

Instituto Nacional de Tecnología Industrial

Parque Tecnológico Miguelete
Avenida Gral. Paz 5445
Casilla de Correo 157
B1650WAB San Martín, Buenos Aires
Teléfono (54.11) 4724 6200 / 300 / 400
interno: 6323
www.inti.gov.ar
interlab@inti.gov.ar



INFORME FINAL

ENSAYO INTERLABORATORIO

“Determinación de parámetros de caracterización en pintura aplicada”

Julio 2007



LISTA DE PARTICIPANTES

Arsenal Naval Puerto Belgrano
Dto. Control de la Producción
Sección Laboratorios
Puerto Belgrano, Buenos Aires

INTI - Procesos Superficiales
Av. Gral Paz 5445
San Martín, Buenos Aires

CIDEPINT
Av. 52 entre 121 y 122 s/n
La Plata, Buenos Aires

Instituto Nacional de Tecnología
Laboratório de corrosão e proteção
Avenida Venezuela 82 sala 608
Río de Janeiro, Brasil

CLARIANT ARGENTINA S.A.
Camino de la Costa Brava Km 3.5 s/n
Zárate, Buenos Aires

Sherwin Williams Argentina
Hipólito Yrigoyen 1579
Ciudadela, Buenos Aires

Gráfica y Construcciones S.R.L.
El Ceibo 168
Puerto general San Martín, Santa Fe

SOLCOR
Dorrego 3560
San Martín, Buenos Aires



INDICE

1. INTRODUCCIÓN	4
2. MUESTRAS ENVIADAS	5
2.1. Preparación de las muestras	5
2.2. Homogeneidad	5
3. RESULTADOS ENVIADOS POR LOS PARTICIPANTES	5
4. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS	7
5. EVALUACION DEL DESEMPEÑO DE LOS LABORATORIOS	8
6. CONCLUSIONES	10
ANEXO 1	11
BIBLIOGRAFÍA	12



1. INTRODUCCIÓN

Debido a las exigencias del mercado se requiere cada vez con más frecuencia que los laboratorios puedan mostrar una evaluación de la calidad de sus servicios.

Uno de los requerimientos de los sistemas de calidad es la demostración de la competencia técnica mediante la participación en ensayos interlaboratorio, ya que esto permite controlar sus resultados y evaluar los métodos de ensayo.

En este contexto hemos querido ofrecer un ejercicio de intercomparación para el análisis de parámetros relevantes para la caracterización de pinturas aplicadas.

Los profesionales que participaron en la organización y evaluación de este ensayo son:

Marcos Escola (INTI Procesos Superficiales)

Ing. Alicia Niño Gómez (INTI Procesos Superficiales)

Lic. Mónica Pinto (INTI Procesos Superficiales)

Tca. Andrea Poliszuk (INTI Procesos Superficiales)

Alejandra Vorobey (INTI Procesos Superficiales)

Lic. Liliana Castro (INTI Programa de Metrología Química)

Dra. Celia Puglisi (INTI Programa de Metrología Química)



2. MUESTRAS ENVIADAS

2.1. Preparación de las muestras

Para la realización de las determinaciones sobre la pintura aplicada se envió a cada participante una probeta de acero SAE 1010 de 30 cm x 30 cm x 0,3 cm aproximadamente.

Las probetas fueron granalladas con una rugosidad media de 60 μm y se pintaron de ambas caras con una pintura epoxi altos sólidos de color rojo cerámico.

Las 14 probetas preparadas para este interlaboratorio fueron realizadas por el mismo operador, utilizando el mismo procedimiento y bajo las mismas condiciones ambientales de temperatura y humedad.

2.2. Homogeneidad

Previo al envío de las muestras a los laboratorios participantes, cada una de las probetas preparadas para el ejercicio fue identificada y medida por seis operadores diferentes del Centro INTI-Procesos Superficiales.

Cada operador realizó 50 mediciones de espesor y 15 de brillo sobre cada probeta.

