

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 / 6300 / 6400
Interno: 6323
www.inti.gov.ar
interlab@inti.gov.ar



ENSAYO INTERLABORATORIO

“Análisis de Elementos Traza en Solución Acuosa” 2004

Informe de resultados

Índice

<u>Lista de participantes</u>	3
<u>1. Introducción</u>	5
<u>2. Muestras enviadas</u>	6
<u>3. Resultados enviados por los participantes</u>	7
<u>4. Evaluación del desempeño de los laboratorios</u>	13
<u>5. Tratamiento estadístico de los resultados</u>	14
<u>6. Comparación de los resultados obtenidos según el método utilizado</u>	19
<u>7. Comentarios</u>	19
<u>8. Referencias bibliográficas</u>	20
<u>Anexo I</u>	21
<u>Anexo II</u>	27
<u>Anexo III</u>	28

Lista de participantes

AGUAS ARGENTINAS

Laboratorio Central
Av. Figueroa Alcorta 6081
(1426) Ciudad de Buenos Aires

AGUAS PROVINCIALES DE SANTA FÉ S.A.

Laboratorio Regional Rosario
Juan José Paso N° 499
(2000) Rosario, Santa Fé

AGUAS & PROCESOS S.A.

Mitre 673
(2322) Sunchales, Santa Fé

ARGENTAGUAS S.R.L.

Warnes 354
(1414) Ciudad de Buenos Aires

CIATI A.C.

Av. Mitre y 20 de Junio
(8336) Villa Regina, Río Negro

CNEA

Unidad Actividad Química
Av. Del Libertador 8250
(1429) Ciudad de Buenos Aires

C&D

Calle 65 N° 1312
(1900) La Plata, Buenos Aires

CROMAQUIM S.R.L.

Republica Argentina 2815
(1822) Valentín Alsina, Buenos Aires

ENTE PROVINCIAL DEL AGUA Y DE SANEAMIENTO (EPAS)

San Juan 825
(5500) Mendoza, Mendoza

EPSILON S.R.L.

Ruta 3, Km. 1838
(9005) C. Rivadavia, Chubut

FOOD CONTROL S.A.

Santiago del Estero 1154
(1136) Ciudad de Buenos Aires

GRUPO INDUSER S.R.L.

Caseros 1613
(1832) Lomas de Zamora, Buenos Aires

INA – LECA

Autopista Ezeiza - Cañuelas Acc. J. Newbery
Km. 1,620
(1802) Ezeiza, Buenos Aires

INTI - Concepción del Uruguay

Laboratorio de Espectrofotometría
Ruta Nac. 14 Km. 124
(3260) C. del Uruguay, Entre Ríos

INTI FRUTAS Y HORTALIZAS

Araoz 1511 y Acceso Sur
Luján de Cuyo, Mendoza

INTI – QUÍMICA

Lab. Tecnología de Aguas
Av. Gral. Paz 5445
(1650) San Martín, Buenos Aires

LENOR S.R.L.

Fraga 979
(1427) Ciudad de Buenos Aires

MASTERQUIM S.H.

San Martín 2229
(3016) Santo Tomé, Santa Fé

MINERA ALUMBRERA LTD.

Lab. de Planta de Filtros
Ruta 302, Km. 16.5
(4000) Cruz del Norte, Tucumán

OBRAS SANITARIAS DE MAR DEL PLATA - BATAN

Brandsen 6650
(7600) Mar del Plata, Buenos Aires

PROANALISIS S.A.

A.J. Carranza 1947
(1414) Ciudad de Buenos Aires

REPSOL YPF

Complejo Industrial Luján de Cuyo
Brandsen s/n
(5507) Luján de Cuyo, Mendoza

REPSOL YPF
REFINERÍA DE PUERTOLLANO
Ctra. De Calzada s/n
3500 Puertollano (Ciudad Real), España

SECEGRIN - CERIDE
Güemes 3450
(3000) Santa Fé, Santa Fé

SENASA
Lab. de Fertilizantes
Ing. Huergo 1001
(1007) Ciudad de Buenos Aires

1. INTRODUCCIÓN

El objetivo fundamental de este estudio es el de ofrecer a los laboratorios interesados la posibilidad de controlar los resultados de ensayos obtenidos mediante la utilización de métodos analíticos rutinarios y de tener una evidencia objetiva de su desempeño técnico.

Esta actividad permite, si se realiza en forma continua, identificar las posibles causas de error en los métodos y por lo tanto perfeccionar los procedimientos de ensayo a fin de disminuir dichos errores, así como también evaluar los desvíos, desarrollar nuevos métodos y realizar la comparación de los mismos.

