusión con la "sensibilidad diagnóstica" utilizada en medicina de laboratorio [11].

La sensibilidad se estima como la respuesta de la pendiente de la curva, la tabla 5 muestra los resultados para cada elemento en términos de los conteos y el valor de K.

Table 6. Valores de sensibilidad para conteos y valores de K. EDS y WDS

EDS				
Pendiente	Au (conteos)	Valor K Au	Cu (conteos)	Valor K Cu
5 kV	3239	0.785	2263.8	2.1636
25 kV	351.1	1.036	1005.8	0.962

Fuente: Elaboración propia.

WDS				
Pendiente	Au (conteos)	Valor K Au	Cu (conteos)	Valor K Cu
5 kV	6422.31	0.0104	11469.5	0.0095
25 kV	3025.76	0.0106	7041.46	0.0097

Fuente: Elaboración propia.

Precisión

Los métodos para la determinación simultánea de la repetibilidad y la precisión intermedia se describen en la Norma ISO 5725-3 [12]. Además, se basa en un diseño de las guías armonizadas para la validación de métodos de análisis en un laboratorio [13], lo cual ofrece la posibilidad de determinar la repetibilidad y la precisión intermedia a partir de un solo estudio. Las submuestras del material de prueba seleccionado se analizaron por réplica en condiciones de repetibilidad en una serie de ensayos diferentes, con una variación máxima en las condiciones entre los ensayos (días diferentes, analistas diferentes, equipos diferentes, etc.). Mediante ANOVA de una vía [14,15], la repetibilidad se puede calcular como la precisión dentro del grupo, mientras que la precisión intermedia se obtiene como la raíz cuadrada de la

suma de los cuadrados de la precisión dentro del grupo y entre grupos. Este tipo de diseño puede proporcionar una manera eficiente de obtener suficientes grados de libertad para estimaciones de repetibilidad y precisión entre grupos. La precisión se cuantificó mediante la evaluación de la repetibilidad y reproducibilidad.

Ensayo de repetibilidad

La repetibilidad se basó en 7 mediciones obtenidas en condiciones de repetibilidad. Las condiciones de repetibilidad para la aleación Au80-Cu20 que se utilizó como muestra de prueba, fueron, haz de electrones de 25 KV y 5 kV, distancia de trabajo de 11 mm, el mismo tamaño de punto y se asume alta homogeneidad de la muestra, por lo que el análisis se realizó en diferentes puntos de la superficie de la aleación. La Tabla 6 muestra los resultados de las mediciones en condiciones de repetibilidad. El coeficiente de variación fue el parámetro utilizado para evaluar la repetibilidad de la medición.

Table 7. Resultados de la repetibilidad como coeficiente de variación. EDS y WDS

EDS				
	Cu 25 kV	Cu 5 kV	Au 25 kV	Au 5 kV
	20.64	19.4	79.36	80.6
	20.54	19.3	80.43	80.1
	20.54	19.5	79.56	78.6
	20.55	19.2	78.9	81.2
	20.52	18.8	80.1	79.9
	19.97	18.5	79.6	80.5
	20.5	18.9	78.86	81.3
Promedio	20.47	19.09	79.54	80.31
Des. Vest.	0.223	0.363	0.579	0.915
Coef. Var.	1.090	1.899	0.728	1.140

Fuente: Elaboración propia.

WDS				
	Cu 25 kV	Cu 5 kV	Au 25 kV	Au 5 kV
	20.65	19.53	79.35	80.47
	20.55	19.13	79.46	80.87
	20.71	18.87	79.29	81.13
	20.55	18.72	79.47	81.28
	20.52	18.61	79.48	81.39
	20.57	18.50	79.43	81.50
	20.60	18.90	79.40	81.10
Promedio	20.60	18.9	79.40	81.10
Des. Vest.	0.06	0.32	0.06	0.32
Coef. Var.	0.29	1.70	0.078	0.39

Fuente: Elaboración propia.

Ensayo de reproducibilidad

La evaluación de la reproducibilidad se realizó con un haz de electrones de 5 kV y 25 kV como condición de reproducibilidad, también se utilizó un cambio en la corriente del haz y la línea de rayos X. La muestra de prueba fue la aleación Au80-Cu20, posteriormente se aplicó un análisis de varianza (prueba F) para la evaluación de la reproducibilidad. Las mediciones se realizaron aplicando dos voltajes de haz de electrones diferentes y los datos del valor del porcentaje de masa se utilizaron en la prueba F. Los resultados de la prueba F se muestran en la tabla 8 para cada elemento.

Table 8. Datos y resultados de la prueba F y reproducibilidad. EDS y WDS

EDS			
Cu L 5 kV	Cu K 25 kV	Au M 5 kV	Au L 25 kV
19.4	20.64	80.6	79.36
19.3	20.54	80.1	80.43
19.5	20.54	78.6	79.56
19.2	20.55	81.2	78.9
18.8	20.52	79.9	80.1
18.5	19.97	80.5	79.6
18.9	20.5	81.3	78.86

Fuente: Elaboración propia.

EDS				
Parámetros de la prueba F	Cu L and K		Au M and L	
Haz de electrones	5 kV	25 kV	5 kV	25 kV
Promedio	19.09	20.47	80.31	79.54
Varianza	0.131	0.050	0.838	0.336
No. de datos	7	7	7	7
Grados de libertad	6	6	6	6
F	2.643		2.497	
Valor ($F \leq f$) una vía	0.131		0.145	
Valor crítico de F	4.284		4.284	

Fuente: Elaboración propia.

WDS			
Cu L 5 kV	Cu K 25 kV	Au M 5 kV	Au L 25 kV
19.53	20.65	80.47	79.35
19.13	20.55	80.87	79.46
18.87	20.71	81.13	79.29
18.72	20.55	81.28	79.47
18.61	20.52	81.39	79.48
18.50	20.57	81.50	79.43
19.53	20.65	80.47	79.35

Fuente: Elaboración propia.

WDS				
Parámetros de la prueba F	Cu L and K		Au M and L	
Haz de electrones	25 kV	5 kV	25 kV	5 kV
Promedio	20.59	18.89	79.41	81.11
Varianza	0.005	0.146	0.005	0.146
No. de datos	7	7	7	7
Grados de libertad	6	6	6	6
F	0.034		0.037	
Valor ($F \leq f$) una vía	0.001		0.001	
Valor crítico de F	0.198		0.198	

Fuente: Elaboración propia.

Veracidad - sesgo

El criterio de sesgo establece que si Δv (diferencia absoluta) $>$ ΔC (diferencia absoluta asociada a la incertidumbre), entonces la diferencia es mayor de lo que puede explicarse como una corrección instrumental con un estándar de calibración. Sin embargo, si la situación es contraria, el espectrómetro es preciso y no es necesaria ninguna corrección. La ecuación (4) indica cómo estimar ΔC y la ecuación (5) calcula Δv .

La evaluación de la veracidad se realizó como un sesgo (Δv). El sesgo se calcula siguiendo la ecuación (5).

$$\Delta_c = (t_{n-1} 0.95) \left(\frac{s}{\sqrt{n}} \right) + U \quad (4)$$

$$\Delta v = |\bar{x} - \mu| \quad (5)$$

Donde:

μ es el valor certificado para cada elemento de la aleación de muestra;

\bar{x} es la media de las mediciones,

s es la desviación estándar,

n es el número de mediciones y

U es la incertidumbre estándar.

Se consideraron las ecuaciones (4) y (5) para obtener los resultados incluidos en la tabla 8.

De acuerdo a los resultados, no se obtuvo sesgo significativo.

Tabla 9. Resultados del criterio de sesgo

EDS				
	Dv		Dc	
	Au	Cu	Au	Cu
25 kV	0.56	0.37	0.66	0.85
5 kV	0.21	0.41	1.04	0.61

Fuente: Elaboración propia.

WDS				
	Δv		Δc	
	Au	Cu	Au	Cu
25 kV	0.25	0.15	0.74	0.76
5 kV	0.29	0.19	0.96	0.94

Fuente: Elaboración propia.

De acuerdo con la tabla 9, no se observó sesgo, por lo que el espectrómetro se ajusta a la exactitud.

Incertidumbre

La incertidumbre es un intervalo asociado con el resultado de una medición, que expresa el intervalo de valores que pueden atribuirse razonablemente a la cantidad que se está midiendo. Una estimación de la incertidumbre debe tener en cuenta todos los efectos reconocidos que operan sobre el resultado. Las incertidumbres asociadas con cada efecto se combinan según procedimientos bien establecidos. Se describen varios enfoques para obtener una estimación de la incertidumbre de los resultados de mediciones químicas [16, 17, 18, 19, 20]. El modelo de incertidumbre aprobado es el de la figura 2. El modelo incluyó fuente de variación sistemática como incertidumbre del estándar y la corrección por efecto matricial con el uso del software y fuentes aleatorias como repetibilidad y precisión intermedia en la figura 3.

