

DISEÑO DE UN ENSAYO DE APTITUD

G. Mastromónaco⁽¹⁾, L. Gattucci⁽¹⁾, S. Forastieri⁽¹⁾, M. Delbón⁽¹⁾, F. Kornblit⁽¹⁾, Ariel Galli⁽²⁾, N. Rossi⁽³⁾, F. Berho⁽⁴⁾; H. Labollita⁽⁵⁾, A. Othaz Brida⁽⁵⁾, G. Romero⁽⁵⁾

gmastromonaco@inti.gov.ar

⁽¹⁾ Dto. de Calidad en las Mediciones- DT Calidad GOMyC-INTI,

⁽²⁾ Dto. Metrología en Ambiente y Salud-DT Metrología Química-SOMCel-GOMyC- INTI,

⁽³⁾ Dto. Análisis Instrumental-DT Servicios Analíticos-SOA-GOSI-INTI,

⁽⁴⁾ Dto. Compuestos y Productos inorgánicos- DT Servicios Tecnológicos y analíticos SOQyA -INTI,

⁽⁵⁾ Autoridad Interjurisdiccional de las Cuencas de los ríos Limay, Neuquén y Negro (AIC)

Palabras Clave: ensayo de aptitud; fósforo y nitrógeno total; valor de referencia

INTRODUCCIÓN

El SAI (Servicio Argentino de Interlaboratorios) recibe frecuentemente solicitudes internas y externas para desarrollar nuevos ensayos de aptitud [5]. En el año 2021 recibió una solicitud de la AIC (Autoridad Interjurisdiccional de Cuencas de los ríos Limay, Neuquén y Negro) para evaluar una red de laboratorios que le prestan servicio directa o indirectamente. Estos laboratorios analizan muestras de cuerpos de aguas con valores muy bajos de concentración de nutrientes totales (nitrógeno total - 50 ppm) y fósforo total - 10 ppm), aplicando métodos de medición específicos requeridos por la AIC. Disponer de protocolos de ensayos armonizados es primordial, para evaluar la calidad ambiental del agua presentes en los embalses y cursos de agua en la cuenca. Conocer con precisión las concentraciones de nutrientes (nitrógeno y fósforo) es fundamental para lograr una óptima planificación de usos y gestión de los cuerpos de agua, a fin de preservar los ecosistemas de nuestras cuencas en la Patagonia.

OBJETIVOS

- Identificar laboratorios INTI que puedan realizar las mediciones solicitadas.
- Asegurar valores de referencia y trazabilidad metrológica para los niveles de concentración solicitados, cuando se dispone de un número reducido de participantes.
- Armonizar criterios de medición según los requisitos normativos establecidos por la AIC.

DESARROLLO

Se preparó a granel tres soluciones acuosas sintéticas (agua desmineralizada por ósmosis inversa con tratamiento final de pulido de conductividad menor a 1,0 µS/cm) con mezclas de diferentes concentraciones de fósforo y

nitrógeno, diferenciadas como solución A, solución B y solución C. Los rangos de concentraciones fueron: fósforo de 5 a 75 µg/l y nitrógeno de 20 a 250 µg/l las que se envasaron en botellas de HDPE (polietileno) de 500cm³ sin uso, lavados convenientemente y mantenidos en agua desmineralizada por una semana.

Para evaluar la homogeneidad y estabilidad de los ítems se aplicó la instrucción del SAI: "Evaluación de la homogeneidad y estabilidad de los ítems de ensayo" - IT02 PS02 [4]. Para la cuantificación de fósforo en los niveles preparados se subcontrató a un laboratorio externo, colaborador, que fue previamente evaluado a través de una auditoría virtual según los requisitos de la norma [6], quien además recibió instrucciones para llevar a cabo las pruebas. Se verificó que las soluciones han sido suficientemente homogéneas y estables para el analito estudiado [1].

Los participantes debían seguir los métodos de ensayos sugeridos por la AIC para medir fósforo [2] y nitrógeno [3] totales. Se solicitó a los laboratorios de la red que informaran cualquier apartamiento detectado.

Los valores de referencia del interlaboratorio (VR) fueron asignados por formulación por el Depto. Metrología en Ambiente y Salud. La trazabilidad metrológica y la exactitud fueron aseguradas a través del uso de materiales de referencia certificados para la solución estándar de fósforo SRM 200b del NIST (vencimiento 30/09/2029) y para la solución estándar de nitrógeno SRM 3185 del NIST (lote 170309).

RESULTADOS

Cada laboratorio informó los resultados, los que se analizaron contra los valores de referencia informados en la tabla 1.

La Tabla 1 muestra los valores de referencia (VR), con sus respectivas incertidumbres expandidas (U).

Parámetro	VR (µg/l)	U (k=2) (µg/l)
Fósforo total Muestra A	10,07	0,01
Fósforo total Muestra B	20,18	0,02
Fósforo total Muestra C	50,33	0,05
Nitrógeno total Muestra A	50,15	0,09
Nitrógeno total Muestra B	200,5	0,4
Nitrógeno total Muestra C	100,3	0,2

Tabla 1. valores asignados trazable a MRC con sus incertidumbres expandidas (U exp).

Las Tablas 2 y 3 muestran los resultados informados por los participantes (RI), y sus diferencias porcentuales (%dif) respecto del valor de referencia, para ambos analitos.

Part. N°	Nitrógeno total (solución A)		Nitrógeno total (solución B)		Nitrógeno total (solución C)	
	RI µg/l	% dif	RI µg/l	% dif	RI µg/l	% dif
1	66,00	31,6	148,0	-26,2	114,7	14,3
2	74,33	48,2	209,0	4,2	142,0	41,6
3	37,43	-25,4	158,0	-21,2	81,7	-18,5
4	22,10	-55,9	133,44	-33,4	74,6	-25,6

Tabla 2: diferencias porcentuales respecto del Valor de referencia del Interlaboratorio - Nitrógeno total

Part. N°	Fósforo total (solución A)		Fósforo total (solución B)		Fósforo total (solución C)	
	RI µg/l	% dif	RI µg/l	% dif	RI µg/l	% dif
1	11,00	9,2	19,00	-5,8	37,00	-26,5
2	8,55	-15,1	17,80	-11,8	46,23	-8,1
3	13,20	31,1	24,20	19,9	54,00	7,3
4	5,45	-45,9	9,80	-51,4	36,17	-28,1

Tabla 3: diferencias porcentuales respecto del Valor de referencia del Interlaboratorio - Fósforo total

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Si bien no pudo evaluarse el desempeño de los laboratorios como define la norma, puede evidenciarse una dispersión importante entre los resultados de los laboratorios participantes. Se sugiere que cada laboratorio analice su situación con el objetivo de identificar la fuente de error que les está produciendo este sesgo. Sugerimos que los participantes puedan implementar las técnicas de medición establecidas por la AIC bajo los requisitos de

un sistema de gestión de calidad, y tener una mirada integral sobre su propio desempeño.

Se procede a colaborar brindando capacitaciones y asistencia técnica a los laboratorios participantes.

Finamente se propone continuar con la oferta del ejercicio para evaluar la correcta implementación de las normas de medición y analizar la armonización de los criterios definidos por la AIC.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] ISO 13528:2015 Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.

[2] Fósforo Total: Método del ácido ascórbico (espectrofotométrico), previa digestión con ácido sulfúrico y persulfato de potasio o amonio. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21 st Edition APHA, AWWA 4500-P (B y D). –

[3] Nitrógeno Total: Método de oxidación básica (persulfato de potasio) y reducción de nitratos a nitritos (espectrofotométrico). K.Grasshoff, M.Ehrhardt, K.Kremling. "Methods of Sea water Analysis" (1983) APHA, AWWA, WEF 1995 (4500-NorgD).

[4] Evaluación de la homogeneidad y estabilidad de los ítems de ensayo – IT02 PS 02

[5] ISO/IEC 17043:2010 Evaluación de la conformidad - Requisitos generales para los ensayos de aptitud.

[6] ISO/IEC 17025:2017 Evaluación de la conformidad – requisitos generales para evaluar la competencia técnica.