Continuando con el desarrollo del programa de intercomparaciones en soluciones acuosas, se decidió incorporar las determinaciones de analitos en muy bajas concentraciones a fin de evaluar la medición de parámetros al nivel de trazas.

Este tipo de ensayo representa un desafío para los laboratorios participantes, quienes deben garantizar el buen funcionamiento de sus equipos, el control de las instalaciones y condiciones ambientales del laboratorio y del manejo de las muestras para evitar contaminaciones.

También representa un desafío para los organizadores en lo que concierne a la preparación y estabilidad de las muestras enviadas utilizando una metodología de trabajo que permita obtener una incertidumbre aceptable en el valor asignado a la concentración de las muestras.

Desde el primer ensayo de este tipo llevado a cabo en el año 1998, se han ido efectuando cambios en los procedimientos de preparación de las muestras sintéticas con el fin de evitar las interferencias durante la ejecución de los ensayos de los distintos analitos y al mismo tiempo garantizar la estabilidad de las muestras. También es de interés que las muestras presenten características de riesgos menores para que, siendo menos peligrosas, no tengan inconvenientes de aduanas y puedan participar laboratorios extranjeros.

En el presente ensayo hay ingresos de nuevos participantes; les damos la bienvenida y esperamos que nos acompañen en los próximos ejercicios.

Para los laboratorios que han realizado varias rondas de la intercomparación agradecemos que nos ayuden a la continuidad de la actividad.

La organización y evaluación de este estudio fueron realizadas por INTI – Química con el soporte técnico administrativo de INTI – Interlaboratorios y el aporte de conocimientos y experiencias de los profesionales que constituyen el grupo de trabajo del Programa para la Calidad de las Mediciones Químicas y que organizaron los ensayos interlaboratorios previos.

2. MUESTRAS ENVIADAS

2.1 Preparación de las muestras

Se envió una solución acuosa para el análisis de elementos traza la cual contiene los siguientes analitos: arsénico, cadmio, cromo, y plomo. También se envió una solución, preparada especialmente, que contiene mercurio.

Las soluciones se prepararon utilizando agua desmineralizada por ósmosis inversa con tratamiento final de pulido, de conductividad 0,9 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Las soluciones se prepararon tomando, con pipetas calibradas antes del uso, las alícuotas necesarias de las siguientes soluciones:

- Arsénico (solución preparada de H_3AsO_4 en ácido nítrico 0,5 mol/l), marca CertiPUR (Merck) art. 1.19773.0500, lote OC 338693, concentración As: 1000 ± 5 mg/l
- Cadmio (solución preparada de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ en ácido nítrico 0,5 mol/l), marca CertiPUR (Merck) art. 1.19777.0500, lote OC 267923, concentración Cd: 1000 ± 2 mg/l
- Cromo (solución preparada de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ en ácido nítrico 0,5 mol/l), marca CertiPUR (Merck) art. 1.19779.0500, lote OC 300255, concentración Cr: 1002 ± 5 mg/l
- Mercurio (solución preparada de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ en ácido nítrico 0,5 mol/l), marca CertiPUR (Merck) art. 1.70226.0100, lote OC 484179, concentración Hg: 1001 ± 2 mg/l
- Plomo (solución preparada de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ en ácido nítrico 0,5 mol/l), marca CertiPUR (Merck) art. 1.19776.0500, lote OC 477466, concentración Pb: 1001 ± 2 mg/l

En la acidificación de las soluciones se usó ácido nítrico 65% marca Suprapur (Merck), art. 1.00441.1000, lote B 159241 744.

Para la estabilización de la solución que contiene mercurio se utilizó dicromato de potasio.

Los envases de las muestras son frascos de vidrio de 500 cm^3 y 250 cm^3 sin uso, lavados convenientemente y mantenidos con agua desmineralizada durante 1 semana.

Los frascos se enjuagaron con las soluciones muestras correspondientes y el fraccionamiento se realizó manualmente en campana de flujo laminar.

Las pesadas se realizaron en INTI-Química y en INTI-Física, Laboratorio de Masas. Se determinó la masa por comparación con pesas patrones con trazabilidad a los patrones nacionales.

2.2 Valores Nominales

Arsénico	$52,11 \pm 0,53 \mu\text{g/l}$
Cadmio	$36,85 \pm 0,44 \mu\text{g/l}$
Cromo	$40,53 \pm 0,51 \mu\text{g/l}$
Mercurio	$15,34 \pm 0,50 \mu\text{g/l}$
Plomo	$77,06 \pm 0,55 \mu\text{g/l}$

La incertidumbre en el valor de cada concentración fue calculada teniendo en cuenta todos los pasos involucrados en la preparación de las soluciones, siguiendo las recomendaciones indicadas en la guía EURACHEM (Ref. 6).