Figura 2. Diagrama de la estimación de incertidumbre propuesto para la determinación de la composición elemental de la aleación Au-Cu por medio de EDS y WDS

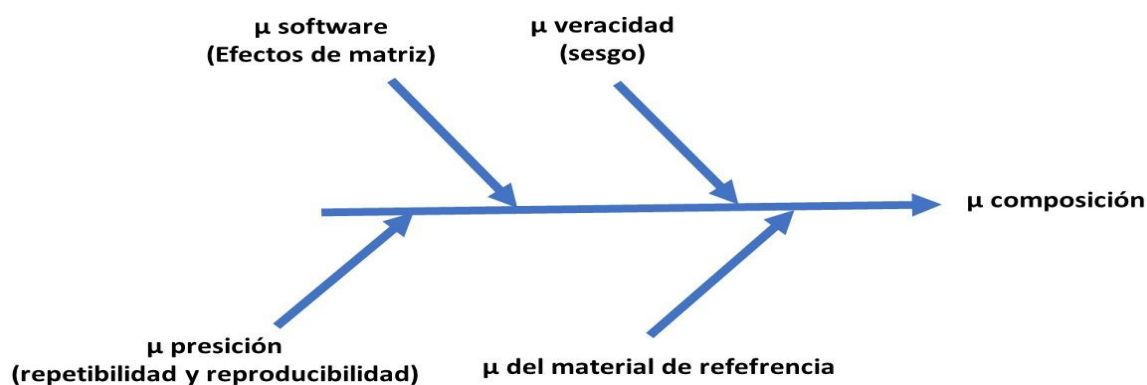
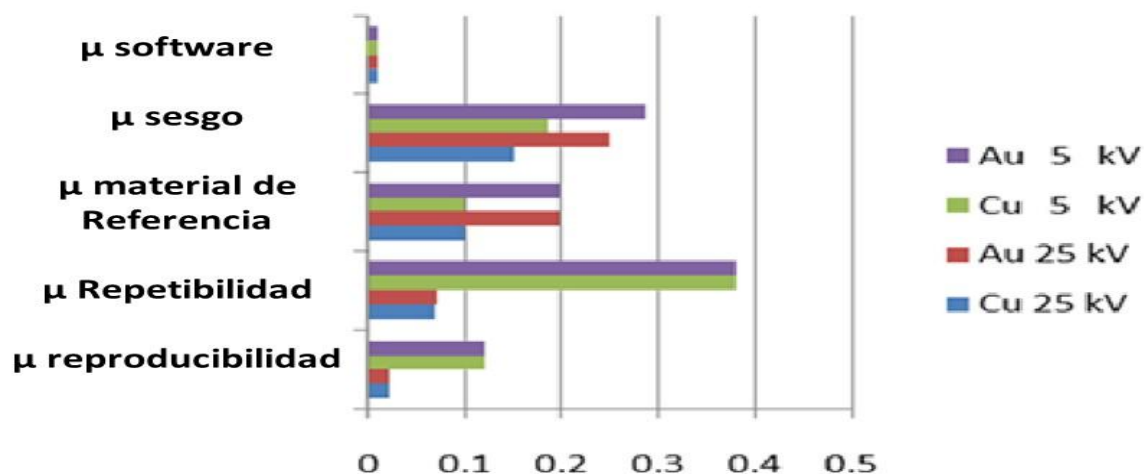
**Fuente:** Elaboración propia.

Figura 3. Resultado de la estimación de incertidumbre

Fuente: Elaboración propia.

Los resultados de la composición química obtenida con su respectiva incertidumbre expandida se reportan en la Tabla 10.

Tabla 10. Valores de la incertidumbre expandida para cada elemento con K=2

kV	25 kv	5 kV	25 kV	5 kV
Element	Cu (kg/kg)	Cu (kg/kg)	Au (kg/kg)	Au (kg/kg)
Value	20.59	18.89	79.41	81.11
Uncertainty expanded	0.39	0.91	0.66	1.07

Fuente: Elaboración propia.

RESULTADOS

Resultados de los participantes del ensayo de comparación

Los resultados de los participantes, participaron veinte equipos con EDS y WDS, fueron sometidos a un análisis y tratamiento de datos que incluyó mediciones de tendencia central; el promedio o media (\bar{x}) y las medidas de dispersión; desviación estándar (s) y sesgo (b).

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

$$b = |x_{ref} - \bar{x}_{lab}|$$

Además, se presenta el criterio MSE, que considera la variabilidad conjuntamente por la repetibilidad (s^2) y el sesgo (b).

$$MSE = \sqrt{b^2 + s^2}$$

Los resultados de concentración de los elementos Cu y Au, medidos por los participantes y el análisis estadístico de los datos se presentan en las tablas y gráficos siguientes.

Tablas de los valores obtenidos por los participantes para las 4 muestras proporcionadas para Cu y Au respectivamente.

Figura 4. Valores obtenidos por los participantes

M1 Cu K α									
	\bar{x}	s	b	s^2	b^2	$(b/u)^2$	$(s/u)^2$	ECM	ECM relativo
Laboratorio 21	79.54	0.15	0.26	0.02	0.07	0.05	0.02	0.30	0.25
Laboratorio 12	79.96	0.27	0.16	0.07	0.03	0.02	0.05	0.31	0.26
Laboratorio 15	79.98	0.47	0.18	0.22	0.03	0.02	0.15	0.50	0.42
Laboratorio 11	80.25	0.22	0.45	0.05	0.21	0.14	0.03	0.51	0.42
Laboratorio 2	80.15	0.38	0.35	0.15	0.12	0.09	0.10	0.52	0.43
Laboratorio 7	79.98	0.50	0.18	0.25	0.03	0.02	0.18	0.54	0.45
Laboratorio 9	80.33	0.17	0.53	0.03	0.28	0.20	0.02	0.56	0.47
Laboratorio 19	80.22	0.54	0.42	0.29	0.17	0.12	0.20	0.68	0.57
Laboratorio 13	80.49	0.24	0.69	0.06	0.47	0.33	0.04	0.73	0.61
Laboratorio 18	80.78	0.15	0.98	0.02	0.96	0.67	0.02	0.99	0.83
Laboratorio 8	80.66	0.51	0.86	0.26	0.73	0.51	0.18	1.00	0.83
Laboratorio 1	80.85	0.24	1.05	0.06	1.11	0.77	0.04	1.08	0.90
Laboratorio 10	78.76	0.64	1.04	0.41	1.08	0.75	0.28	1.22	1.02
Laboratorio 17	80.46	1.14	0.66	1.29	0.43	0.30	0.90	1.31	1.10
Laboratorio 3	78.56	0.60	1.24	0.36	1.54	1.08	0.25	1.38	1.15
Laboratorio 16	81.37	0.17	1.57	0.03	2.45	1.71	0.02	1.58	1.32
Laboratorio 14	77.91	0.82	1.89	0.67	3.56	2.48	0.47	2.06	1.72
Laboratorio 6	81.81	0.55	2.01	0.30	4.04	2.82	0.21	2.08	1.74
Laboratorio 20	82.42	0.49	2.62	0.24	6.86	4.79	0.17	2.67	2.23
Laboratorio 4	82.85	0.37	3.05	0.13	9.30	6.49	0.09	3.07	2.57
Laboratorio 5	71.11	0.35	8.69	0.12	75.50	52.69	0.08	8.70	7.26

M1 Au L α									
	\bar{x}	s	b	s^2	b^2	$(b/u)^2$	$(s/u)^2$	ECM	ECM relativo
Laboratorio 12	20.04	0.27	0.06	0.07	0.00	0.04	0.79	0.28	0.92
Laboratorio 21	20.46	0.15	0.36	0.02	0.13	1.43	0.25	0.39	1.29
Laboratorio 2	19.85	0.38	0.25	0.15	0.06	0.69	1.60	0.46	1.51
Laboratorio 9	19.67	0.17	0.43	0.03	0.19	2.06	0.31	0.46	1.54
Laboratorio 15	20.02	0.47	0.08	0.22	0.01	0.07	2.44	0.48	1.58
Laboratorio 7	20.02	0.50	0.08	0.25	0.01	0.08	2.80	0.51	1.70
Laboratorio 19	19.78	0.54	0.32	0.29	0.10	1.10	3.19	0.62	2.07
Laboratorio 11	19.51	0.22	0.59	0.05	0.35	3.83	0.53	0.63	2.09
Laboratorio 8	19.34	0.51	0.76	0.26	0.57	6.29	2.89	0.91	3.03
Laboratorio 1	19.15	0.24	0.95	0.06	0.91	9.97	0.63	0.98	3.26
Laboratorio 13	19.12	0.19	0.98	0.04	0.96	10.55	0.40	1.00	3.31
Laboratorio 18	19.07	0.14	1.03	0.02	1.06	11.70	0.22	1.04	3.45
Laboratorio 17	19.54	1.14	0.56	1.29	0.31	3.40	14.24	1.27	4.20
Laboratorio 10	21.24	0.64	1.14	0.41	1.29	14.24	4.46	1.30	4.32
Laboratorio 3	21.44	0.60	1.34	0.36	1.80	19.80	3.96	1.47	4.87
Laboratorio 16	18.63	0.17	1.47	0.03	2.15	23.64	0.31	1.48	4.89
Laboratorio 6	18.19	0.55	1.91	0.30	3.64	40.09	3.33	1.99	6.59
Laboratorio 14	22.09	0.82	1.99	0.67	3.95	43.41	7.34	2.15	7.12
Laboratorio 20	17.58	0.49	2.52	0.24	6.35	69.86	2.69	2.57	8.52
Laboratorio 4	17.15	0.37	2.95	0.13	8.70	95.73	1.47	2.97	9.86
Laboratorio 5	28.89	0.35	8.79	0.12	77.25	849.78	1.33	8.80	29.17

M2 Cu K α									
	$\tilde{\chi}$	s	b	s^2	b^2	$(b/u)^2$	$(s/u)^2$	ECM	ECM relativo
Laboratorio 21	59.85	0.16	0.05	0.02	0.00	0.01	0.07	0.17	0.28
Laboratorio 12	60.09	0.17	0.19	0.03	0.04	0.11	0.08	0.26	0.43
Laboratorio 7	59.76	0.25	0.14	0.06	0.02	0.05	0.17	0.28	0.48
Laboratorio 2	60.26	0.38	0.36	0.14	0.13	0.37	0.40	0.52	0.88
Laboratorio 13	60.54	0.23	0.64	0.05	0.41	1.16	0.15	0.68	1.14
Laboratorio 8	60.55	0.40	0.65	0.16	0.43	1.21	0.45	0.77	1.29
Laboratorio 11	60.67	0.27	0.77	0.08	0.59	1.69	0.21	0.82	1.38
Laboratorio 19	59.07	0.51	0.83	0.26	0.68	1.94	0.73	0.97	1.63
Laboratorio 17	60.77	0.61	0.87	0.37	0.76	2.15	1.04	1.06	1.79
Laboratorio 9	60.81	0.65	0.91	0.42	0.83	2.35	1.20	1.12	1.89
Laboratorio 6	61.37	0.45	1.47	0.20	2.16	6.11	0.58	1.54	2.59
Laboratorio 18	61.52	0.12	1.62	0.01	2.61	7.40	0.04	1.62	2.73
Laboratorio 1	61.50	0.36	1.60	0.13	2.56	7.26	0.36	1.64	2.76
Laboratorio 3	58.21	0.54	1.69	0.29	2.84	8.05	0.83	1.77	2.98
Laboratorio 10	58.44	2.02	1.46	4.09	2.13	6.03	11.58	2.49	4.20
Laboratorio 20	62.58	0.49	2.68	0.24	7.18	20.34	0.68	2.72	4.58
Laboratorio 14	57.05	0.36	2.85	0.13	8.12	23.01	0.37	2.87	4.84
Laboratorio 4	63.42	0.40	3.52	0.16	12.38	35.10	0.46	3.54	5.96
Laboratorio 5	53.40	0.29	6.50	0.09	42.20	119.60	0.24	6.50	10.95

