

Preparación y evaluación de un Material de Referencia Interno para la determinación de C, Mn y Si en aceros al carbono, de baja aleación

Preparation and evaluation of internal reference material for determination of C, Mn and Si in Carbon and Low-Alloy Steel

*Lic. Waldo Ávila-Garcés^I, MSc. Yenet Cabrales-Perdomo^{II},
MSc. José Luis Silva-Peña^{II}, MSc. Ania Domínguez-Reyes^{II}*

instrumental@acinoxtunas.co.cu

^I*Laboratorio Instrumental, Empresa de Aceros Inoxidables ACINOX, Las Tunas, Cuba,*
^{II}*Departamento de Matemática-Física, Facultad de Ciencias de la Educación Media, Universidad de Las Tunas, Cuba*

Recibido: 19 de Mayo de 2017

Aprobado: 4 de Septiembre de 2017

Resumen

El uso de Materiales de Referencia Internos (MRI) constituye una alternativa técnica y económicamente factible, que garantiza la confiabilidad de los ensayos de control de calidad en la fabricación de aceros. En el presente trabajo se propone la preparación y evaluación de un MRI para el control interno de los ensayos de determinación del contenido de C, Mn y Si en muestras de acero al carbono, de baja aleación, mediante Espectrometría de Emisión Óptica. Se aplicaron métodos estadísticos para la evaluación de la homogeneidad en condiciones de repetibilidad y la estimación del contenido de estos elementos en el MRI, en condiciones de reproducibilidad intralaboratorio. Con los resultados obtenidos se comprobó que el MRI propuesto cumple con los indicadores de homogeneidad requeridos para su uso analítico.

Palabras clave: Material de Referencia Interno (MRI), material de referencia, muestra de control.

Abstract

The use of Internal Reference Materials (IRM) constitutes a technical and economically feasible alternative to ensure tests reliability for quality in the manufacture of steels. This paper proposes the preparation and evaluation of IRM for the internal control of the essays to determine C, Mn and Si contents in carbon and low-alloy steel samples. Optical Emission Spectrometric was the technique used to conduct the study. Moreover, statistical methods for the evaluation of the homogeneity in repeatability conditions and the content estimate of these elements in the IMR in intra-laboratory reproducibility conditions were applied. The results showed that MRI complies with indicators of homogeneity required for its analytical use.

Keywords: Internal Reference Material (IRM), reference material, control sample.

Introducción

Actualmente un resultado no es considerado confiable si no es obtenido por métodos normalizados y/o validados y que tengan establecidos sus controles internos de calidad [1-4]. Para garantizar estos requerimientos el uso de Materiales de Referencia Certificados (MRC) juega un papel fundamental, pues garantiza que los resultados obtenidos sean precisos, veraces y de alta confiabilidad [5-9].

Sin embargo, la tenencia y utilización de estos no siempre resulta factible para uso de rutina debido a sus altos costos, e incluso en ocasiones no existen estos MRC debido a la diversidad de ítems de ensayo, razón por la cual la tendencia de los laboratorios involucrados en la evaluación de productos es elaborar sus propios Materiales de Referencia, denominados Materiales de Referencia Internos (MRI), los cuales deben ser preparados y evaluados adecuadamente [10-13].

De esta manera, los MRI pueden formar parte del programa de control interno de la calidad, posibilitando la detección de errores que afecten la precisión y la veracidad de los resultados, además de que su introducción en cada corrida de ensayo permite chequear la estabilidad del método e indicar al analista si el ensayo está bajo control.

En este trabajo se evalúa un MRI preparado en el Laboratorio Instrumental de la Empresa de Aceros Inoxidables “ACINOX Las Tunas” con el fin de determinar si es factible su empleo como muestra de control en la evaluación del contenido de C, Mn y Si en aceros al carbono, de baja aleación.

Materiales y métodos

Se utiliza, como gas inerte, Argón grado espectrométrico suministrado por Gases Industriales de Cuba, “UEB Criogases”. Tela Abrasiva ZK713X (tamaño de grano G-36 y G-60) de VSM-Vitex Abrasivos, S.A., Alemania. Material de Referencia Certificado IARM 194A de Analytical Reference Materials International, Estados Unidos. Material de Referencia Espectrométrico IMZ-114 del Instituto Metalúrgico de Silesia, República de Polonia; distribuido por Brammer Standard Company, Inc., Estados Unidos. Material de Referencia (Setting-up Sample) BS 04D de Brammer Standard Company, Inc., Estados Unidos.

