

**PROTOCOLO PARA EL  
ENSAYO CNM-EI-600-001/2014  
“DETERMINACION DE LA COMPOSICIÓN QUIMICA ELEMENTAL  
EN % FRACCION DE MASA, EN ALEACIONES DE COBRE-ORO  
APLICANDO ESPECTROMETRIA DE DISPERSIÓN DE ENERGIA DE  
RAYOS X (EDE) Y ESPECTROMETRIA DE DISPERSIÓN DE  
LONGITUD DE ONDA DE RAYOS X (EDLO)”**

Septiembre de 2014

## ÍNDICE

|  |    |
|--|----|
| 1. OBJETIVO .....                              | 3  |
| 2. PROCEDIMIENTO GENERAL.....                  | 3  |
| 3. CRITERIO DE COMPARACIÓN DE RESULTADOS ..... | 5  |
| 4. INSTRUCCIONES .....                         | 7  |
| 5. FORMATOS PARA LA ENTREGA DE RESULTADOS..... | 9  |
| ANEXO 1. UBICACIÓN DEL CENAM .....             | 12 |
| ANEXO 2. IDENTIFICACIÓN DE BOTELLAS .....      | 13 |

## 1. OBJETIVO.

Se proporciona la información técnica relativa a las mediciones analíticas a realizarse por los participantes en el presente ejercicio, con respecto a las muestras preparadas y distribuidas por el CENAM.

Se debe determinar el % de fracción de masa de Cu y Au en cuatro aleaciones binarias de Cu-Au con distinta composición química elemental. La probeta metalográfica proporcionada conlleva seis muestras de diferentes contenidos de Cu y Au, utilizando un montaje de resina base grafito conductora. Las muestras se analizarán utilizando el procedimiento que el laboratorio utiliza cotidianamente, las mediciones se realizarán por medio de EDE (espectrómetro de dispersión de energía) y/o por EDLO (espectrómetro de dispersión de longitud de onda). En ambos casos los resultados del presente estudio, permitirán a cada laboratorio el conocer la calidad de los resultados obtenidos y en su caso poder llevar a cabo mejoras en sus procesos de medición.

## 2. PROCEDIMIENTO GENERAL.

### 2.1 Identificación de participantes en la prueba

2.1.1 Los laboratorios que deseen participar, deberán manifestar su interés con un correo electrónico dirigido a:

[jjvarez@cenam.mx](mailto:jjvarez@cenam.mx)

2.1.2 La segunda forma de registrarse es consultando la página electrónica del CENAM:

<http://www.cenam.mx/servicios/paptitudtecnica/Default.aspx>

donde aparecerá el listado de ensayos de aptitud disponibles, llenar el formulario señalado; el cual se encuentra en seguida del listado de los ensayos de aptitud y enviar su solicitud de inscripción.

### 2.2 Entrega de muestras

2.2.1 El CENAM enviará un paquete vía mensajería.DHL.

2.2.2 El paquete consta de:

- Un oficio con un código de cuatro dígitos, aleatorio, con el cual se identificará a su laboratorio.
- Una muestra para efectuar el ensayo (figura 1).
- Contraseña de acceso al portal de Internet.

### 2.3 Información que se proporcionará en el portal de Internet del CENAM.

Acceder a la dirección electrónica:

<http://www.cenam.mx/pat/pruebas/acceso.aspx>,

DIRECCIÓN GENERAL METROLOGÍA DE MATERIALES

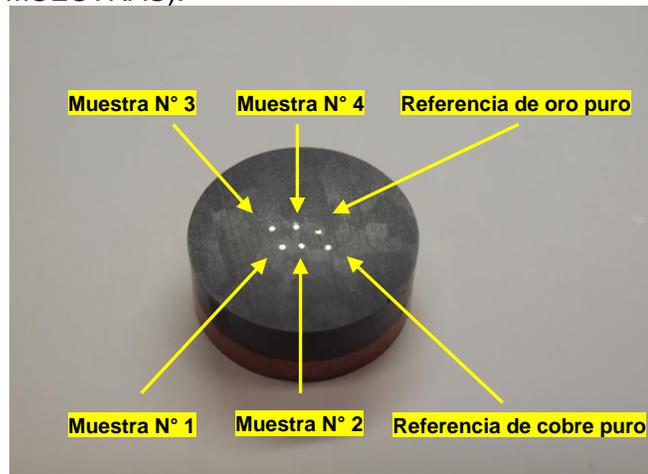
y utilizar la contraseña de acceso y el código del laboratorio proporcionado para la obtención de:

- 2.3.1 El presente protocolo y las instrucciones de medición.
- 2.3.2 Los formatos para la captura de resultados correspondiente en un archivo de Excel.
- 2.3.3 Una vez terminado el ensayo en la fecha indicada en el portal de Internet, podrá obtener en forma electrónica el informe final de resultados; empleando el código de laboratorio y la contraseña de acceso proporcionados.