M2 Au L α									
	$\tilde{\chi}$	s	b	s^2	b^2	$(b/u)^2$	$(s/u)^2$	ECM	ECM relativo
Laboratorio 21	40.15	0.16	0.05	0.02	0.00	0.01	0.07	0.17	0.28
Laboratorio 12	39.91	0.17	0.19	0.03	0.04	0.10	0.08	0.26	0.43
Laboratorio 7	40.24	0.25	0.14	0.06	0.02	0.05	0.17	0.28	0.47
Laboratorio 2	39.74	0.38	0.36	0.14	0.13	0.36	0.39	0.52	0.87
Laboratorio 11	39.52	0.29	0.58	0.09	0.34	0.95	0.24	0.65	1.09
Laboratorio 8	39.45	0.40	0.65	0.16	0.43	1.18	0.44	0.77	1.27
Laboratorio 19	40.93	0.51	0.83	0.26	0.68	1.89	0.71	0.97	1.61
Laboratorio 17	39.23	0.61	0.87	0.37	0.76	2.10	1.02	1.06	1.76
Laboratorio 9	39.19	0.65	0.91	0.42	0.83	2.29	1.17	1.12	1.86
Laboratorio 13	38.93	0.21	1.17	0.04	1.37	3.78	0.12	1.19	1.97
Laboratorio 18	38.63	0.16	1.47	0.03	2.16	5.96	0.07	1.48	2.46
Laboratorio 6	38.63	0.45	1.47	0.20	2.16	5.96	0.56	1.54	2.55
Laboratorio 1	38.50	0.36	1.60	0.13	2.56	7.08	0.35	1.64	2.73
Laboratorio 3	41.79	0.54	1.69	0.29	2.84	7.85	0.81	1.77	2.94
Laboratorio 10	41.56	2.02	1.46	4.09	2.13	5.88	11.30	2.49	4.14
Laboratorio 20	37.42	0.49	2.68	0.24	7.18	19.84	0.66	2.72	4.53
Laboratorio 14	42.95	0.36	2.85	0.13	8.13	22.48	0.35	2.87	4.78
Laboratorio 4	36.58	0.40	3.52	0.16	12.38	34.23	0.45	3.54	5.89
Laboratorio 5	46.60	0.29	6.50	0.09	42.20	116.63	0.24	6.50	10.81

M3 Cu K α									
	$\tilde{\chi}$	s	b	s^2	b^2	$(b/u)^2$	$(s/u)^2$	ECM	ECM relativo
Laboratorio 21	39.75	0.16	0.15	0.02	0.02	0.13	0.07	0.22	0.45
Laboratorio 15	39.70	0.26	0.10	0.07	0.01	0.06	0.19	0.28	0.50
Laboratorio 7	39.21	0.41	0.39	0.17	0.15	0.85	0.47	0.56	1.15
Laboratorio 8	40.17	0.24	0.57	0.06	0.33	1.87	0.16	0.62	1.42
Laboratorio 12	40.30	0.15	0.70	0.02	0.48	2.75	0.06	0.71	1.68
Laboratorio 6	40.22	0.65	0.62	0.43	0.38	2.17	1.21	0.90	1.84
Laboratorio 13	40.29	0.50	0.69	0.25	0.48	2.70	0.71	0.85	1.85
Laboratorio 2	40.32	0.45	0.72	0.21	0.52	2.94	0.58	0.85	1.88
Laboratorio 16	40.56	0.14	0.96	0.02	0.93	5.25	0.06	0.97	2.30
Laboratorio 9	40.56	0.31	0.96	0.10	0.92	5.22	0.28	1.01	2.35
Laboratorio 10	38.64	0.68	0.96	0.46	0.93	5.24	1.32	1.18	2.56
Laboratorio 11	40.72	0.18	1.12	0.03	1.26	7.13	0.09	1.14	2.69
Laboratorio 17	40.59	0.83	0.99	0.68	0.99	5.61	1.94	1.29	2.75
Laboratorio 3	38.04	0.50	1.56	0.25	2.43	13.77	0.72	1.64	3.81
Laboratorio 5	37.92	0.32	1.68	0.10	2.82	15.98	0.29	1.71	4.03
Laboratorio 19	37.80	0.42	1.80	0.18	3.24	18.35	0.51	1.85	4.34
Laboratorio 20	41.41	0.44	1.80	0.19	3.26	18.47	0.54	1.86	4.36
Laboratorio 18	41.58	0.29	1.98	0.08	3.90	22.13	0.24	2.00	4.73
Laboratorio 1	41.83	0.24	2.23	0.06	4.97	28.16	0.16	2.24	5.32
Laboratorio 4	41.89	0.28	2.29	0.08	5.25	29.78	0.22	2.31	5.48
Laboratorio 14	36.95	0.58	2.65	0.33	7.03	39.85	0.94	2.71	6.39

M3 Au L α

	$\bar{\chi}$	desvest	b	s^2	b^2	$(b/u)^2$	$(s/u)^2$	ECM	ECM relativo
Laboratorio 21	60.25	0.16	0.05	0.02	0.00	0.00	0.03	0.17	0.18
Laboratorio 15	60.30	0.26	0.00	0.07	0.00	0.00	0.08	0.26	0.29
Laboratorio 11	60.07	0.20	0.23	0.04	0.05	0.06	0.05	0.30	0.33
Laboratorio 8	59.83	0.24	0.47	0.06	0.22	0.27	0.07	0.53	0.59
Laboratorio 12	59.70	0.15	0.60	0.02	0.36	0.43	0.03	0.61	0.68
Laboratorio 7	60.79	0.41	0.49	0.17	0.24	0.29	0.20	0.63	0.70
Laboratorio 2	59.68	0.45	0.62	0.21	0.38	0.47	0.25	0.77	0.85
Laboratorio 6	59.78	0.65	0.52	0.43	0.27	0.33	0.52	0.84	0.92
Laboratorio 16	59.44	0.14	0.86	0.02	0.74	0.91	0.02	0.87	0.97
Laboratorio 9	59.44	0.31	0.86	0.10	0.74	0.90	0.12	0.92	1.01
Laboratorio 13	59.35	0.43	0.95	0.18	0.91	1.11	0.22	1.05	1.16
Laboratorio 17	59.41	0.83	0.89	0.68	0.80	0.98	0.84	1.22	1.35
Laboratorio 10	61.36	0.68	1.06	0.46	1.13	1.38	0.57	1.26	1.39
Laboratorio 18	58.72	0.35	1.58	0.12	2.49	3.04	0.15	1.62	1.79
Laboratorio 3	61.96	0.50	1.66	0.25	2.75	3.36	0.31	1.73	1.92
Laboratorio 20	58.60	0.44	1.71	0.19	2.91	3.55	0.23	1.76	1.95
Laboratorio 5	62.08	0.32	1.78	0.10	3.16	3.87	0.12	1.81	2.00
Laboratorio 19	62.20	0.42	1.90	0.18	3.61	4.41	0.22	1.95	2.15
Laboratorio 1	58.17	0.24	2.13	0.06	4.53	5.54	0.07	2.14	2.37
Laboratorio 4	58.11	0.28	2.19	0.08	4.79	5.85	0.10	2.21	2.44
Laboratorio 14	63.05	0.58	2.75	0.33	7.57	9.25	0.41	2.81	3.11

M4 Cu K α

	$\bar{\chi}$	s	b	s^2	b^2	$(b/u)^2$	$(s/u)^2$	ECM	ECM relativo
Laboratorio 15	19.77	0.16	0.03	0.03	0.00	0.01	0.29	0.16	0.55
Laboratorio 8	19.88	0.24	0.08	0.06	0.01	0.07	0.67	0.25	0.86
Laboratorio 21	20.05	0.14	0.25	0.02	0.06	0.71	0.23	0.29	0.97
Laboratorio 20	19.93	0.32	0.13	0.10	0.02	0.20	1.13	0.34	1.15
Laboratorio 6	19.51	0.21	0.29	0.04	0.09	0.99	0.49	0.36	1.22
Laboratorio 9	20.12	0.27	0.32	0.07	0.10	1.15	0.84	0.42	1.41
Laboratorio 16	20.27	0.06	0.47	0.00	0.22	2.50	0.04	0.47	1.60
Laboratorio 2	20.22	0.23	0.42	0.06	0.18	2.00	0.62	0.48	1.62
Laboratorio 7	19.19	0.18	0.61	0.03	0.37	4.16	0.39	0.63	2.13
Laboratorio 12	20.44	0.10	0.64	0.01	0.41	4.67	0.12	0.65	2.19
Laboratorio 4	20.24	0.51	0.44	0.26	0.19	2.19	3.00	0.68	2.28
Laboratorio 3	19.19	0.34	0.61	0.12	0.37	4.18	1.32	0.70	2.34
Laboratorio 11	20.51	0.09	0.71	0.01	0.50	5.70	0.09	0.71	2.41
Laboratorio 13	20.55	0.23	0.75	0.05	0.56	6.40	0.58	0.78	2.64
Laboratorio 17	20.34	0.74	0.54	0.55	0.29	3.26	6.22	0.91	3.08
Laboratorio 10	20.31	0.92	0.51	0.84	0.26	2.97	9.51	1.05	3.53
Laboratorio 18	20.86	0.07	1.06	0.01	1.12	12.68	0.06	1.06	3.57
Laboratorio 14	18.46	0.26	1.34	0.07	1.80	20.37	0.79	1.37	4.60
Laboratorio 1	21.42	0.34	1.62	0.12	2.64	29.90	1.31	1.66	5.59
Laboratorio 5	21.77	0.19	1.97	0.04	3.88	44.00	0.40	1.98	6.66
Laboratorio 19	17.61	0.29	2.19	0.08	4.78	54.22	0.95	2.21	7.43