Equipos empleados: Cortadora de disco abrasivo Pedrazzoli A 350 Brown Special de Italia, Esmeriladora G9-250 de la República Popular Democrática de Corea,

Rectificadora de dos discos HERZOG HT-350-2 de Alemania, Filtro Purificador de Argón Sircal Instruments MP-2000 de Reino Unido, Cuantómetro de Emisión Óptica OBLF QSG 750-II de Alemania.

Preparación de la muestra MRI

El material para preparar el MRI provino de una barra de acero de 48 mm de diámetro, recogida del foso de chatarra de “ACINOX Las Tunas”, la que se divide en unidades de aproximadamente 35 mm de largo, cumpliendo los requisitos de la instrucción de ensayo IEN-0103a [14]. Luego de eliminar rebordes, limaduras, marcas de identificaciones anteriores, entre otros, se identifica cada unidad inequívocamente y de forma consecutiva, según su posición en la barra original.

Determinación de C, Mn y Si por Espectrometría de Emisión Óptica

Este ensayo se realiza con el Espectrómetro de Emisión a vacío (Cuantómetro) OBLF QSG 750-II. La determinación simultánea de estos elementos se basa en la relación directa y proporcional que existe entre el contenido de estos en la muestra y la emisión de energía en forma de luz que producen sus átomos, luego de ser excitados por una fuente de energía. Los resultados se expresan en % m/m y la confiabilidad depende del ajuste analítico del instrumento con materiales de referencia apropiados.

Comprobación de la homogeneidad

La ISO Guía 35:2006 plantea que para evaluar la homogeneidad del material, en términos estadísticos, el diseño experimental debe satisfacer los siguientes objetivos [5]:

1. Detectar si dentro de la unidad (rango corto) la variación es estadísticamente significativa en comparación con la variación conocida del método de medición.
2. Detectar si entre unidades (rango largo) la variación es estadísticamente significativa en comparación con la variación dentro de la unidad.

Para la evaluación del objetivo 1 se adecuó un procedimiento del Centro Nacional de Gestión y Desarrollo de la Calidad (CGDC) para el Control Estadístico de la Calidad Intralaboratorio [15], mediante el cual se evalúa si la variación obtenida dentro de la unidad es estadísticamente significativa, en comparación con la variación conocida del método de medición. Para la evaluación del objetivo 2 se aplicó la prueba de Fischer para comparar las varianzas.

Se realizaron ensayos de Determinación Simultánea de C, Mn y Si por Espectrometría de Emisión Óptica a las unidades seleccionadas, cumpliendo las instrucciones de ensayo

específicas [13], con el método de ensayo ajustado analíticamente (comprobación con Materiales de Referencia Certificados), en condiciones de repetibilidad [5, 16-18].

El número de unidades utilizadas para el estudio de homogeneidad se selecciona siguiendo los criterios de la Guidelines for the production and certification of BCR reference materials [19] que sugiere seleccionar, mediante métodos de muestreo aleatorio, k unidades del material, tal que k sea, como mínimo, el número entero más próximo a $3\sqrt[3]{N}$ y N es el número total de unidades obtenidas del material.

Para evaluar la homogeneidad del material se designa al analista que logre mejor precisión en el método de ensayo seleccionado, para que la variabilidad que provoca la participación del mismo, no interfiriera en la variabilidad asociada al material.

Los resultados fueron tratados estadísticamente mediante el programa informático Statgraphics Centurión XV (test de normalidad).

Criterio de homogeneidad: se asume el criterio de la ISO Guía 35:2006, que plantea que “[...] el material es homogéneo con respecto a una característica dada, si no existe diferencia entre el valor de esta característica desde una parte (unidad) a otra” [5].

Certificación del valor “verdadero”

Se realizaron ensayos a las unidades seleccionadas, cumpliendo las instrucciones específicas [14], con el método de ensayo ajustado analíticamente, en condiciones de reproducibilidad intralaboratorio [20, 21] (ocho analistas realizan tres réplicas del ensayo a cada unidad).

Los resultados fueron tratados estadísticamente mediante el programa informático Statgraphics Centurión XV (test de normalidad, detección y rechazo de datos discrepantes).