2.4 **Paquete de muestra**

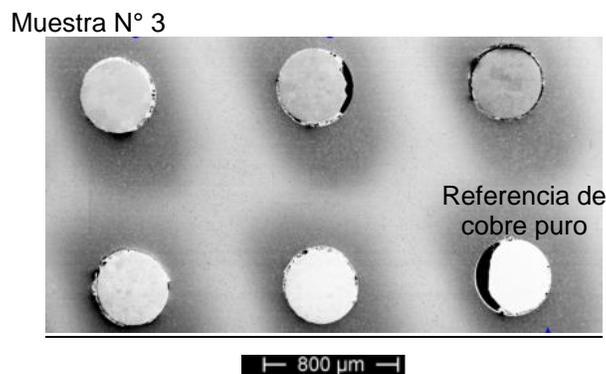
2.5

El paquete contiene el protocolo de medición y una caja con la probeta metalográfica en donde vienen montadas las 4 aleaciones de Cu-Au a analizar y las referencias de Cu y Au puro (6 MUESTRAS).



**Figura 1.** Montaje de las aleaciones Cu-Au y las referencias de Cu y Au

Las cuatro muestras de aleación Cu-Au, se identifican de la siguiente manera: muestra N° 1, muestra N° 2, muestra N° 3 y muestra N° 4, las referencias se etiquetan como oro puro y cobre puro, ver figura 2.



**Figura 2.** Fotomicrografía del SEM, en donde se observan las muestras y las referencias.

DIRECCIÓN GENERAL METROLOGÍA DE MATERIALES

En su forma inicial las aleaciones y las referencias eran cables con un diámetro de aproximadamente 0.5 mm. Los cuales fueron cortados y montados a presión en el disco. Luego fueron desbastados con SiC grado 2000, y pulido con suspensión de diamante de 1 micrómetro, por último, se empleó una fuente de argón para eliminar de la muestra partículas de la superficie para tener una superficie libre de contaminantes que pudiesen interferir en el microanálisis.

## 2.7 Consignas de seguridad.

Las muestras a ser manejadas en este ejercicio no tienen ningún riesgo para la salud de las personas y para el ambiente, ya que todos los analitos a medir se presentan de forma sólida y son elementos no nocivos para la salud.

Sin embargo, está fuera del propósito del presente protocolo describir todas las consignas de seguridad que deben seguirse para el manejo de los materiales involucrados en este ejercicio. Es responsabilidad de las personas encargadas de llevar a cabo los ensayos, informarse y establecer las medidas de seguridad apropiadas dentro de su laboratorio para el manejo de las muestras.

## 2.8 Programa de actividades

- 2.8.1 La fecha límite para enviar por Internet los resultados es de 2 semanas después de recibir el paquete de muestras. No se recibirán para efectos de evaluación, aquellos resultados que sean entregados en fechas posteriores.
- 2.8.2 El resumen de las actividades con sus fechas respectivas y horario se muestra en la tabla I.

**Tabla I.** Calendario de actividades.

| ACTIVIDAD  | FECHA                      |
|--|----------------------------|
| Envío de muestras, código y contraseña vía mensajería (CENAM a participantes). | 30 de octubre 2014         |
| Envío de resultados al CENAM (vía correo electrónico al CENAM).                | 18 de noviembre 2014       |
| Publicación de resultados a través de Internet (página web del CENAM).         | 1 de diciembre 2014        |
| <b>Regreso de muestras al CENAM</b>  | <b>1 de diciembre 2014</b> |

## 3. CRITERIO DE COMPARACIÓN DE RESULTADOS

Se describe a continuación 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 reportada por CENAM. CENAM proporcionará el valor de referencia y su incertidumbre asociada.

DIRECCIÓN GENERAL METROLOGÍA DE MATERIALES

El siguiente procedimiento se realizará de manera individual para cada una de los ensayos, reportando el comportamiento de cada uno de los laboratorios participantes. Esto con el fin de presentar el resultado general de los laboratorios para determinado analito y que cada laboratorio pueda ver sus resultados en relación al resto de los participantes.