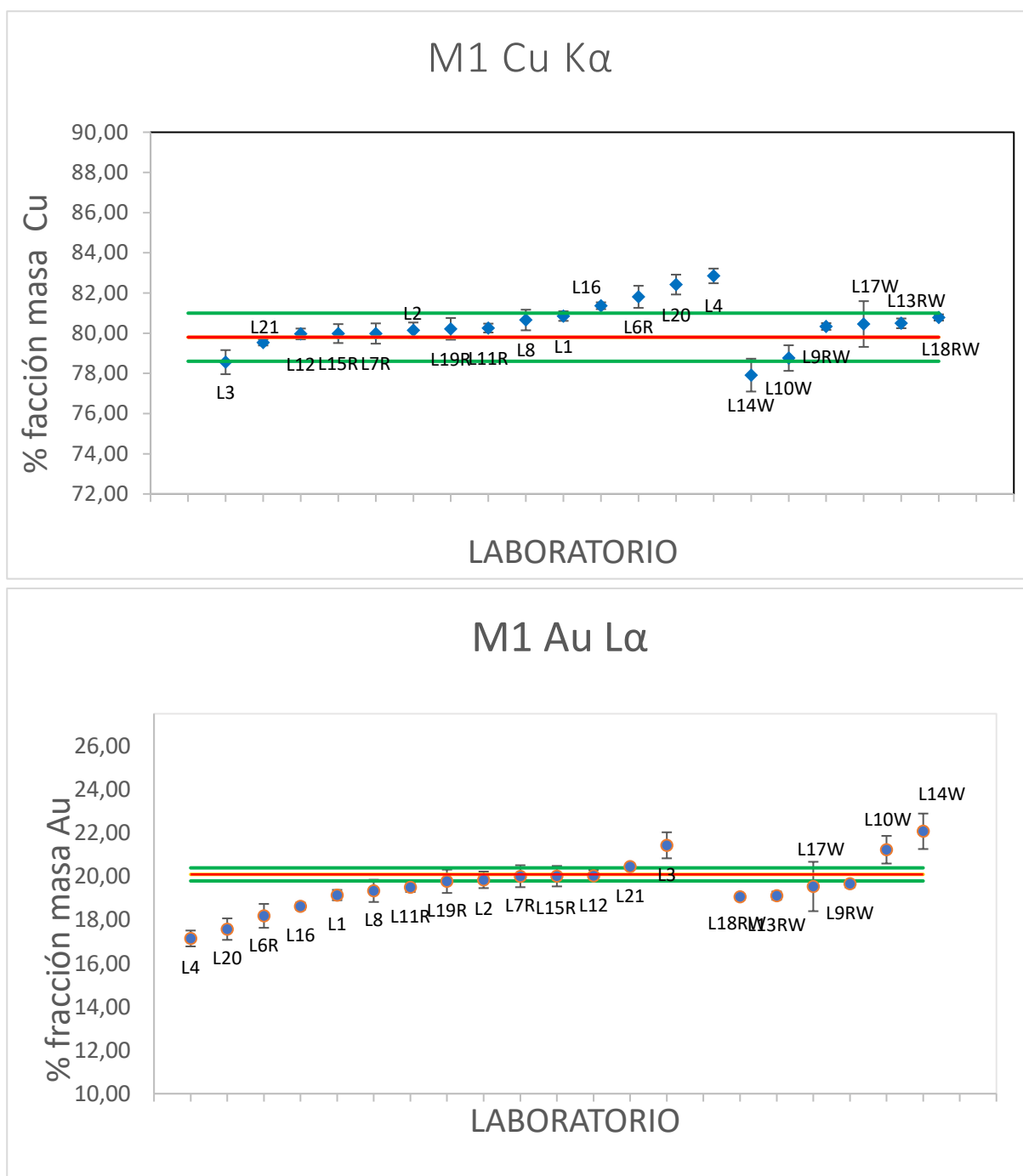
M4 Au L α

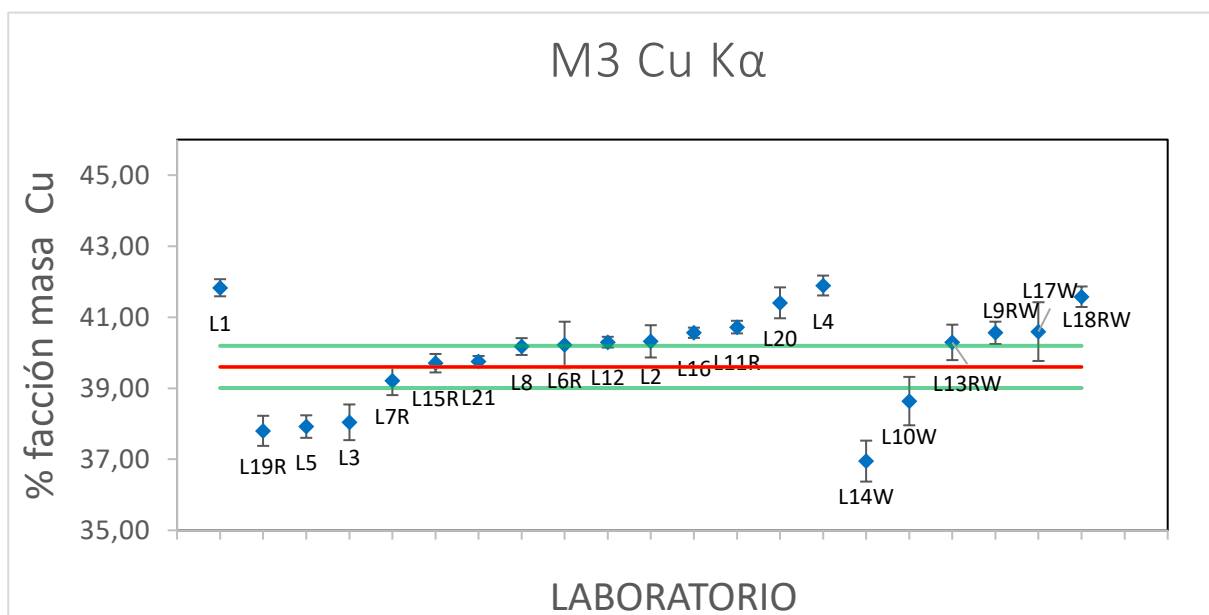
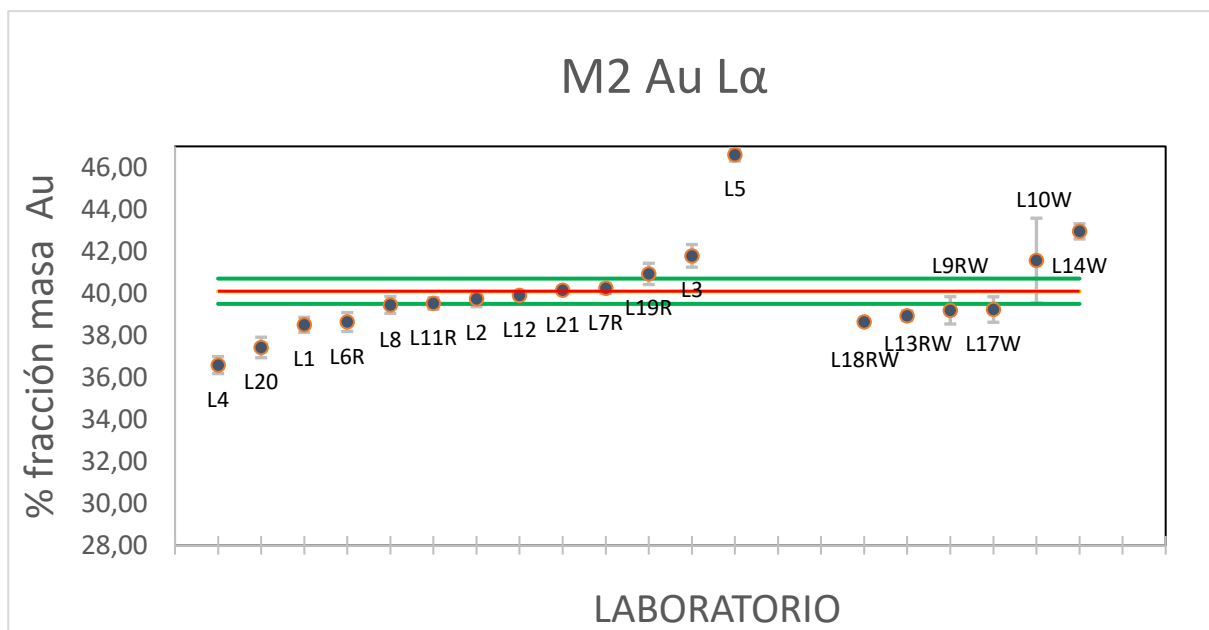
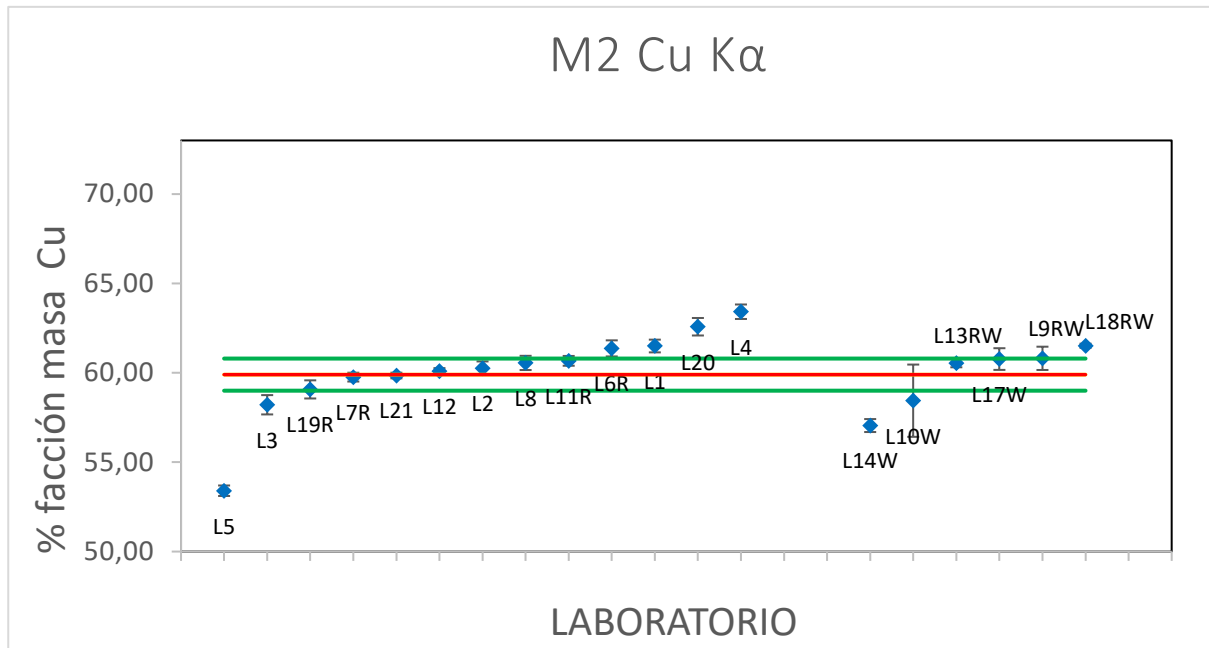
	$\bar{\chi}$	desvest	b	s^2	b^2	$(b/u)^2$	$(s/u)^2$	ECM	ECM relativo
Laboratorio 15	80.23	0.16	0.13	0.03	0.02	0.01	0.02	0.21	0.17
Laboratorio 21	79.95	0.14	0.15	0.02	0.02	0.02	0.01	0.21	0.17
Laboratorio 8	80.12	0.24	0.02	0.06	0.00	0.00	0.04	0.24	0.20
Laboratorio 20	80.07	0.32	0.03	0.10	0.00	0.00	0.07	0.32	0.26
Laboratorio 9	79.88	0.27	0.22	0.07	0.05	0.03	0.05	0.35	0.29
Laboratorio 16	79.73	0.06	0.37	0.00	0.14	0.09	0.00	0.37	0.31
Laboratorio 2	79.78	0.23	0.32	0.06	0.10	0.07	0.04	0.40	0.33
Laboratorio 6	80.50	0.21	0.39	0.04	0.16	0.11	0.03	0.45	0.37
Laboratorio 11	80.59	0.26	0.49	0.07	0.24	0.16	0.05	0.55	0.46
Laboratorio 12	79.56	0.10	0.54	0.01	0.29	0.20	0.01	0.55	0.46
Laboratorio 4	79.76	0.51	0.34	0.26	0.12	0.08	0.18	0.62	0.51
Laboratorio 7	80.81	0.18	0.71	0.03	0.50	0.34	0.02	0.73	0.61
Laboratorio 3	80.81	0.34	0.71	0.12	0.50	0.35	0.08	0.79	0.65
Laboratorio 17	79.66	0.74	0.44	0.55	0.19	0.13	0.38	0.86	0.72
Laboratorio 13	79.22	0.21	0.88	0.04	0.78	0.54	0.03	0.91	0.75
Laboratorio 18	79.14	0.22	0.96	0.05	0.92	0.64	0.03	0.98	0.82
Laboratorio 10	79.69	0.92	0.41	0.84	0.17	0.12	0.58	1.00	0.84
Laboratorio 14	81.54	0.26	1.44	0.07	2.07	1.44	0.05	1.46	1.22
Laboratorio 1	78.58	0.34	1.52	0.12	2.32	1.61	0.08	1.56	1.30
Laboratorio 5	78.23	0.19	1.87	0.04	3.50	2.42	0.02	1.88	1.56
Laboratorio 19	82.39	0.29	2.29	0.08	5.23	3.62	0.06	2.31	1.92