Con la totalidad de los datos obtenidos, resultado de las mediciones realizadas por los seis operadores sobre todas las probetas participantes del ejercicio, se realizó un análisis de varianza de dos factores (ANOVA de dos factores) para la determinación de espesor y otro para la determinación de brillo.

Los resultados obtenidos, luego de este análisis estadístico, indicaron que existían diferencias significativas de los parámetros medidos entre las distintas probetas. Por este motivo se decidió comparar los resultados enviados por cada participante con los resultados del análisis estadístico de las mediciones realizadas por los operadores del Centro INTI-Procesos Superficiales sobre la misma probeta enviada.

3. RESULTADOS ENVIADOS POR LOS PARTICIPANTES

Los datos enviados por los participantes para las determinaciones de espesor y brillo pueden verse en la Tabla 1.

En la Tabla 2 figuran los resultados informados para la determinación de adherencia por tracción.

En lo que respecta a este ensayo los resultados no pudieron ser evaluados ya que las rupturas ocurrieron a nivel del adhesivo y no del recubrimiento. Por otro lado varios laboratorios no informan cual fue el adhesivo utilizado.

En un próximo ejercicio se planificará la estandarización del adhesivo a utilizar y se utilizará otro tipo de recubrimiento para el ensayo.

**Tabla 1 - Datos enviados por los participantes - Brillo y espesor**

Part n°	Espesores en película seca				Brillo (Geometría 60°)			
	n° mediciones	Valor medio (µm)	Incertidumbre (µm)	Desv estándar (µm)	n° mediciones	Valor medio	Incertidumbre	Desv estándar
1	10	133	0,01	17	10	49,2	0,1	3,4
2	10	141	1	13	10	54,2	0,1	1,3
3*	50	145	4	29	15	47,3	--	4,8
4**	10	139	4,2	15,5	-	-	-	-
5	8	130,62	-	16,70	6	56,23	-	2,31
7*	-	-	-	-	10	50,84	-	1,1
9	15	135	-	9,4	-	-	-	-
11	30	151	-	-	-	-	-	-

* Los participantes 3 y 7 también informaron los valores de brillo obtenidos con una geometría de 20°. Los valores informados se muestran a continuación:

Part n°	Brillo (Geometría 20°)	
	n° mediciones	Valor medio
3	10	10,5
7	10	10,26

** El Part. 4 expresó su incertidumbre como 3% del valor medio. En la tabla se consignó el valor absoluto.

Es de destacar que la incertidumbre de medición debe ser evaluada combinando todas las posibles fuentes de incertidumbre del ensayo incluida la incertidumbre estadística. Por este motivo se considera que las incertidumbres declaradas por los participantes y que se consignan en la tabla anterior están mal evaluadas porque en todos los casos son menores que la desviación estándar informada.

**Tabla 2 - Datos enviados por los participantes
Adherencia por tracción**

Part n°	Adherencia por tracción				
	n° mediciones	Valor medio (kg/cm ²)	Incertidumbre (kg/cm ²)	Desv estándar (kg/cm ²)	Tipo de falla
1		49	1	2	-
2	10	66	5	5	Tipo B
3	10	103	-	14	Adhesivo
4	-	-	-	-	-
5	4	32,5	-	2,5	Adhesivo
7	-	-	-	-	-
9	10	110	-	10,4	Adhesivo
11	5	17,5	-	-	Adhesivo

4. TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS

Tal como se describe en el punto 2.2 se decidió comparar los resultados de espesores y brillo enviados por los participantes con los obtenidos por los operadores del Centro INTI Procesos Superficiales al realizar el ensayo de homogeneidad para cada una de las probetas enviadas.

Por este motivo, a continuación se muestra una tabla en la que figura cual es el valor asignado a cada una de las probetas enviadas.

Probeta n°	Espesores en película seca		Brillo (Geometría 60°)	
	Valor medio (μm)	Desvío medio (μm)	Valor medio	Desvío medio
12	131,9	17,3	51,1	2,7
2	138,7	15,9	53,6	1,9
1	144,6	32	46,9	4,7
7	148,8	16,3	54,2	2,2
8	137,9	16	53,3	3,5
11	114,3	14,8	47,6	3,6
4	143,1	14,6	58,8	1,6
10	162,4	19,3	47,2	2,3

El valor asignado a cada probeta es el valor medio de todos los resultados obtenidos por todos los operadores en los ensayos de homogeneidad realizados en el Centro INTI Procesos Superficiales.