3. RESULTADOS ENVIADOS POR LOS PARTICIPANTES

3.1 Métodos de análisis

Las técnicas y los métodos de análisis utilizados fueron elegidos por los participantes y se describen a continuación.

3.1.1 Determinación de Arsénico

- 1) Absorción atómica (generación de hidruros). Laboratorios: 11 y 22.
- 2) Absorción atómica (con horno de grafito). Laboratorios: 3, 5, 6, 9, 14, 15, 18, 21, 24 y 25.
- 3) Espectrofotometría (dietilditiocarbamato de plata) Laboratorios: 1, 2, 4, 7, 16, 17, 20 y 23.
- 4) Emisión atómica (plasma). Laboratorio: 13.

3.1.2 Determinación de Cadmio

- 5) Absorción atómica con llama (directa y con preconcentración por evaporación o extracción). Laboratorios: 3, 4, 7, 12, 17 y 20.
- 6) Absorción atómica (con horno de grafito). Laboratorios: 2, 5, 8, 10, 11, 12, 14, 15, 18, 22, 24 y 25.
- 7) Emisión atómica (plasma). Laboratorio: 13.
- 8) Espectrofotometría (Ditizona). Laboratorio: 19.

3.1.3 Determinación de Cromo

- 9) Absorción atómica con llama (directa y con preconcentración por evaporación o extracción). Laboratorios: 3, 4, 7 y 17.
- 10) Absorción atómica (con horno de grafito). Laboratorios: 2, 5, 8, 10, 11, 12, 14, 15, 22, 24 y 25.
- 11) Espectrofotometría (Difenilcarbazida). Laboratorios: 19, 20 y 23
- 12) Emisión atómica (plasma). Laboratorio: 13.

3.1.4 Determinación de Plomo

- 13) Absorción atómica con llama (directa y con preconcentración por evaporación o extracción). Laboratorios: 3, 4, 7, 17 y 20.
- 14) Absorción atómica (con horno de grafito). Laboratorios: 2, 5, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 18, 22, 24 y 25.
- 15) Emisión atómica (plasma). Laboratorio: 13.
- 16) Espectrofotometría (Ditizona). Laboratorio: 19.

3.1.5 Determinación de Mercurio

- 17) Absorción atómica (acoplada a generación de vapor frío). Laboratorios: 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 12, 14, 15, 17, 18, 20, 22, 24 y 25.

3.2 Datos enviados

Los datos enviados por los participantes y su valor medio pueden verse en las Tablas 1 y 2.

El número de cifras significativas y las unidades figuran tal como fueron informadas por los participantes.

En los gráficos 1 a 5 (ANEXO I) se pueden observar las desviaciones de todos los resultados respecto del valor de referencia para cada analito.

Se indica además, en el gráfico, el valor medio interlaboratorio obtenido aplicando el procedimiento estadístico cuya descripción se indica en el punto 5 de este informe.

TABLA 1
Datos enviados por los participantes - Elementos traza

Lab.	Muestra	Arsénico (µg/l)				Cadmio (µg/l)				Cromo (µg/l)				Mercurio (µg/l)				Plomo (µg/l)			
		Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor medio	Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor medio	Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor medio	Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor medio	Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor medio
1	14	33	38	35	35.33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	36, 9 y 24'	0,06°	0,05°	0,06°	56.67	35	35	36	35.33	33	33	34	33.33	14	14	14	14.00	80	78	79	79.00
3	27 y 29'	50,4	54,2	52,9	52.50	34,2	32,4	32,8	33.13	50,2	50,0	50,0	50.07	20,5	20,6	20,4	20.50	81,0	80,4	80,2	80.53
4	16 y 28'	26.8	34.6	34.2	31.87	37,74	34,88	36,54	36.39	34	33	32	33.00	20,7	21,0	21,1	20.93	86,86	93,91	80,84	87.20
5	30 y 23'	52	51	50	51.00	34,4	34,2	34,3	34.30	40,4	40,5	40,6	40.50	15,0	14,3	13,7	14.33	77	77	76	76.67
6	20 y 36'	72,1..	72,8..	72,4..	72.50	-	-	-	-	-	-	-	-	11,3..	11,4..	11,4..	11.41	-	-	-	-
7	38 y 8'	44	42	-	43.00	27	30	29	28.67	58	58	60	58.67	15	15	-	15.00	63	63	62	62.67
8	17	-	-	-	-	26	25	24	25.00	47	45	46	46.00	-	-	-	-	60	65	67	64.00
9	2 y 31'	50	50	51	50.33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	78	77	77	77.33
10	13 y 9'	-	-	-	-	33,5	34,2	34,5	34.07	39,6	39,3	39,1	39.33	17,4	18,5	17,2	17.70	72,0	68,9	73,1	71.33
11	29	12	12	15	13.00	23	30	29	27.33	41	36	33	36.67	-	-	-	-	106	91	88	95.00
12	3 y 10'	-	-	-	-	36	37	37	36.67	39	41	41	40.33	14	15	17	15.33	80	83	79	80.67
						36	34	34	34.67												
13	11	55*	55*	56*	55.33	35*	36*	36*	35.67	38*	39*	39*	38.67	-	-	-	-	68*	71*	71*	70.00
14	33 y 21'	51	52	51	51.33	31	30	34	31.67	40	40	41	40.33	20	21	21	20.67	75	72	71	72.67
15	21 y 1'	58,5	61,2	60,2	59.97	37,5	37,0	37,6	37.37	41,6	42,6	41,6	41.93	16,0	16,4	17,2	16.53	79,0	73,5	76,0	76.17