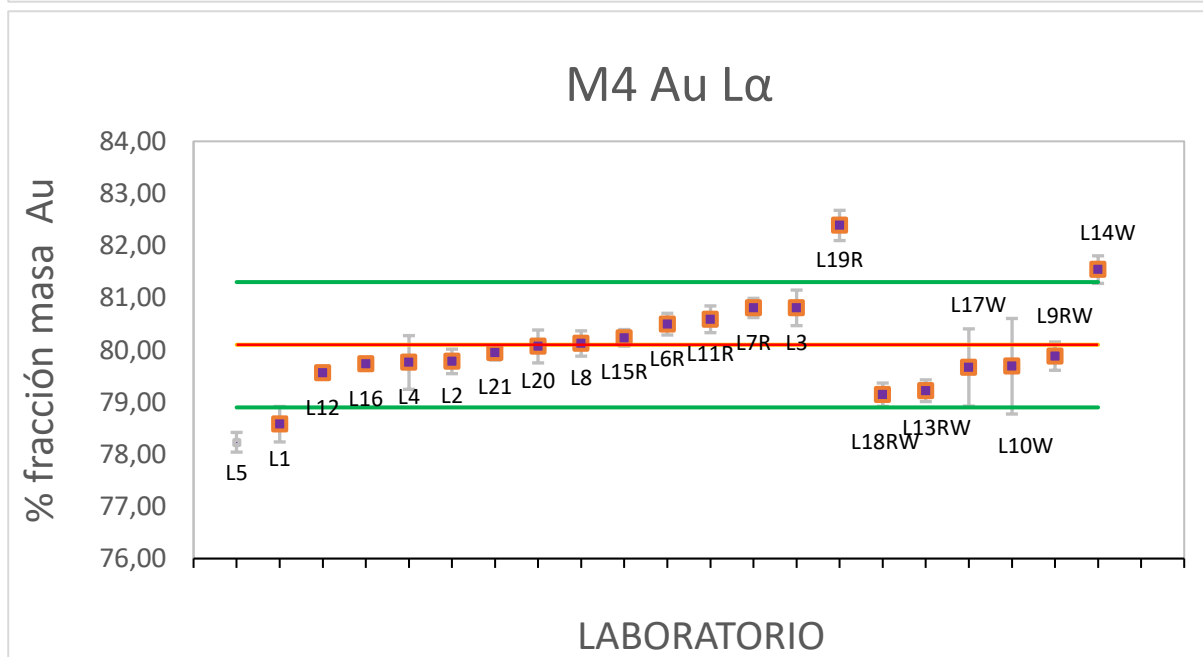
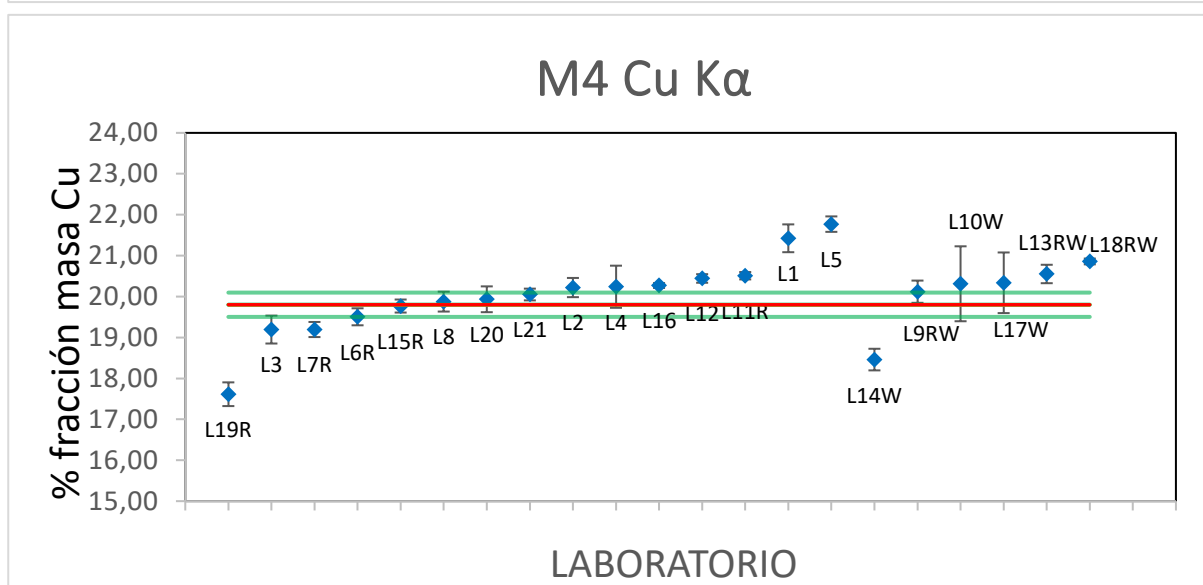
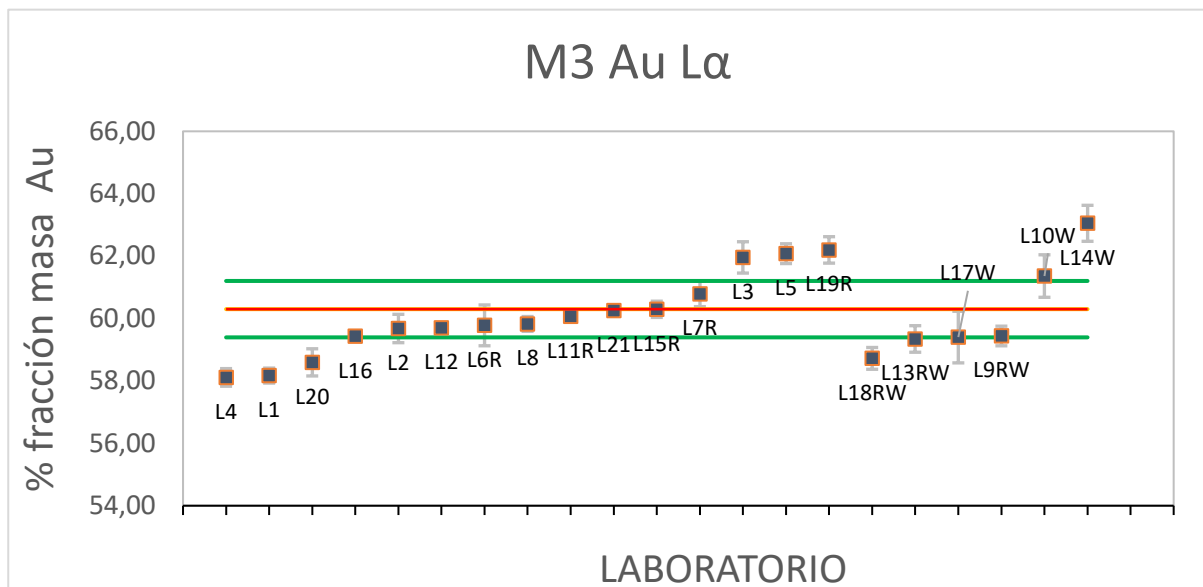
Fuente: Elaboración propia.