El valor caracterizado para el MRI se estima, según ISO Guía 35:2006 para la certificación por un método definitivo, para el intervalo (1):

$$\bar{x} \pm t_s / \sqrt{n} \dots\dots\dots(1)$$

donde

\bar{x} : valor medio de todas las unidades del material.

t : valor de la distribución de Student, con (n-1) grados de libertad y nivel de confianza de 95 %.

s : desviación estándar de todas las determinaciones.

n : número de determinaciones.

Resultados y discusión

El estudio de homogeneidad del material se realiza en condiciones de repetibilidad (tablas 1, 2 y 3). Se comprobó que los datos se ajustan a una distribución normal mediante las pruebas de Kolmogorov-Smirnov, Chi-Cuadrada, Cramer Von-Mises y Anderson-Darling. Según estos test, no se puede rechazar la hipótesis de que provienen de una distribución normal con 95 % como nivel de confianza, debido a que en cada caso, el valor-P más pequeño de las pruebas realizadas era mayor o igual a 0,05. Además, los valores del coeficiente de Sesgo Estandarizado y del coeficiente de Curtosis Estandarizada, se encuentran dentro del rango esperado para los datos de una distribución normal.

TABLA 1. DETERMINACIÓN DE HOMOGENEIDAD DEL CONTENIDO DE CARBONO EN EL MATERIAL

Unid. del Material	Réplicas (% m/m)			Media	Desv. Stand. (s)	Varianza (s ²)
MRI-03	0,483 2	0,486 9	0,482 4	0,484 2	0,002 4	6,0x10 ⁻⁶
MRI-04	0,484 9	0,484 8	0,482 9	0,484 2	0,001 1	1,0x10 ⁻⁶
MRI-05	0,483 4	0,486 9	0,487 3	0,485 9	0,002 1	5,0x10 ⁻⁶
MRI-06	0,486 2	0,486 5	0,480 7	0,484 5	0,003 3	1,1x10 ⁻⁵
MRI-08	0,483 7	0,485 8	0,478 6	0,482 7	0,003 7	1,4x10 ⁻⁵
MRI-10	0,484 7	0,480 5	0,477 8	0,481 0	0,003 5	1,2x10 ⁻⁵
MRI-11	0,488 0	0,482 9	0,482 7	0,484 5	0,003 0	9,0x10 ⁻⁶
MRI-16	0,481 4	0,483 0	0,486 6	0,483 7	0,002 7	7,0x10 ⁻⁶
MRI-18	0,483 3	0,481 7	0,482 0	0,482 3	0,000 9	1,0x10 ⁻⁶
MRI-20	0,483 2	0,480 5	0,487 2	0,483 6	0,003 4	1,1x10 ⁻⁵

TABLA 2. DETERMINACIÓN DE HOMOGENEIDAD DEL CONTENIDO DE MANGANESO EN EL MATERIAL

Unid. del Material	Réplicas (% m/m)			Media	Desv. Stand. (s)	Varianza (s ²)
MRI-03	0,862 5	0,860 1	0,860 1	0,860 9	0,001 4	2,0x10 ⁻⁶
MRI-04	0,861 0	0,861 5	0,862 0	0,861 5	0,000 5	3,0x10 ⁻⁷
MRI-05	0,857 7	0,859 5	0,866 9	0,861 4	0,004 9	2,4x10 ⁻⁵
MRI-06	0,863 9	0,868 6	0,865 6	0,866 0	0,002 4	6,0x10 ⁻⁶
MRI-08	0,862 2	0,869 9	0,866 7	0,866 3	0,003 9	1,5x10 ⁻⁵
MRI-10	0,863 8	0,859 9	0,869 3	0,864 3	0,004 7	2,2x10 ⁻⁵
MRI-11	0,865 3	0,857 8	0,866 3	0,863 1	0,004 6	2,2x10 ⁻⁵
MRI-16	0,865 7	0,852 7	0,863 4	0,860 6	0,006 9	4,8x10 ⁻⁵
MRI-18	0,859 2	0,861 8	0,859 2	0,860 1	0,001 5	2,0x10 ⁻⁶
MRI-20	0,863 4	0,862 3	0,856 5	0,860 7	0,003 7	1,4x10 ⁻⁵

Los resultados de la tabla 4 muestran que la variación obtenida en la determinación de C, Mn y Si, dentro de las unidades (s²), no es significativamente mayor que la reportada para el método normalizado (σ^2) [22] con un nivel de confianza de 95 %, dado que el cociente s^2/σ^2 en cada caso, es menor o igual que el valor crítico. Al comparar los resultados, aplicando la prueba de Fischer, se comprueba que no existen diferencias significativas entre la varianza asociada a las unidades y la variabilidad determinada dentro de las unidades, con un nivel de confianza de 95 %. Esto permite afirmar que el material estudiado es homogéneo.