El desvío medio de cada probeta se estimó calculando la raíz cuadrada de la suma cuadrática de los desvíos obtenidos por cada operador para cada probeta.

En la Tabla 3 pueden verse los desvíos de los resultados informados por cada laboratorio respecto de los valores asignados a las probetas.



Tabla 3
Desviación relativa porcentual

Part n°	Probeta n°	Espesor (μm)			Brillo		
		Valor medio probeta	Valor medio participante	Desvío relativo %	Valor medio probeta	Valor medio participante	Desvío relativo %
1	12	131,9	133	0,8	51,1	49,2	-3,7
2	2	138,7	141	1,6	53,6	54,2	1,1
3	1	144,6	145	0,3	46,9	47,3	0,9
4	7	148,8	139	-6,6	54,2	-	-
5	8	137,9	130,6	-5,2	53,3	56,23	5,6
7	11	114,3	-	-	47,6	50,84	6,8
9	4	143,1	135	-5,7	58,8	-	-
11	10	162,4	151	-7,0	47,2	-	-

5. EVALUACION DEL DESEMPEÑO DE LOS LABORATORIOS

La evaluación del desempeño de los laboratorios participantes se realizó de acuerdo con los procedimientos aceptados internacionalmente y que se citan en la Bibliografía.

Se utilizó como criterio el cálculo del parámetro “E’”, que es una adaptación para este caso particular, del parámetro En definido en las referencias 1 y 3.

El parámetro En debiera calcularse teniendo en cuenta las incertidumbres informadas por los participantes y las incertidumbres de los valores asignados a las probetas.

En este caso se usaron los desvíos en lugar de las incertidumbres por considerar que las incertidumbres no han sido bien calculadas según lo aclarado al pie de la Tabla 1.

$$E' = (x_i - x_{\text{prob}}) / (D_i^2 + D_{\text{prob}}^2)^{1/2}$$

Donde:

x_i = Valor informado por el participante

x_{prob} = Valor asignado a la probeta ensayada.

D_i = Desviación estándar informada por el participante.

D_{prob} = Desvío medio asignado a la probeta ensayada.

De acuerdo con la bibliografía es posible clasificar a los laboratorios de la siguiente forma:

$|E'| < 1$ satisfactorio $|E'| \geq 1$ no satisfactorio

Los valores del parámetro E' obtenidos para cada participante pueden verse en la Tabla 4.

Parámetro E' - Espesor

Part nº	Probeta nº	Valor medio asignado	Desv. medio asignado	Valor medio Participante	Desv. estándar Participante	E'
1	12	131,9	17	133	17	0,05
2	2	138,7	16	141	13	0,1
3	1	144,6	32	145	29	0,01
4	7	148,8	16	139	16	-0,4
5	8	137,9	16	130,6	17	-0,3
7	11	114,3	15	-	-	-
9	4	143,1	15	135	9	-0,5
11	10	162,4	19	151		-0,6

Parámetro E' - Brillo

Part nº	Probeta nº	Valor medio asignado	Desv. medio asignado	Valor medio Participante	Desv. estándar Participante	E'
1	12	51,1	2,7	49,2	3,4	-0,4
2	2	53,6	1,9	54,2	1,3	0,2
3	1	46,9	4,7	47,3	4,8	0,1
4	7	54,2	2,2	-	-	-
5	8	53,3	3,5	56,23	2,31	0,7
7	11	47,6	3,6	50,84	1,1	0,8
9	4	58,8	1,6	-	-	-
11	10	47,2	2,3	-	-	-



6. CONCLUSIONES

En la siguiente tabla se resume el desempeño de cada uno de los laboratorios participantes en las determinaciones realizadas.