A continuación, se presentan las gráficas de los valores promedio y la desviación estándar de los laboratorios participantes, las líneas centrales corresponden al valor del material de referencia utilizado y su incertidumbre, los primeros resultados o donde se corta la continuidad ascendente corresponden a los laboratorios que utilizaron EDS (15), y los posteriores que utilizaron WDS (6). Los que tienen una “R” corresponden a los laboratorios que utilizaron las referencias proporcionadas para la calibración analítica y posterior cuantificación, los que tienen una “W” corresponden a los laboratorios que analizaron con WDS.

Figura 5. Valores promedio y la desviación estándar de los laboratorios participantes, las líneas centrales corresponden al valor del material de referencia utilizado y su incertidumbre







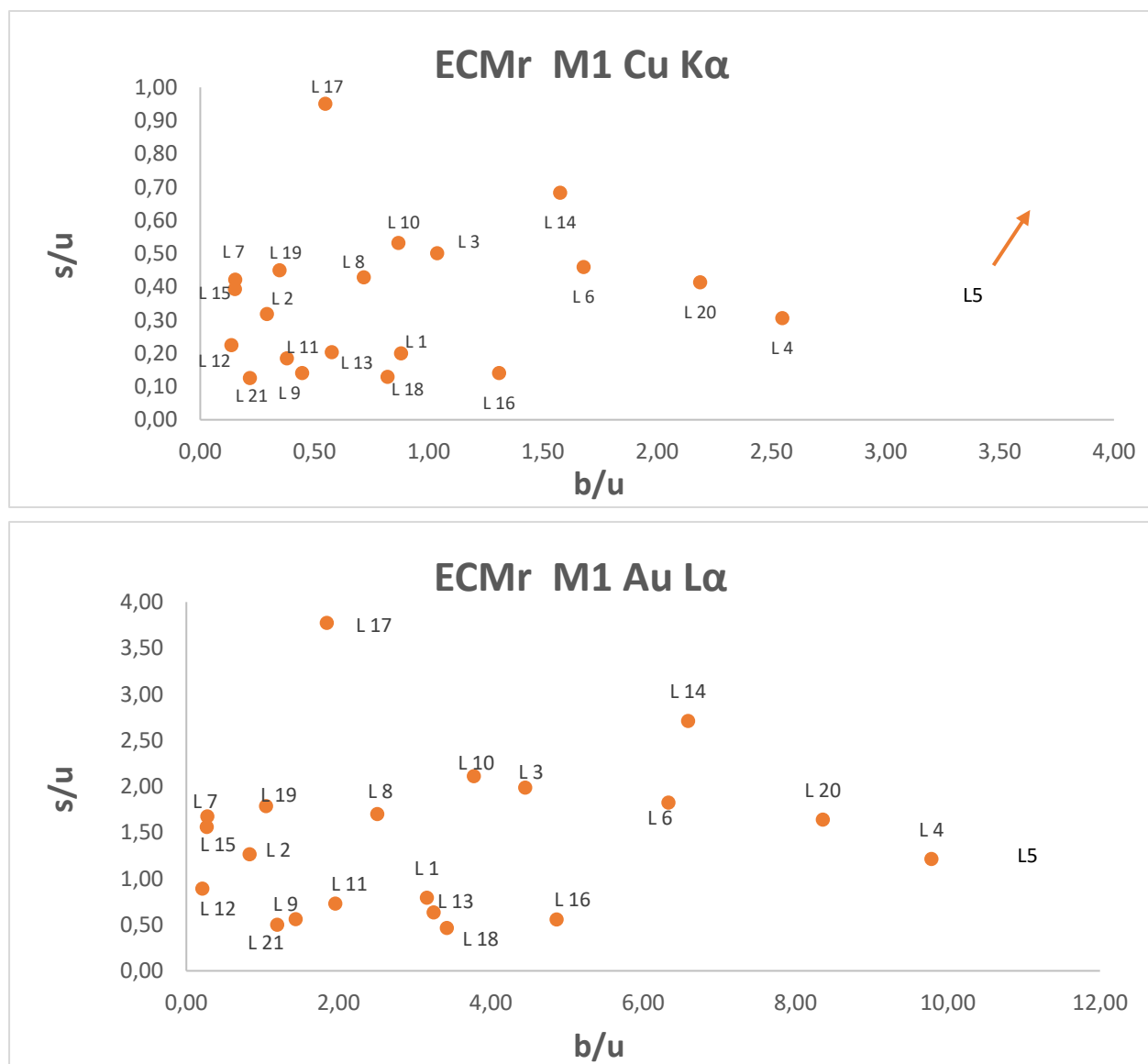
Fuente: Elaboración propia.

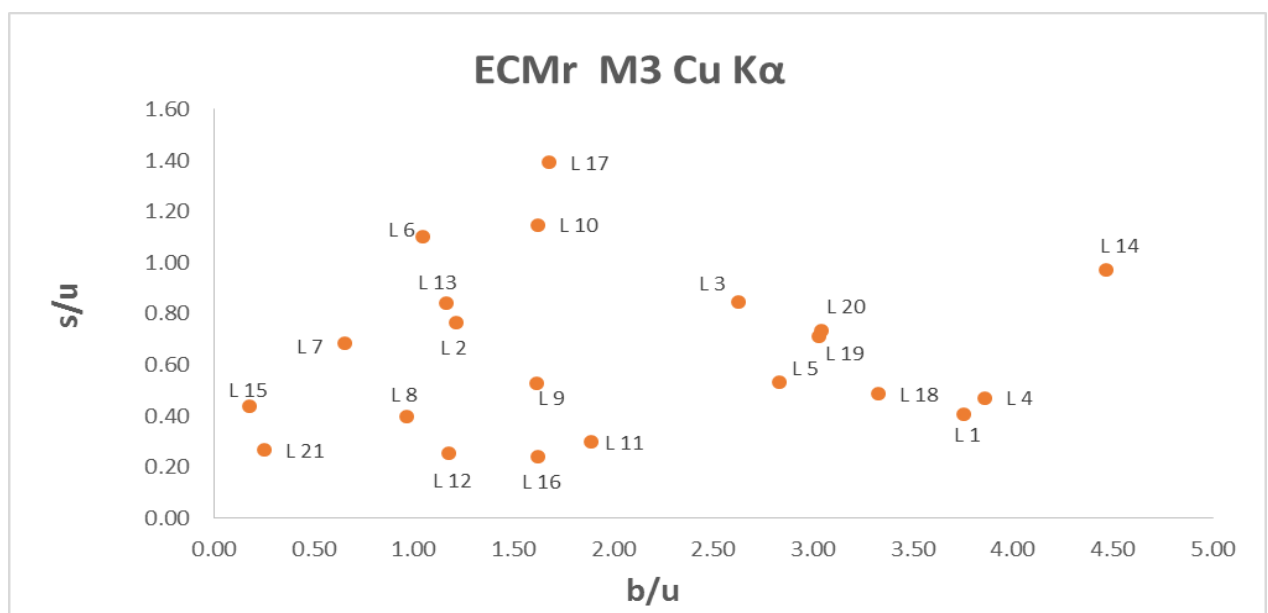
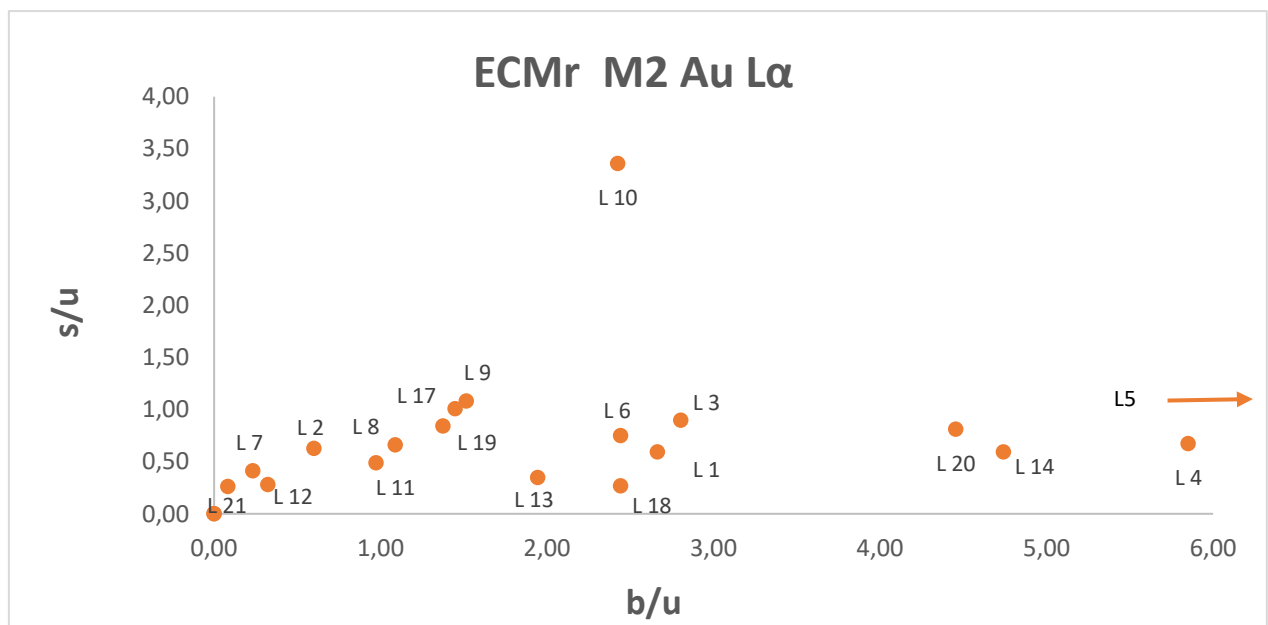
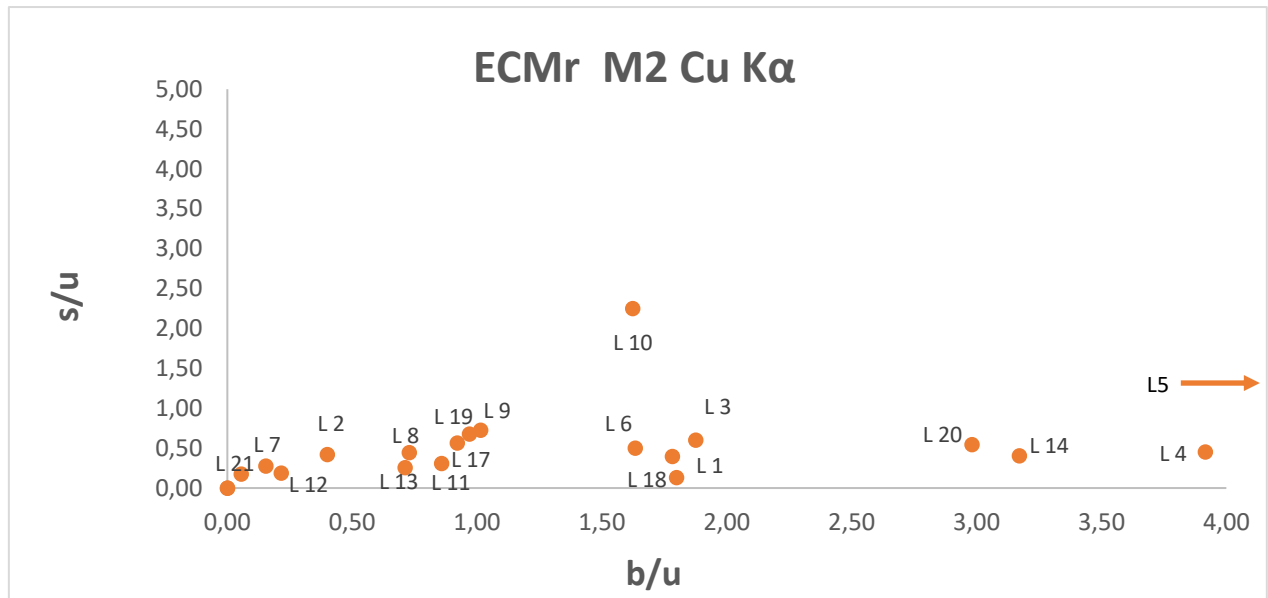
Del error cuadrático medio obtenido por los participantes