TABLA 3. DETERMINACIÓN DE HOMOGENEIDAD DEL CONTENIDO DE SILICIO EN EL MATERIAL

Unid. del Material	Réplicas (% m/m)			Media	Desv. Stand. (s)	Varianza (s ²)
MRI-03	0,215 0	0,211 4	0,210 9	0,212 4	0,002 2	5,0x10 ⁻⁶
MRI-04	0,213 2	0,211 2	0,211 9	0,212 1	0,001 0	1,0x10 ⁻⁶
MRI-05	0,212 7	0,215 3	0,215 3	0,214 4	0,001 5	2,3x10 ⁻⁶
MRI-06	0,215 0	0,218 5	0,213 9	0,215 8	0,002 4	5,8x10 ⁻⁶
MRI-08	0,212 8	0,213 7	0,214 2	0,213 6	0,000 7	5,0x10 ⁻⁷
MRI-10	0,216 9	0,215 5	0,214 0	0,215 5	0,001 5	2,1x10 ⁻⁶
MRI-11	0,213 1	0,213 2	0,215 4	0,213 9	0,001 3	1,7x10 ⁻⁶
MRI-16	0,216 8	0,211 4	0,212 1	0,213 4	0,002 9	8,6x10 ⁻⁶
MRI-18	0,215 8	0,216 5	0,215 3	0,215 9	0,000 6	4,0x10 ⁻⁷
MRI-20	0,213 4	0,214 0	0,212 7	0,213 4	0,000 7	4,0x10 ⁻⁷

TABLA 4. COMPARACIÓN DE LA VARIACIÓN DENTRO DE LAS UNIDADES CON EL VALOR REPORTADO

Elemento	s^2	σ^2	s^2/σ^2	χ^2
Carbono	1×10^{-5}	0,025	0,000 3	5,99
Manganeso	2×10^{-5}	0,023	0,000 7	5,99
Silicio	3×10^{-6}	0,006	0,000 5	5,99

Una vez comprobada la homogeneidad del material para el contenido de C, Mn y Si, se realizan ensayos a las unidades seleccionadas, con el método de ensayo ajustado analíticamente (comprobando con MRC antes de cada serie de ensayos), en condiciones de reproducibilidad intralaboratorio.

Los datos se trataron estadísticamente con el programa informático Statgraphics Centurión XV, para comprobar que los datos se ajustaban a una distribución normal (este software aplica las pruebas de Kolmogorov-Smirnov, Chi-Cuadrada, Cramer Von-Mises y Anderson-Darling con este fin. Ver ejemplo para el estudio del contenido de carbono en la figura 1).

Según estos test, no se puede rechazar la hipótesis de que provienen de una distribución normal, con 95 % como nivel de confianza, debido a que en cada caso, el valor-P más pequeño de las pruebas realizadas era mayor o igual a 0,05. Además, los valores del coeficiente de Sesgo Estandarizado y del coeficiente de Curtosis Estandarizada, se encuentran dentro del rango esperado para los datos de una distribución normal.

