

UNA HERRAMIENTA PARA VALIDAR MATERIALES DE REFERENCIA INTERNOS

M. Benítez⁽¹⁾, M. Delbón⁽²⁾, M. J. Fernández Sturla⁽¹⁾, E. Köber⁽¹⁾,

abenitez@inti.gov.ar

⁽¹⁾ Dirección Técnica de Tecnología del Hormigón y Aglomerantes-SOCel-GOSI-INTI,

⁽²⁾ Departamento de Calidad en las Mediciones-DT Calidad-GOMyC-INTI

Palabras Clave: Material de referencia; Estabilidad; Homogeneidad; Caracterización; Cemento

INTRODUCCIÓN

Los materiales de referencia son fundamentales para validación, calibración y control de calidad de mediciones. Para la determinación de algunos parámetros de validación o verificación de métodos analíticos y en el control de calidad de los resultados, pueden utilizarse como alternativa, materiales de referencia secundarios, y así disminuir significativamente los gastos inherentes del laboratorio, deviniendo en un menor consumo de materiales de referencia certificados (MRC).

Habitualmente, el laboratorio cuenta con cierta cantidad de muestras que han sido medidas en una oportunidad y luego almacenadas para un uso posterior. Dependiendo de sus características y de las condiciones de almacenamiento, éstas podrían ser utilizadas como material de referencia interno (MRI), para lo cual es necesario caracterizar y evaluar la homogeneidad y estabilidad a través del tiempo.

El presente trabajo se enfoca en la caracterización y estudio de homogeneidad y estabilidad del MRI, siendo éste uno de los tantos factores a considerar en el aseguramiento de la calidad de los resultados.

OBJETIVOS

Evaluar una muestra de cemento procedente de un ensayo interlaboratorio^[1], para ser empleado como material de referencia interno.

DESARROLLO

La muestra es un cemento CEM I, de un programa de ensayos interlaboratorio^[1], en el cual el laboratorio tuvo un desempeño satisfactorio. Se prepararon 110 submuestras, almacenadas en recipientes de vidrio de 5 g de capacidad cada uno.

El material fue caracterizado químicamente por vía húmeda de acuerdo a las normas IRAM 1504, 1692 y 1591-1, BS-EN 196-2 y ASTM

C114 y mineralógicamente utilizando las ecuaciones de Bogue.

Para evaluar la homogeneidad, se realizó el análisis de pérdida por calcinación y los resultados obtenidos fueron evaluados por ANOVA.

La estabilidad se evaluó para las determinaciones de dióxido de silicio y óxidos de hierro, aluminio, calcio y magnesio.

El estudio de homogeneidad y estabilidad se realizó de acuerdo a lineamientos de la guía ISO 35, Anexos B.1 y B.3.4^[2], siendo evaluada la estabilidad durante un período de 42 meses.

RESULTADOS

En la Tabla 1 se observan los resultados del análisis químico informado por el interlaboratorio^[1] y las fases mineralógicas presentes fueron: silicato tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), silicato dicálcico ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), aluminato tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) y aluminato ferrito tetracálcico ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$).

Tabla 1: composición química.

Determinación	Concentración [g/100g]
Pérdida por calcinación (PPC)	2,44
Residuo insoluble (RI)	0,42
Trióxido de azufre (SO_3)	3,45
Óxido de magnesio	1,95
Cloruro (Cl^-)	0,07
Dióxido de silicio (SiO_2)	19,5
Óxido de calcio (CaO)	62,8
Óxido de hierro (Fe_2O_3)	2,80
Óxido de aluminio (Al_2O_3)	5,14
Óxido de sodio (NaO)	0,22
Óxido de potasio (K_2O)	0,88
Óxido de calcio libre ($\text{CaO}_{\text{libre}}$)	1,53

La elección de la PPC para el estudio de homogeneidad está relacionada con la variabilidad debida al grado de hidratación y/o carbonatación dentro de la muestra, debida a las condiciones de embalaje y transporte, pudiendo incidir sobre algunos resultados del análisis químico.