Participante n°	Desempeño en la medición de Espesores	Desempeño en la medición de Brillo
1	Satisfactorio	Satisfactorio
2	Satisfactorio	Satisfactorio
3	Satisfactorio	Satisfactorio
4	Satisfactorio	No participó
5	Satisfactorio	Satisfactorio
7	No participó	Satisfactorio
9	Satisfactorio	No participó
11	Satisfactorio	No participó

A fin de lograr un mecanismo de mejora continua, solicitamos a los laboratorios que nos envíen cualquier sugerencia o comentario que consideren oportuno.

Por otro lado, en caso de tener alguna duda sobre la ejecución de los métodos de ensayo o de las causas de diferencias en los resultados, rogamos nos consulten.

ANEXO 1

Definiciones de repetibilidad y reproducibilidad de un método de ensayo

Resultado de un ensayo: Es el valor de una característica obtenido mediante la realización de un método determinado. El método puede especificar que se realicen un cierto número de observaciones y que reporte el promedio como resultado del ensayo. También puede requerir que se apliquen correcciones estándar. Por lo tanto puede suceder que un resultado individual provenga de varios valores observados.

Precisión: Es el grado de acuerdo entre resultados mutuamente independientes de un ensayo, que se obtuvieron bajo condiciones especificadas.

Repetibilidad: Indica el grado de acuerdo entre resultados mutuamente independientes de un ensayo, obtenidos utilizando el mismo método, en idénticos materiales, en el mismo laboratorio, por el mismo operador, usando el mismo equipo y en un corto intervalo de tiempo.

Desviación estándar de repetibilidad: Es la desviación estándar de los resultados de un ensayo obtenido en las condiciones mencionadas en el párrafo anterior. Es un parámetro de la dispersión de los resultados de un ensayo en condiciones de repetibilidad.

Valor de repetibilidad r: Es el valor por debajo del cual se espera que se encuentre, con una probabilidad del 95%, la diferencia absoluta entre dos valores individuales del resultado de un ensayo, obtenidos en condiciones de repetibilidad.

Reproducibilidad: Indica el grado de acuerdo entre resultados mutuamente independientes de un ensayo obtenidos con el mismo método, en idénticos materiales, en diferentes laboratorios, con diferentes operadores y utilizando distintos equipos.

Desviación estándar de la reproducibilidad: Es la desviación estándar de resultados de ensayos obtenidos en condiciones de reproducibilidad. Es un parámetro de la dispersión de la distribución de resultados de un ensayo en condiciones de reproducibilidad.

Valor de reproducibilidad r: Es el valor por debajo del cual se espera que se encuentre, con una probabilidad del 95%, la diferencia absoluta entre dos valores individuales del resultado de un ensayo, obtenidos en condiciones de reproducibilidad.

Tratamiento de los resultados - Definiciones Generales

n = número de datos

x_i = datos

Valor medio = $\bar{x} = \text{media aritmética} = (\sum x_i) / n$

Desviación estándar = $S_d = [\sum (x_i - \bar{x})^2 / (n - 1)]^{1/2}$

% de desviación respecto del valor de referencia = $[(x_i - \text{val. ref.}) / \text{val. ref.}] 100$



BIBLIOGRAFIA

1. ISO 5725. Parts 1-6 (1994). Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results.
2. ISO 13528 (Draft 2002). Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.
3. ISO/IEC Guide 43 (1997). Proficiency testing by interlaboratory comparisons.
Part 1: Development and operation of proficiency testing schemes.
Part 2: Selection and use of proficiency testing schemes by laboratory accreditation bodies.
4. ASTM E 691 - 79. Standard practice for conducting an interlaboratory test program to determine the precision of test methods.
5. Protocol for the design, conduct and interpretation of method - performance studies. Pure & Appl. Chem., Vol. 67, 2, 331 - 343 (1995).
6. The international harmonized protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories.
Pure & Appl. Chem., Vol. 65, 9, 2123 - 2144 (1993).
Pure & Appl. Chem., Vol. 78, 1, 145 - 196 (2006).
7. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Eurachem, Second edition (2000).
8. Guide to the expression of uncertainty in measurement. ISO, Geneva, Switzerland 1993.