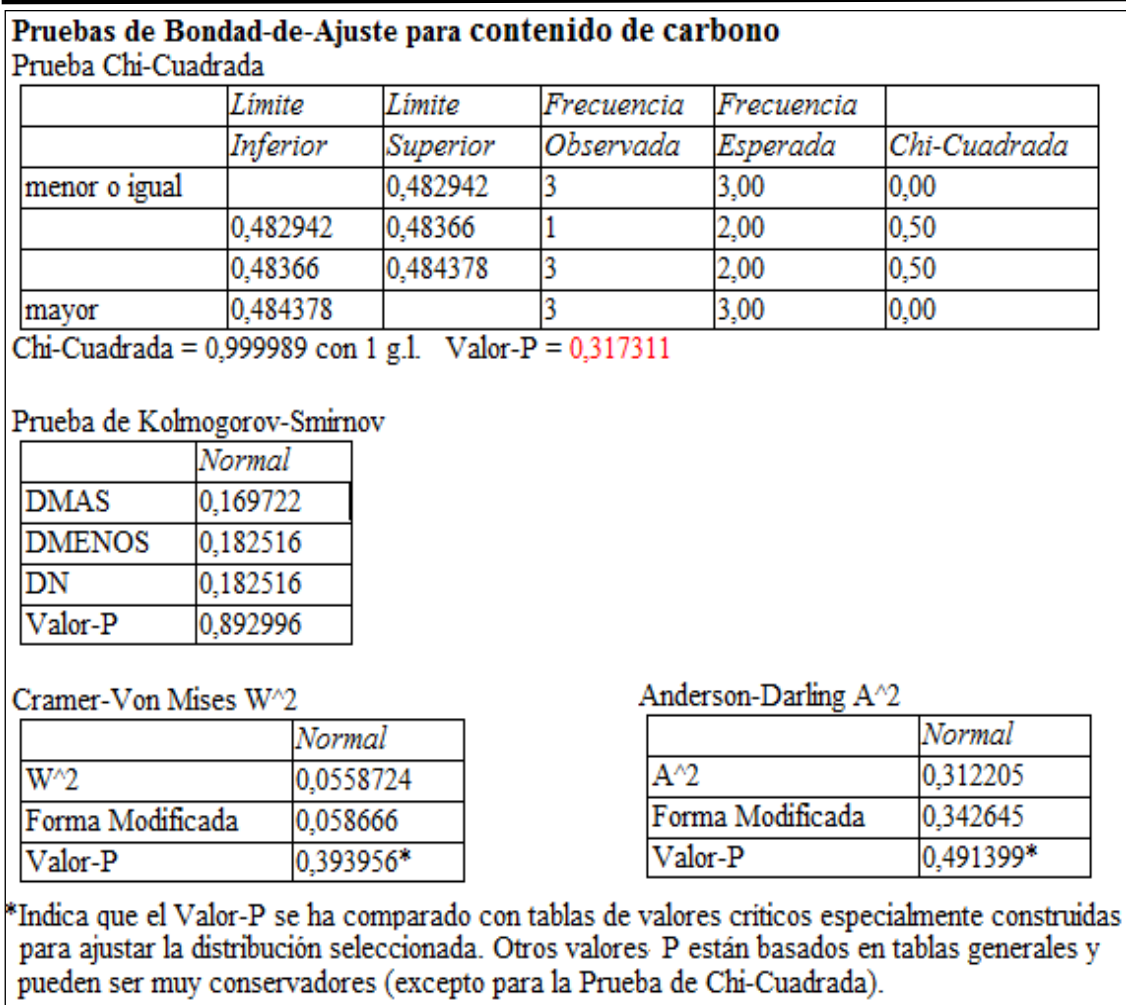


Fig. 1. Pruebas de Bondad de Ajuste para el contenido de carbono (Statgraphics Centurión XV)

Los valores caracterizados para el contenido de C, Mn y Si en el MRI, según NC-ISO Guía 35: 2006 para la *certificación por un método definitivo*, se muestran en la tabla 5.

TABLA 5. VALORES CARACTERIZADOS PARA EL CONTENIDO DE C, Mn Y Si EN EL MRI

	C (% m/m)	Mn (% m/m)	Si (% m/m)
Media	0,483 4	0,861 6	0,214 5
s	0,002 4	0,005 1	0,002 4
Intervalo de Confianza	0,000 8	0,001 6	0,000 7

Conclusiones

El análisis de los resultados obtenidos demuestra que no existen diferencias significativas en la variación del contenido de C, Mn y Si dentro de las unidades, en comparación con la variación reportada para ensayos por Espectrometría de Emisión Óptica, ni entre las distintas unidades del material, lo que permite afirmar que el

material preparado cumple los requisitos de homogeneidad para emplearse como Material de Referencia Interno.

El contenido de C, Mn y Si, caracterizado para este material fue de 0,483 4 % m/m; 0,861 6 % m/m y 0,214 5 % m/m respectivamente, con intervalos de confianza de 0,000 8; 0,001 6 y 0,000 7 para un nivel de confianza de 95 %.