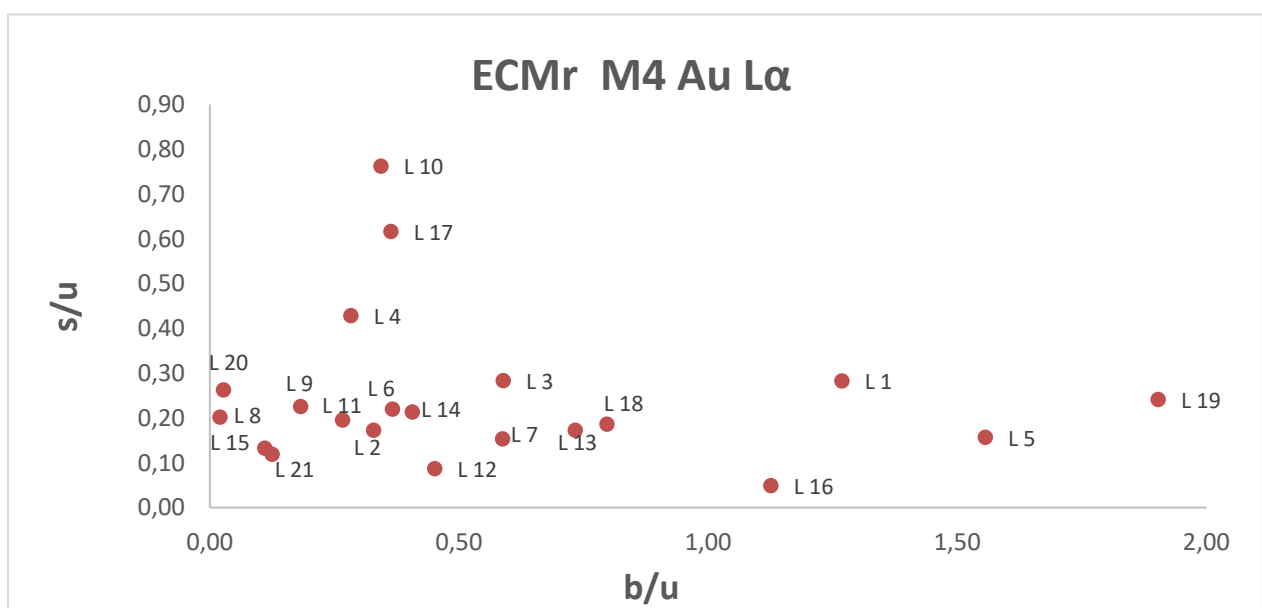
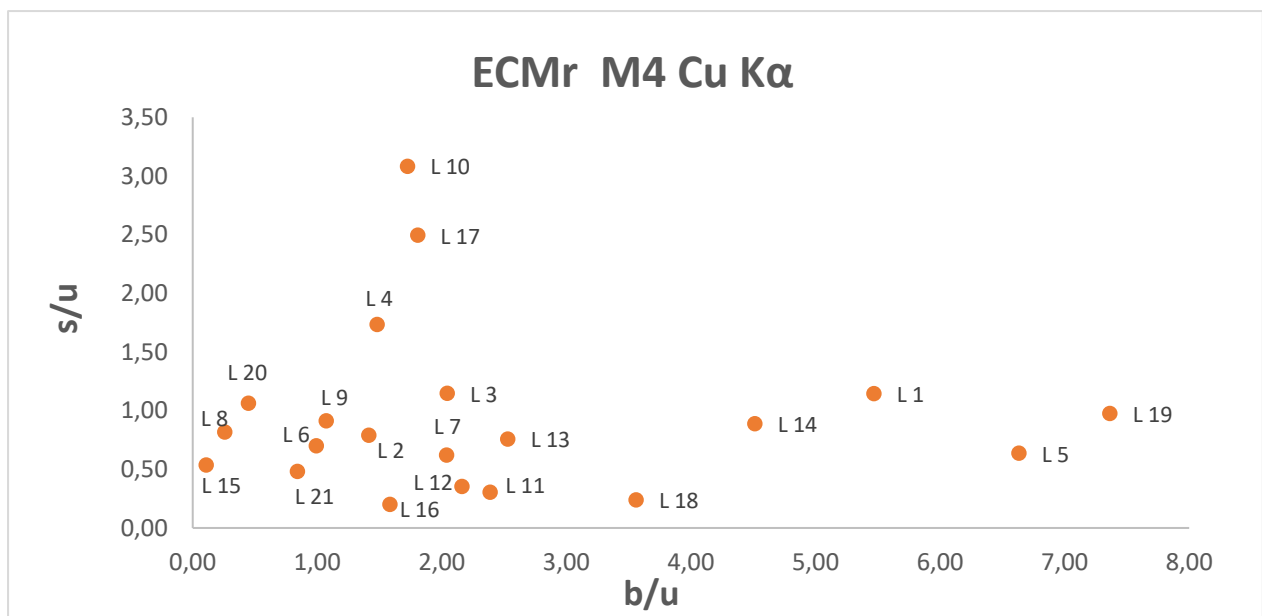
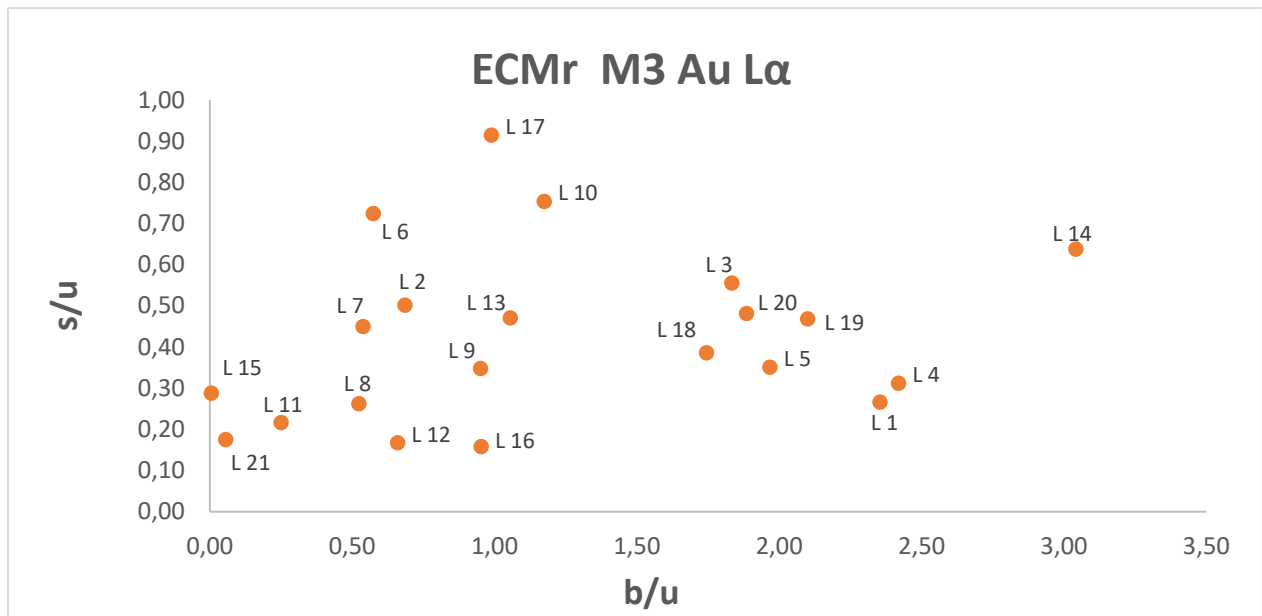
El criterio de comparación de resultados que se aplicará en este ensayo. Está basado en el cálculo del Error Cuadrático Medio Relativo (ECMR), el cual utiliza el sesgo de sus mediciones, la dispersión de ellas y la relación que existe con respecto a la incertidumbre del material de referencia certificado utilizad. Para un laboratorio haciendo mediciones de alta exactitud y sin dispersión, el ECM debería ser cercano a cero. En este ensayo de aptitud y debido a la complejidad de mediciones a nivel de superficies se propone un valor crítico de 3. A continuación se presentan las gráficas de ECM obtenidas con los datos de los participantes en el ensayo.

$$MSE_{rel} = \sqrt{\left[\frac{b}{\mu}\right]^2 + \left[\frac{s}{\mu}\right]^2}$$

Figura 6. Datos obtenidos de los participantes en el ensayo







Fuente: Elaboración propia.