Se realizó el análisis de la varianza (ANOVA), y se analizó el cumplimiento del criterio de homogeneidad indicado en la Guía ISO 35, Anexo B 1^[2].

Los resultados obtenidos en la Tabla 2 indican que la muestra es homogénea.

En la Tabla 3 se observan las incertidumbres estándar y relativa asociadas a la heterogeneidad de la muestra.

Tabla 2: análisis de la varianza para la homogeneidad.

Fuente variación	Suma cuad.	GL	Suma cuad. medio	F _{cal.}	Prob	F _{crit.}
Entre grupos	0,07	9	0,008	1,24	0,37	3,02
Dentro de los grupos	0,06	10	0,006	-	-	-
Total	0,14	19	-	-	-	-

Tabla 3: cálculo de incertidumbre.

	Ecuación	Resultado
Varianza entre submuestras (s_{bb}^2) y dentro de cada submuestra (s_{wb}^2) [g/100g] ²	$s_{bb}^2 = \frac{SC_{entre} - SC_{dentro}}{n \cdot replicadas}$	0,001
	$S_{wb}^2 = SC_{dentro}$	0,006
Homogeneidad Incertidumbre estándar asociada a la variabilidad entre submuestras (u_{homog}) [g/100g]	$u_{homog} = \sqrt{S_{bb}^2}$	0,03
Repetibilidad del método Incertidumbre estándar asociada a la variabilidad dentro de cada submuestra (u_{rep}) [g/100g]	$u_{rep} = \sqrt{S_{wb}^2}$	0,08

Para el estudio de estabilidad, las submuestras se midieron después de su preparación y a los 6, 36 y 42 meses de almacenamiento.

Con los datos obtenidos se realizó un análisis siguiendo los criterios de la Guía ISO 35, Anexo B.3.4^[2]. Para verificar si existe degradación estadísticamente significativa de la muestra, se realizó una prueba *t* de Student.

Los resultados de estabilidad indicaron que la muestra es estable para las determinaciones de óxido de hierro, aluminio y magnesio.

Se asignó valor al MRI como el promedio entre el valor interlaboratorio^[1] y el obtenido en las mediciones y para el cálculo de las incertidumbres se realizó la suma cuadrática de las incertidumbres estándar debidas al material de referencia, a la estabilidad y a la

homogeneidad de la muestra. Los resultados se indican en la Tabla 4.

Tabla 4: valores asignados e incertidumbre del MRI.

	Valor	u_{CRM}	$u_{est.}$	$U_{hom.}$	u	U
	[g/100g]					
SiO ₂	19,3	0,2	0,2	0,2	0,4	0,7
Fe ₂ O ₃	2,83	0,05	0,02	0,03	0,06	0,13
Al ₂ O ₃	5,01	0,10	0,06	0,06	0,13	0,26
CaO	62,2	0,4	0,5	0,7	0,9	1,9
MgO	1,90	0,06	0,02	0,02	0,07	0,13

Nota: $k=2$ para un nivel de confianza del 95%.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Se encontró que el material es homogéneo, pero sólo es estable para Fe₂O₃, Al₂O₃ y MgO.

La inestabilidad para las determinaciones de SiO₂ y CaO, podría deberse a una hidratación parcial de la muestra, no pudiendo ser cuantificados en su totalidad por la metodología aplicada. La muestra debe ser protegida para de evitar su hidratación y/o carbonatación.

Para las determinaciones de SiO₂ y CaO, las mediciones deberán ser repetidas periódicamente y los parámetros usados como criterios de estabilidad, deberán ser recalculados, modificando las cartas ó diagramas de control según corresponda.

La muestra puede ser utilizada como MRI para todos los casos analizados y su incertidumbre deberá ser considerada en el cálculo de incertidumbre del método de ensayo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ASSOCIATION TECHNIQUE DE L'INDUSTRIE DES LIANTS HYDRAULIQUES "Interlaboratories Testing Programme 2016".
- [2] GUÍA ISO 35:2017 "Reference Materials - Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability".