

UNA HERRAMIENTA PARA VALIDAR MATERIALES DE REFERENCIA INTERNOS

A. Benítez¹, M. Delbon¹, M. J. Fernández Sturla¹, E. Köber¹

¹Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), Buenos Aires, Argentina
abenitez@inti.gov.ar; mdelbon@inti.gov.ar; mjfernandez@inti.gov.ar; ekober@inti.gov.ar

RESUMEN

Los materiales de referencia son fundamentales para validación, calibración y control de calidad de mediciones en un laboratorio. Este trabajo plantea una herramienta para el control de calidad interno, evaluando una muestra de cemento correspondiente a un ensayo interlaboratorio, para ser empleado como material de referencia interno. Fue caracterizado químicamente por vía húmeda 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 SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, CaO y MgO. Se encontró que el material es homogéneo, pero sólo es estable para los óxidos de hierro, aluminio y magnesio. Se concluye que la muestra puede ser utilizada como MRI para todas las determinaciones estudiadas. La técnica aplicada puede ser útil para reducir costos en la adquisición de materiales de referencia certificados, cumpliendo igualmente los parámetros requeridos para el aseguramiento de la calidad de los resultados, estableciendo los análisis que correspondan en cada caso.

Palabras claves: material de referencia, estabilidad, homogeneidad, caracterización, cemento.

INTRODUCCIÓN

Para la determinación de algunos parámetros de validación o verificación de métodos analíticos y en el control de calidad de los resultados, no siempre es necesaria la utilización de materiales de referencia certificados (MRC). Para los casos que lo ameriten, la búsqueda de otras alternativas permite disminuir significativamente los gastos inherentes del laboratorio, deviniendo en un menor consumo de 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 surge a raíz de las consultas recibidas de laboratorios que necesitan implementar y/o validar un nuevo método de ensayo, y 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. Éste método es aplicable tanto para los laboratorios de ensayo que necesiten acreditar de acuerdo a la Norma ISO 17025, como así también para los laboratorios de las fábricas de cemento, de manera que puedan tener un sistema confiable, con sus parámetros de calidad controlados.

MATERIALES Y MÉTODOS

La muestra corresponde a un cemento, CEM I, procedente de un programa de ensayos interlaboratorio realizado en el año 2016. A partir de esta muestra, se prepararon 110 submuestras que fueron almacenadas en recipientes de vidrio de 5 g de capacidad cada uno, para ser utilizados como MRI en las determinaciones de dióxido de silicio (SiO_2), óxido de hierro (Fe_2O_3), óxido de aluminio (Al_2O_3), óxido de calcio (CaO) y óxido de magnesio (MgO).

La caracterización química se llevó a cabo mediante ensayos por vía húmeda, de acuerdo a las normas IRAM 1504 [1], IRAM 1692 [2], IRAM 1591-1 [3], BS-EN 196-2 [4] y ASTM C114 [5].

La caracterización cualitativa de las fases mineralógicas fue realizada mediante el empleo de las fórmulas de Bogue. Aunque es bien conocido, que esta metodología, por normativa, sólo es aplicable a muestras de clinker de cemento portland, se consideró válida por tratarse de un cemento portland normal.

El estudio de homogeneidad y estabilidad se realizó de acuerdo a lineamientos de la guía ISO 35:2017, Anexos B.1 y B.3.4 [6], siendo evaluada la estabilidad durante un período de 42 meses.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización Química

Los resultados correspondientes a la composición química se resumen en la Tabla 1:

Tabla 1: Composición química.

Determinación	Concentración (g/100g)
Pérdida por calcinación (PPC)	2,44
Residuo insoluble (RI)	0,27
Trióxido de azufre (SO_3)	3,44
Óxido de magnesio (MgO)	1,88
Sulfuro (S^{2-})	0,02
Cloruro (Cl^-)	0,07
Dióxido de silicio (SiO_2)	19,4
Óxido de calcio (CaO)	62,4
Óxido de hierro (Fe_2O_3)	2,85
Óxido de aluminio (Al_2O_3)	5,04
Óxido de sodio (Na_2O)	0,21
Óxido de potasio (K_2O)	0,86
Óxido de calcio libre ($\text{CaO}_{\text{libre}}$)	1,70

Caracterización Mineralógica Cualitativa

Teniendo en cuenta la relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$, indicada en la metodología de Bogue, las fases presentes en la muestra de cemento son 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 alumino ferrito tetracálcico ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$).

Estudio de Homogeneidad

Para el estudio de homogeneidad se tomaron 10 submuestras del material a ensayar y para cada una de ellas se determinó, por duplicado y en condiciones de repetibilidad, la pérdida por calcinación (PPC). La elección de la PPC para este estudio está relacionada principalmente 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.

En la Figura 1 se muestra el esquema utilizado.

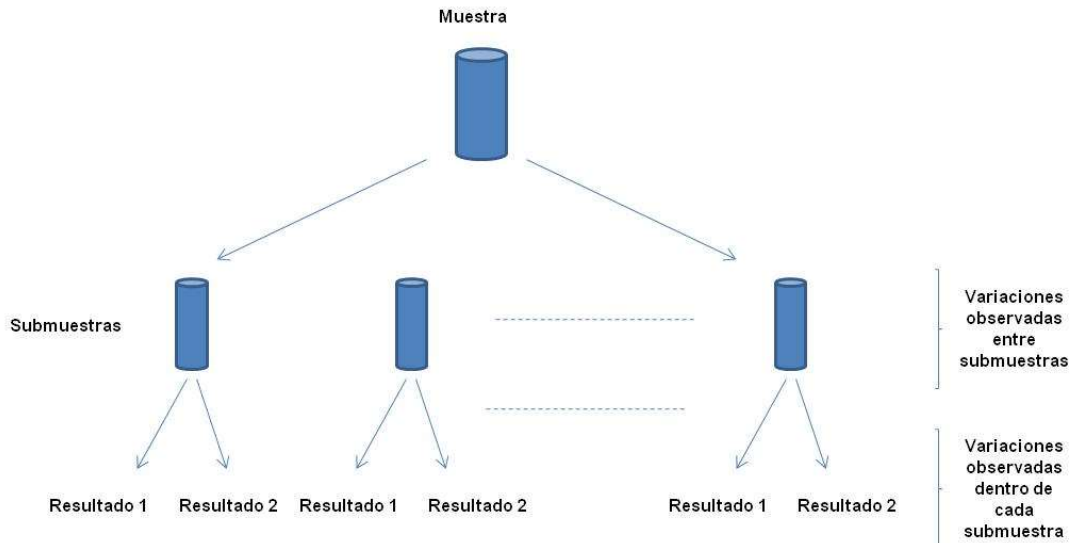


Figura 1: Esquema del estudio de homogeneidad.

Los resultados que se obtuvieron se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2: Resultados de PPC sobre cada submuestra.

Submuestra	Resultado 1 (g/100g)	Resultado 2 (g/100g)	Concentración media (g/100g)
53	2,44	2,64	2,54
105	2,44	2,37	2,41
6	2,44	2,40	2,42
77	2,37	2,35	2,36
22	2,46	2,33	2,40
56	2,53	2,44	2,49
11	2,64	2,44	2,54
30	2,38	2,44	2,41
15	2,40	2,40	2,40
4	2,35	2,46	2,41

Luego, se realizó el análisis de varianza (ANOVA), y se analizó el cumplimiento del criterio de homogeneidad indicado en la Guía ISO 35:2017, Anexo B.1 [6], el cual establece que las variaciones de la desviación estándar dentro de cada submuestra y entre las submuestras, debe ser lo suficientemente pequeña para asegurar la homogeneidad del material de referencia, esto se realiza mediante un test de Fisher.

Los resultados de ANOVA se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3: Tabla de ANOVA para la homogeneidad.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Suma cuadrado medio (SC)	F _{calculado}	Probabilidad	F _{crítico}
Entre grupos	0,0713	9	0,0079	1,2414	0,3684	3,0204
Dentro de los grupos	0,0638	10	0,0064	-	-	-
Total	0,1351	19	-	-	-	-

En la Tabla 4 se observan las incertidumbres estándar y relativa asociadas a la heterogeneidad de la muestra.

Tabla 4: Cálculo de incertidumbre.

	Ecuación	Resultado
Varianza entre submuestras (s_{bb}^2) y dentro de cada submuestra (s_{wb}^2) (g/100g) ²	$s_{bb}^2 = \frac{SC_{entre} - SC_{dentro}}{n^{\circ} duplicados}$	0,0008
	$s_{wb}^2 = SC_{dentro}$	0,0064
Homogeneidad Incertidumbre estándar asociada a la variabilidad entre submuestras (u_{homog}) (g/100g)	$u_{homog} = \sqrt{s_{bb}^2}$	0,0277
Repetibilidad del método Incertidumbre estándar asociada a la variabilidad dentro de cada submuestra (u_{rep}) (g/100g)	$u_{rep} = \sqrt{s_{wb}^2}$	0,0799
Incertidumbre relativa de homogeneidad (g/100g)	$u_{rel}(homog) = \frac{u_{homog}}{valor\ medido}$	0,0114

Los resultados que se informan en la Tabla 3, indican que F_{calculado} es menor que F_{crítico}, por lo tanto la muestra es homogénea.

Estudio de Estabilidad

Para el estudio de estabilidad, se midieron las concentraciones de los óxidos de silicio, hierro, aluminio, calcio y magnesio, en condiciones de repetibilidad. El primer grupo de muestras fue medido inmediatamente después de su preparación, luego se midieron a los 6, 36 y 42 meses de almacenamiento. En la Figura 2, se muestran los resultados obtenidos para las 4 muestras ensayadas simultáneamente.

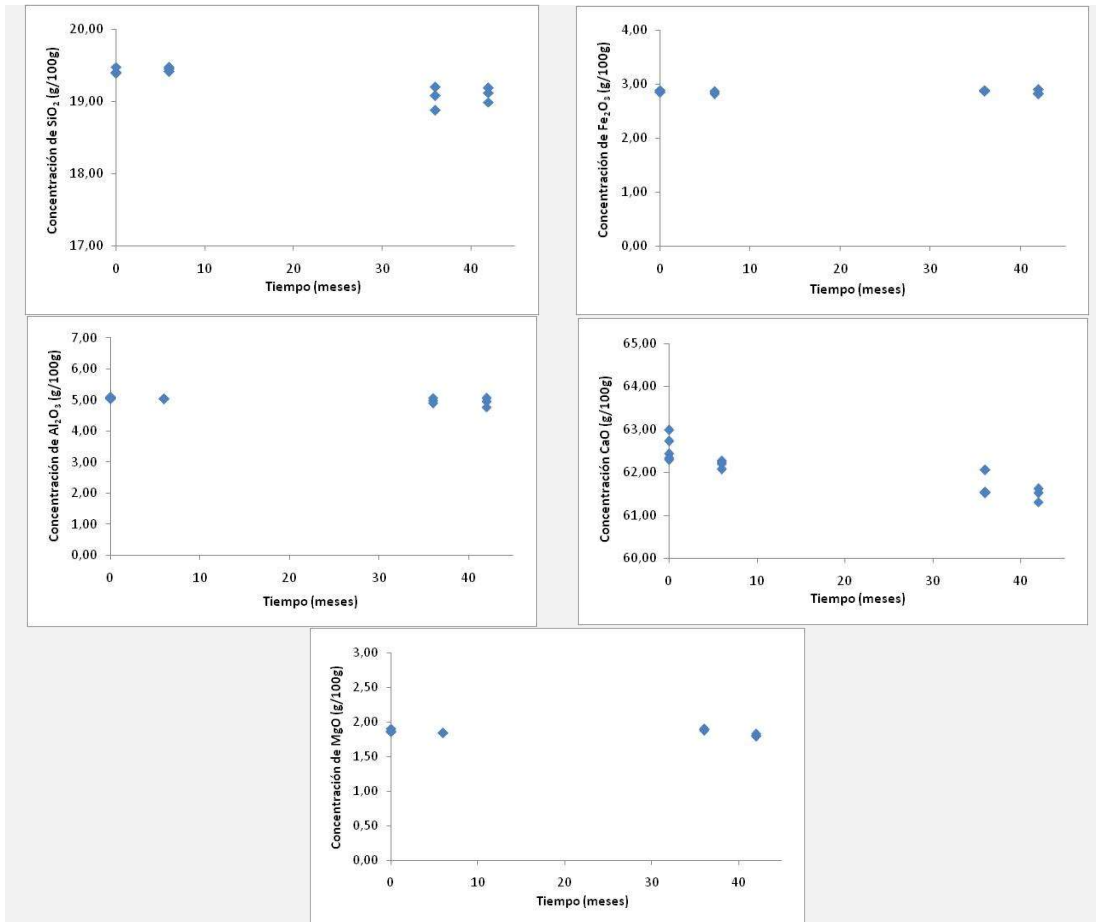


Figura 2: Variación de las concentraciones de SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, CaO y MgO en función del tiempo.

Con los datos obtenidos se realizó un análisis de regresión siguiendo los criterios de la Guía ISO 35:2017, Anexo B.3.4 [6]. Para verificar si existe una degradación estadísticamente significativa de la muestra, se realizó una prueba *t* de Student para evaluar si la pendiente obtenida es significativamente distinta de cero.

Para que la muestra se considere estable la pendiente de la regresión, debe ser cero con un cierto nivel de confianza. Se debe cumplir que el estadístico t_{cal} sea menor que el valor crítico para la *t* de Student, para (n-2) grados de libertad y 95 % de nivel de confianza a dos colas. El estadístico t_{cal} se calcula según la ecuación 1.

$$t_{cal} = \frac{|\text{pendiente}|}{\text{error estándar de la pendiente}} \quad (1)$$

También se calculó la incertidumbre asociada a la falta de estabilidad de la muestra, para cada óxido, multiplicando el error estándar de la pendiente por el intervalo de tiempo. Los resultados se indican en la Tabla 5.

Tabla 5: Resultados de la prueba t e incertidumbre debida a la estabilidad de la muestra.

	Concentración media (g/100g)	Nº de observaciones	t_{cal}	t_{crit} para (n-2) 0,95	Incertidumbre de estabilidad (g/100g)
SiO ₂	19,26	12	5,85	2,23	0,07
Fe ₂ O ₃	2,86	13	0,16	2,20	0,02
Al ₂ O ₃	4,99	11	1,92	2,26	0,06
CaO	62,07	15	6,74	2,16	0,14
MgO	1,86	18	1,28	2,12	0,02

Los resultados indican la estabilidad de la muestra para las determinaciones de óxido de hierro, aluminio y magnesio, mientras que la muestra es inestable en el período observado, para SiO₂ y CaO. Esto se puede ver en los gráficos de variación de la concentración en función del tiempo (Figura 2). También podemos observar que las incertidumbres calculadas para los óxidos que resultaron inestables son mayores que las correspondientes a los óxidos estables.

Asignación de Valor

Para la asignación del valor al MRI se tomó el promedio entre el valor inicial (proveniente del interlaboratorio) [7] y el valor medido al momento de realizar esta validación. Para el cálculo de las incertidumbres se realizó la suma cuadrática de las incertidumbres estándar debidas al material de referencia informado por el interlaboratorio, a la estabilidad y a la homogeneidad de la muestra. Los resultados se indican en la Tabla 6.

La incertidumbre estándar, calculada según la ecuación 2.

$$u = \sqrt{u_{CRM}^2 + u_{est}^2 + u_{homog}^2} \quad (2)$$

La incertidumbre expandida, calculada según la ecuación 3.

$$U = k * u \quad (3)$$

Tabla 6: Valores asignados e incertidumbres del MRI.

Analito	Valor asignado (g/100g)	u_{CRM} (g/100g)	u_{est} (g/100g)	u_{homog} (g/100g)	u (g/100g)	U (g/100g)
SiO ₂	19,29	0,22	0,07	0,220	0,319	0,64
Fe ₂ O ₃	2,83	0,05	0,02	0,032	0,063	0,13
Al ₂ O ₃	5,03	0,10	0,06	0,057	0,130	0,26
CaO	62,14	0,37	0,14	0,708	0,811	1,62
MgO	1,88	0,06	0,02	0,021	0,067	0,13

Factor de cobertura $k=2$ para un nivel de confianza del 95 %.

CONCLUSIONES

La inestabilidad de la muestra para las determinaciones de SiO₂ y CaO y la disminución de sus concentraciones a través del tiempo podría deberse a una hidratación parcial de la misma, y en consecuencia el calcio y silicio no pudieron ser cuantificados en su totalidad por la metodología aplicada. Para evitar que la muestra continúe hidratándose y/o

carbonatándose, cada recipiente que contiene a las submuestras, podría recubrirse con film de polietileno y almacenarse en un envase con silica gel.

Para las determinaciones de SiO_2 y CaO , las mediciones deberán ser repetidas periódicamente y los parámetros usados como criterios de estabilidad, deberán ser recalculados, modificando las cartas o 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

- [1] IRAM 1504:1986 "Cemento Portland. Análisis químico".
- [2] IRAM 1692:1975 "Cementos. Métodos rápidos de análisis químico".
- [3] IRAM 1591-1:2011 "Cementos. Métodos de ensayo. Parte 1 - Análisis químico por vía húmeda".
- [4] BS EN 196-2:1985 "Method of testing cement. Chemical analysis of cement"
- [5] ASTM C114:2018 "Standard Test Methods for Chemical Analysis of Hydraulic Cement".
- [6] GUÍA ISO 35:2017 "Reference Materials - Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability".
- [7] ASSOCIATION TECHNIQUE DE L'INDUSTRIE DES LIANTS HYDRAULIQUES
"Interlaboratories Testing Programme 2016".