Referencias bibliográficas

1. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración, ISO/IEC 17025, Ginebra, Suiza, ISO, 2006.
2. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. International Vocabulary of basic and general terms in Metrology, Ginebra, Suiza, 1993.
3. EURACHEM. *The fitness for Purpose of Analytical Methods: A Laboratory Guide to method Validation and Related Topics*. Eurachem, 1998, ISBN 978-0-948-92612-9.
4. VARCÁRCEL, M.; LENDL, B. "Analytical chemistry at the interface between metrology and problem solving". *Trends in Analytical Chemistry*. 2004, **23** (8), 527-533.
5. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. Reference materials-General and statistical principles for certification. Guide 35, 3rd ed., Switzerland, ISO, 2006.
6. OFICINA NACIONAL DE NORMALIZACIÓN. Términos y definiciones usados en relación con los materiales de referencia, Guía ISO 30:1998, La Habana, 1998.
7. OFICINA NACIONAL DE NORMALIZACIÓN. Contenido de los certificados de los materiales de referencia, Guía ISO 31:1998, La Habana, 1998.
8. OFICINA NACIONAL DE NORMALIZACIÓN. Calibración en química analítica y uso de los materiales de referencia certificados, Guía ISO 32:1998, La Habana, 1998.
9. OFICINA NACIONAL DE NORMALIZACIÓN. Uso de los materiales de referencia certificados, Guía ISO 33:1998, La Habana, 1998.

10. COMPAÑÓ, R.; CASTRO, A. *Garantía de la calidad en los laboratorios analíticos*. 1^{ra} Edición. Madrid: Ed. Síntesis, 2002. ISBN-10: 8497560248.
11. ACEBAL, A. T.; ARADA, M. “Preparación y evaluación de un material de referencia interno para la determinación de Fe, Si y Ni en el mineral laterítico del norte oriental de Cuba”. *Rev. Cubana Quím.* 2015, **27** (1), 19-31.
12. TRAVIESO, M. del C. *et al.* “Elaboración y caracterización de un material de referencia interno de fosfolípidos para métodos cromatográficos de control de calidad”. *Rev. Mexicana de Ciencias Farmacéuticas*. 2010, **41** (3), 41-49.
13. MAYARÍ, R. *et al.* “Material de Referencia para la Determinación de la Demanda Química de Oxígeno en Aguas y Aguas Residuales”. *Rev. CENIC Ciencias Químicas*. 2005, **36** (Especial), CQ-14.
14. EMPRESA DE ACEROS INOXIDABLES LAS TUNAS. Ensayo por Espectrometría de Emisión Óptica (EEO). Las Tunas: Laboratorio Instrumental ACINOX Las Tunas, 2016. IEN-0103a.
15. GUERRA, R. M. *Control Estadístico de la Calidad Intralaboratorio*. Ciudad de La Habana: Centro de Gestión y Desarrollo de la Calidad, 2015.
16. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method. ISO 5725-2. 1^{ra} Edición. Switzerland, ISO, 1994.
17. BOLAÑOS, Y. *et al.* “Validación del método de determinación de mercurio en muestras de sedimentos y tejidos biológicos utilizando un Analizador Directo de Mercurio (DMA-80)”. *Rev. Cubana Quím.* 2016, **28** (3), 784-792.
18. MEIZOSO, M. del C.; MESTRE, Y.; SABATIER J. D. Producción de un material de referencia interno para el control de la calidad del método de ensayo determinación del contenido de calcio en la hidroxiapatita. V Congreso de la Sociedad Cubana de bioingeniería (Artículo T_0037). Ciudad de La Habana: Sociedad cubana de Bioingeniería, 2003.
19. COMISIÓN EUROPEA. Guidelines for the production and certification of BCR reference materials. BCR/48/93. Bruselas, 1994.

20. QUIÑONES Y. Q. et al. “Validación de un método analítico para la determinación del contenido de monobromado en el Dermofural por Cromatografía Líquida de Alta Eficacia (CLAE), fase inversa”. *Rev. Cubana Quím.* 2015, **27** (2), 163-181.
21. ARGOTA, H.; FERNÁNDEZ, Á. “Evaluación de la precisión intralaboratorio para la determinación simultánea de ocho elementos en muestras geológicas aplicando la espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado”. *Rev. Cubana Quím.* 2012, **27** (3), 224-230.
22. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. Standard Test Method for Optical Emission Vacuum Spectrometric Analysis of Carbon and Low-Alloy Steel, ASTM E 415-05. West Conshohocken, 2005.