- 3.1 El **ECM** es una medida total del tamaño del error de medición, el cual se ve afectado por la contribución del sesgo (medida del error sistemático) y de la varianza (medida del error aleatorio). El ECM se representa por la ecuación (1).

$$ECM = \sqrt{b^2 + s^2} \quad (1)$$

Se esperaría que la medición ideal tuviera un sesgo  $b = 0$ , y una varianza  $s^2 = 0$ . A continuación se describe la obtención de cada uno de estos factores de contribución:

- a) Se obtiene el promedio,  $\bar{x}$ , de cada uno de los laboratorios, ver ecuación (2).

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (2)$$

- b) Se obtendrá la **desviación estándar**,  $s$ , de cada uno de los laboratorios, la cual nos dará información sobre su precisión, ver ecuación (3).

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (3)$$

- c) También se obtendrá el sesgo,  $b$ , de cada uno de los laboratorios, con lo cual tendremos información de la exactitud de los laboratorios con respecto a un valor de referencia o "valor verdadero". El sesgo se calcula como el valor absoluto de la diferencia entre el valor de referencia y el valor promedio obtenido por el laboratorio, ver ecuación (4).

$$b = \left| x_{ref} - \bar{x}_{lab} \right| \quad (4)$$

- d) Se calculará el valor del ECM, que como ya se dijo, es una medida de la variabilidad conjunta debida tanto a la precisión como a la exactitud, de acuerdo a la ecuación (1).

- e) Finalmente se calculará el valor del error cuadrático medio relativo (ECMR), el cual representa la relación existente entre el ECM de cada uno de los laboratorios participantes y la incertidumbre (U) reportada por CENAM correspondiente al parámetro; se representa por la siguiente ecuación 5.

$$ECMR = \frac{ECM}{U} = n \quad (5)$$

**DIRECCIÓN GENERAL METROLOGÍA DE MATERIALES**

Mientras menor sea el ECMR, el laboratorio tendrá mejor aptitud técnica en su proceso de medición.

- 3.2 Para evaluar la aptitud técnica de los laboratorios, se ha establecido el parámetro ECMR que representa el cociente de un estimador de incertidumbre de medición de un laboratorio con respecto a la incertidumbre que estimó el CENAM para un analito dado. Mediante este parámetro se hace la evaluación de la competencia de un laboratorio con respecto a la del CENAM.

Se ha utilizado el término de error cuadrático medio relativo crítico (ECMR<sub>c</sub>) como uno de los requisitos para que las autoridades puedan realizar la selección de los laboratorios que puedan ofrecer servicios analíticos de manera confiable.

- 3.3 Es posible evaluar la competencia técnica de los laboratorios utilizando la incertidumbre proporcionada por del CENAM en términos del error cuadrático medio relativo (ECMR), expresado como un número entero “n” (ver ecuación 5). Conforme aumenta el número “n” se requiere mayor atención para mejorar su desempeño metrológico.

- 3.4 El ECMR<sub>c</sub> para este ejercicio es propuesto por CENAM y se presenta en la tabla II.

**Tabla II.** Error cuadrático medio relativo crítico aprobado para la prueba.

| Parámetro                     | Técnica*     | ECMR <sub>c</sub> |
|-------------------------------|--------------|-------------------|
| % fracción de masa de Cu y Au | EDE y/o EDLO | 2                 |

## 4. INSTRUCCIONES

### 4.1 Generalidades

El método analítico en este estudio piloto es EDE y/o EDLO acoplados a un SEM o EPMA, los laboratorios podrán realizar las mediciones de las muestras utilizando las referencias que se proporcionan (método con referencias) y sin ellas (sin referencias). Las muestras que se proporcionan se prepararon y desarrollaron para técnicas de microanálisis. No se recomiendan otras técnicas analíticas.

Es importante mencionar que los resultados de los laboratorios serán capturados en los formatos correspondientes, anexos con el presente protocolo. Los resultados serán enviados al CENAM en los formatos respectivos a través del correo electrónico: [juarez@cenam.mx](mailto:juarez@cenam.mx) con el archivo <XXXX.xls> en versión Excel 97-2003 (.xls); donde “XXXX” es el código del laboratorio.

Se presenta información para la correcta expresión de resultados en química e información adicional.