OBSERVACIONES

De los resultados obtenidos de las tablas del ECMR, se observa, que los laboratorios obtienen valores con menor ERMR para concentraciones altas (60 y 80% fracción masa) tanto para cobre u oro, esto se debe en parte a que la incertidumbre es de mayor valor para los elementos con alta concentración, y de manera contraria los resultados de ECMR son mayores para las mediciones de los elementos con concentraciones bajas (20 y 40 % fracción masa).

En las gráficas del valor promedio de los resultados de cada laboratorio, se observa que la mayoría de los laboratorios cae dentro de los límites de la incertidumbre del valor certificado, sobre todo para los elementos con alta concentración, lo que indica que las mediciones que se realizaron a las condiciones señaladas en el protocolo y teniendo como antecedente el estudio realizado con anterioridad (610-C003-001/2014), han servido para mejorar los resultados de la mayoría de los participantes.

Los laboratorios L1, L2, L3, L4, L4, L6, L8, L11, L12, L15, L16, L19, 20 y 21 midieron utilizando la técnica EDE en sus microscopios, los laboratorios L6, L7, L11, L15 y L19, utilizaron las referencias proporcionadas para realizar la medición por medio de calibración con ellas.

Los laboratorios L9, L10, L13, L14, L17 y L18 utilizaron la técnica de EDLO, los laboratorios L9, L13 y L18, utilizaron las referencias proporcionadas para la calibración del equipo y su posterior medición, aquí es posible observar que los laboratorios que utilizaron las referencias son las que obtienen una menor desviación estándar con respecto a todas las mediciones de los participantes.

Considerando un nivel de aceptación de 3 veces el ERMR, podemos decir que el 75 % de los laboratorios (tomando en cuenta los análisis realizados en las 4 aleaciones para los dos elementos), tiene resultados aceptables de acuerdo al criterio establecido. Por otro lado, se observa que los laboratorios tienen un mayor error sistemático (s) con respecto al error aleatorio (b). Y de acuerdo a los conceptos de error sistemático este puede ser controlado ya que este se debe a factores como “defecto” del instrumento, alguna particularidad del operador o del proceso de medición. Mientras que el error aleatorio no es posible controlarlo, pero puede ser disminuido aumentando el número de mediciones.

En este ensayo de aptitud participaron 15 equipos midiendo con EDE y 6 con EDLO, los resultados de las gráficas del promedio, claramente muestran ambas técnicas pueden ser comparables, tomando en cuenta que se tuvo una mayor dispersión de los resultados para la técnica de EDE.

Con este ensayo es posible que los laboratorios puedan cumplir parcialmente con el punto 5.4 de la Norma NMX –EC-17025-IMNC-2006 (requisitos técnicos) para laboratorios de calibración y ensayo “Métodos de ensayo, calibración y validación de métodos”. Ya que este ensayo provee evidencia objetiva de las mediciones con el respaldo del uso de materiales de referencia certificados.

Con el criterio de evaluación propuesto, es posible que cada laboratorio evalúe su desempeño analítico, mediante la evaluación de los errores sistemáticos y aleatorios que presentan en sus resultados, a pesar de que la mayoría de las mediciones (alrededor de un 75%) tuvieron un ERM menor a 3 (valor aceptable), aún es posible disminuirlo, y esto dependerá de las correcciones instrumentales, práctica y conocimiento de su proceso de medición, incluyendo su sistema de gestión de calidad, la práctica instrumental y experiencia del personal, así como el uso de materiales de referencia adecuados.

El protocolo propuesto fue de gran ayuda para la evaluación de los resultados obtenidos al solicitar a los participantes parámetros que todos pudieran reproducir, sin embargo, muchos parámetros aún son difíciles de evaluar, como tipo de microscopio utilizado, fuente de producción de electrones, tipo de detector EDE, distancia de trabajo, ángulo de despegue, tiempo muerto, ruido de fondo, ya que estos son parámetros que difieren en cada equipo utilizado.

Las diferencias de los parámetros mencionados y otros como, rugosidad de la muestra, tiempo de medición y concentración de los elementos, al realizar la cuantificación del elemento de interés, es posible disminuirla al utilizar materiales de referencia al realizar calibración analítica con ellos y después realizar la cuantificación al medir a condiciones de preparación y medición de las referencias con las muestras de interés, tanto para las mediciones con las técnicas de EDE y EDLO.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo de la Sociedad Mexicana de Materiales y en especial su ex Presidente Dr. José Gerardo Cabañas, también a los participantes de diferentes centros de investigación y universidades de México de este ensayo, cuyos resultados han permitido evaluar el estado de medición que se tiene en el país con estas técnicas de medición en análisis de superficies.

Los autores también agradecen a la secretaria de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación por la distinción otorgada en el SNII.

CONCLUSIÓN

El uso de microsonda (EPMA) o microscopio electrónico de barrido acoplado con EDS se ha extendido en los laboratorios de pruebas. La validación de métodos y la estimación de la incertidumbre son los principales requisitos técnicos para lograr la acreditación. Este artículo muestra una manera de lograr este objetivo y puede considerarse como una guía para los laboratorios involucrados en el proceso de acreditación.

Se realizó la validación del método para determinar la composición química mediante espectrometría de energía dispersiva elemental (EDS). La validación del método incluye la estimación de la incertidumbre utilizando un modelo simple considerando y estimando componentes de precisión (repetibilidad y precisión intermedia como fuente de variación aleatoria). El modelo también incluye fuentes sistemáticas de variación como la incertidumbre debida al software utilizado para la corrección del efecto matricial y la incertidumbre del estándar.

Se propone que los laboratorios sigan participando, pero para medición de distintos elementos a los analizados en este ensayo y en distintas matrices, para seguir mejorando sus mediciones y el conocimiento de sus equipos para obtener mediciones de mayor exactitud.

REFERENCIAS

- BIPM 2012 *International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated* (JCGM 200:2012, www.bipm.org).
- Ellison S L R, Barwick V J, Duguid Farrant T J 2009 *Practical statistics for the analytical scientist. A bench guide* ed RSC Publishing (Cambridge).
- Eurachem 1998 *The fitness for purpose of analytical methods: A laboratory guide to method validation and related topics* (England Laboratory of the Government Chemist).
- Eurolab 2007 *Measurement uncertainty revisited: Alternative approaches to uncertainty evaluation* (Technical report No. 1/2007). Available at www.eurolab.org. (Accessed 9 September 2015).
- Green J M 1996 *Anal. Chem.* **68** 9 p 305A.
- Heinrich K F 1971 *Preparation and evaluation of SRM's 481 and 482 gold-silver and gold-copper alloys for microanalysis* (Vol. 260, No. 28) ed US National Bureau of Standards; for sale by the Supt. of Docs (US Govt. Print. Off.).
- Heinrich K F 1981 *beam X-ray microanalysis* ed Van Nostrand (Reinhold Co).
- ISO 21748:2010 *Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation* (ISO Geneva).
- ISO 5725 *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Parts 1-6* (ISO Geneva).
- ISO 9001:2015 *Quality management systems – Requirements* (ISO Geneva).
- ISO/IEC 17025:2017 *General requirements for the competence of testing and calibration laboratories* (ISO Geneva).
- IUPAC 1995 *Compendium of analytical nomenclature* (IUPAC orange book), Available at www.iupac.org. (Accessed 10 October 2015).
- IUPAC 1995 *Pure Appl. Chem.*, **67** p 1699.
- Magnusson B, Näykki T, Hovind H, Krysell M 2012 *Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories* ed Nordtest Report TR 537. Available at www.nordtest.info. (Accessed 12 October 2015).
- Marinenko R B and Leigh S 2010 (Materials Science and Engineering) (Vol 7 No 1) IOP Publishing p 012017.

Miller J C, Miller J N 2005 *Statistics and chemometrics for analytical chemistry* ed Pearson (Person Harlow Education).

R. Herrera-Basurto, J. M. Juárez-García, et al 2016 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 138 012003


Ritchie N W, Newbury D E and Davis J M 2012 *Micros. and Microanal.* **18** 04 p 892.

Theodorsson E 2012 *Bioanalysis* **4** 3 p 305.

Thompson M, Ellison S L R, Wood R 2002 *Pure Appl. Chem.* **74** 5 p 835.

© Los autores. Este artículo se publica en Prisma ODS bajo la Licencia Creative Commons Atribución 4.0 Internacional (CC BY 4.0). Esto permite el uso, distribución y reproducción en cualquier medio, incluidos fines comerciales, siempre que se otorgue la atribución adecuada a los autores y a la fuente original.



 : <https://doi.org/10.65011/prismaods.v4.i2.141>

Cómo citar este artículo (APA 7ª edición):

Juárez García, J. M. ., Morales Hernández, J. ., Peña Aguilar, J. M. ., Romero Sánchez, M. G. ., Hernández Balderas, L. L. ., Flores Rangel, A. ., & Luna Rubio, R. . (2026). Evaluación y Comparación del Desempeño Analítico para Análisis de Superficies de Composición Química Elemental Utilizando EDS-WDS. *Prisma ODS: Revista Multidisciplinaria Sobre Desarrollo Sostenible*, 4(2), 871-899. <https://doi.org/10.65011/prismaods.v4.i2.141>