## 4. 2 Instrucciones de medición por EDE

- 4.2.1 Designar a la persona que realizará las diferentes mediciones analíticas.
- 4.2.2 No se necesitará preparación adicional de la muestra, excepto para la eliminación de polvo y partículas de la superficie en la muestra con gas seco.
- 4.2.3 Se recomiendan los siguientes parámetros y procedimientos (en conformidad con la norma ISO 22309: 2006) para la adquisición de datos de estas muestras, tabla III:

**Tabla III.** Parámetros para medición de muestras por EDE.

|    |  |  |
|----|--|--|
| 1. | Tensión eléctrica (voltaje de excitación), líneas de rayos X para la cuantificación. | <b>(a) 25 kV, Cu-K<math>\alpha</math> and Au-L<math>\alpha</math>.</b>   |
| 2. | Tiempo muerto.   | Debajo de 25%.   |
| 3. | Conteos totales del espectro.  | Cerca de 250,000 conteos en el espectro.   |
| 4. | Tiempo de adquisición.   | Resultado de las condiciones en los puntos 2) y 3).  |
| 5. | Número de mediciones.  | Tome espectros en 7 zonas diferentes, bien separados, alrededor de la muestra, evite los bordes y todas las imperfecciones obvias. |
| 6. | Área de análisis.  | Barrido en 5 $\mu$ m x 5 $\mu$ m.  |
| 7. | Tipo de cuantificación.  | (i) con referencias.<br>(ii) sin referencias.  |
| 8. | Corriente del haz (si es posible medirla).   | Mida antes y después de cada adquisición espectral.  |

## 4. 3 Instrucciones de medición por EDLO

- 4.3.1 Designar a la persona que realizará las diferentes mediciones analíticas.
- 4.3.2 No se necesitará preparación adicional de la muestra, excepto para la eliminación de polvo y partículas de la superficie en la muestra con gas seco.
- 4.3.3 Se recomiendan los siguientes parámetros y procedimientos (en conformidad de cumplimiento con la norma ISO 22489: 2006) para la adquisición de datos de estas muestras, tabla IV:

**Tabla IV.** Parámetros para medición de muestras por EDLO.

|     |  |   |
|-----|--|---|
| 1.  | Tensión eléctrica (voltaje de excitación), líneas de rayos X para la cuantificación. | (a) 25 kV, Cu-K $\alpha$ y Au-L $\alpha$  |
| 2.  | Conteos totales del espectro.  | Utilice corrientes bajas, por ejemplo., 18.000 cts/s o menos (para minimizar interferencias del ruido de fondo y fenómenos de absorción y fluorescencia).   |
| 3.  | Cristales.   | AuL $\alpha$ -LiF; CuK $\alpha$ - LiF; CuL $\alpha$ - TAP; AuM $\alpha$ - PET   |
| 4.  | Tiempo de adquisición.   | 40 s o 80 s sobre en pico; 10 s o 20 s para ruido de fondo.   |
| 5.  | Número de mediciones.  | Tomar 7 a10 puntos en ubicaciones diferentes, bien separados entre sí, en torno a la muestra (tanto para las aleaciones como para las referencias), evitar los bordes e imperfecciones obvias como oxido y poros. |
| 6.  | Modo de análisis.  | Análisis puntual.   |
| 7.  | Ruido de fondo.  | Ya sea el promedio de las lecturas de ambos lados del pico o las lecturas de los elementos puros.   |
| 8.  | Corriente del haz.   | Medir antes y después de cada adquisición   |
| 9.  | Tipo de cuantificación.  | (i) con referencias.<br>(ii) sin referencias.   |
| 10. | Procesamiento de datos.  | De ser posible hacer correcciones a los datos debido a la deriva del haz, tiempo muerto, ruido de fondo para cada medición de las aleaciones y de las referencias, antes de calcular el % de fracción masa.       |

## 5. FORMATOS PARA LA ENTREGA DE CONDICIONES Y RESULTADOS

### 5.1 Formatos para entrega de condiciones y resultados de medición por EDE.

Por favor proporcione la siguiente información en su informe en las tablas V y VI.

DIRECCIÓN GENERAL METROLOGÍA DE MATERIALES

**Tabla V.** Condiciones de la medición de muestras por EDE.

|    |   |  |
|----|---|--|
| 1. | Tipo de SEM-EPMA/EDE, tipo de cátodo SEM, tipo de EDE, resolución de energía, etc.  | ejemplo:<br>- SEM: Zeiss Supra 40 con with emisor Schottky.<br>- EDE: Si-Li Thermo Fischer Scientific, 129 eV at 5.9 keV, área activa del detector 10 mm <sup>2</sup> , etc. |
| 2. | Geometría (ángulo de despegue o take-off-angle, ángulo de elevación del detector, ángulo azimuth, inclinación muestra, etc) | ejemplo:<br>- Inclinación de muestra (specimen tilt): 0°<br>- ToA= 35°;<br>- ángulo elevación EDE: 35°;<br>- ángulo azimuth EDE: 30°, etc.                                   |
| 3. | Conteos totales (cps) y tiempos muertos.  |  |
| 4. | Cualquier tipo de correcciones espectrales aplicado.  | ejemplo:<br>- corrección por picos de escape.<br>- corrección por picos de suma, etc.  |
| 5. | Tipo de sustracción de ruido de fondo.  | ejemplo:<br>- filtrado digital,<br>- interpolación lineal, etc.  |
| 6. | Tipo de procedimiento para corrección de matriz   | ejemplo:<br>- XPP,<br>- PROZA,<br>- ZAF, etc.  |
| 7. | Corriente del haz (si es posible medirla).  | En amperes (nA)  |

**Tabla VI.** Formato para reportar los % de fracción masa calculados y la desviación estándar asociada (para una muestra de prueba) utilizando EDE/SEM o EPMA.

| Muestra                                  | N° de muestra                          |              |                 |              |
|--|--|--------------|-----------------|--------------|
| Línea de rayos X & Voltaje de excitación | CuK $\alpha$ & AuL $\alpha$<br>@ 25 kV |              |                 |              |
| con/sin referencias                      | Con referencias                        |              | Sin referencias |              |
| Línea de rayos X                         | CuK $\alpha$                           | AuL $\alpha$ | CuK $\alpha$    | AuL $\alpha$ |
| % fracción masa Zona 1.                  |  |              |                 |              |
| % fracción masa Zona 2.                  |  |              |                 |              |
| % fracción masa Zona 3.                  |  |              |                 |              |
| % fracción masa Zona 4.                  |  |              |                 |              |
| % fracción masa Zona 5.                  |  |              |                 |              |
| % fracción masa Zona 6.                  |  |              |                 |              |
| % fracción masa Zona 7.                  |  |              |                 |              |
| <b>Promedio % fracción masa</b>          |  |              |                 |              |
| <b>Desviación estándar</b>               |  |              |                 |              |

- No debe dejar ningún espacio en blanco, si no cuenta con información colocar algunas de las opciones.
  - NR (No realizada)
  - NA (No aplica)
  - ND (No disponible)

## 5.2 Formatos para entrega de condiciones y resultados de medición por EDLO.

Por favor proporcione la siguiente información en su informe en las tablas VII y VIII.

**Tabla VII.** Condiciones de la medición de muestras por EDLO.

|    |  |                 |
|----|--|-----------------|
| 1. | Corriente del haz (nA).                        | En amperes (nA) |
| 2. | Tipo de equipo                                 |                 |
| 3. | Geometría (take-off-angle)                     |                 |
| 4. | Conteos totales y tiempo muerto                |                 |
| 5. | Tipo de corrección por background (si realizó) |                 |
| 6. | Número de puntos tomados en cada muestra.      |                 |

**Tabla VIII.** Formato para reportar los % de fracción masa calculados y la desviación estándar asociada (para una muestra de prueba) utilizando EDLO/EPMA.

| Muestra                                  | N° de muestra                          |              |                 |              |
|--|--|--------------|-----------------|--------------|
| Línea de rayos X & Voltaje de excitación | CuK $\alpha$ & AuL $\alpha$<br>@ 25 kV |              |                 |              |
| con/sin referencias                      | Con referencias                        |              | Sin referencias |              |
| Línea de rayos X                         | CuK $\alpha$                           | AuL $\alpha$ | CuK $\alpha$    | AuL $\alpha$ |
| % fracción masa Punto 1.                 |  |              |                 |              |
| % fracción masa Punto 2.                 |  |              |                 |              |
| % fracción masa Punto 3.                 |  |              |                 |              |
| % fracción masa Punto 4.                 |  |              |                 |              |
| % fracción masa Punto 5.                 |  |              |                 |              |
| % fracción masa Punto 6.                 |  |              |                 |              |
| % fracción masa Punto 7.                 |  |              |                 |              |
| <b>Promedio % fracción masa</b>          |  |              |                 |              |
| <b>Desviación estándar</b>               |  |              |                 |              |

- No debe dejar ningún espacio en blanco, si no cuenta con información colocar algunas de las opciones.
  - NR (No realizada)
  - NA (No aplica)
  - ND (No disponible)

- Una vez que se concluya la captura de **TODOS** los formatos entonces podrá enviar sus resultados a la dirección de correo proporcionada en éste protocolo, una vez realizado esto no podrá modificar los datos, por lo cual se le recomienda revisar antes de enviar sus datos.

## ANEXO 1. UBICACIÓN DEL CENAM.



## ANEXO 2. IDENTIFICACIÓN DE MUESTRAS.