TABLA 1 (Continuación)
Datos enviados por los participantes - Elementos traza

Lab.	Muestra	Arsénico (µg/l)				Cadmio (µg/l)				Cromo (µg/l)				Mercurio (µg/l)				Plomo (µg/l)			
		Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor medio	Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor medio	Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor medio	Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor medio	Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor medio
16	34	51	53	51	51.67	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17	31 y 37'	65	65	65	65.00	31	31	31	31.00	36	37	37	36.67	23,7	24,0	23,9	23.87	74	75	75	74.67
18	39 y 25'	58	57	55	56.67	31	30	34	31.67	-	-	-	-	15	15	17	15.67	71	72	73	72.00
19	7	-	-	-	-	36*	-	-	36,00	30*	40*	30*	33.33	-	-	-	-	66*	-	-	66,00
20	25 y 35'	41	42	41	41.33	41	38	38	39.00	41	40	41	40.67	10	13	12	11.67	50	70	70	63.33
21	28	64,6	61,4	67.5	64.50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22	35 y 32''	33,4	32,0	-	32,70	41,7	43,6	-	42,65	34,5	34,6	-	34,55	16,9	16,7	-	16,80	80,1	82,6	-	81,35
23	4, 22	42	42	43	42.33	-	-	-	-	42	40	42	41.33	-	-	-	-	-	-	-	-
24	15 y 19'	49	47	51	49.00	37	34	35	35.33	29	34	27	30.00	13,9	13,4	12,4	13.23	91	92	94	92.33
25	32 y 30'	53,2	53,4	53.5	53.37	34,5	34,9	34,4	34.60	40,4	39,7	40,2	40.10	11,6	11,7	11,7	11.67	79,0	77,7	78,9	78.53

ˆ botella para la determinación de mercurio

° expresado en mg/l

* determinación con incertidumbre

.. continúan los dígitos

TABLA 2
Datos enviados por los participantes - Elementos traza

Lab.	Arsénico (µg/l)	Cadmio (µg/l)	Cromo (µg/l)	Mercurio (µg/l)	Plomo (µg/l)
6	72,1550	--	--	11,3214	--
	72,8425	--	--	11,4293	--
	72,4975	--	--	11,4832	--
13	55 ± 4	35 ± 3	38 ± 2	--	68 ± 8
	55 ± 4	36 ± 3	39 ± 2	--	71 ± 8
	56 ± 4	36 ± 3	39 ± 2	--	71 ± 8
19	--	36 ± 1	30 ± 5	--	66 ± 5
	--	--	40 ± 5	--	--
	--	--	30 ± 5	--	--

4. EVALUACIÓN 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 las Referencias bibliográficas.

Se utilizó como criterio el cálculo del parámetro “z” definido de la siguiente manera:

$$z = \frac{x_i - X_{ref}}{S_L}$$

donde: x_i = promedio de los datos enviados por cada laboratorio = $\sum x_i / r$

x_{ref} = valor asignado a la concentración de los analitos de la muestra enviada.

r = número de replicados informados (1, 2 ó 3)

y S_L = desviación estándar (estimador de la reproducibilidad o variancia entre los laboratorios)

De acuerdo con la definición del parámetro z (ANEXO III) el valor de la desviación estándar utilizada en este cálculo puede obtenerse de distintas maneras.

En el ejercicio interlaboratorio del año 1998 se utilizó la desviación estándar interlaboratorio obtenida según el tratamiento estadístico cuya descripción se indica en el punto 5 (S_L Trazas '98).

En el presente ejercicio se calculó la desviación estándar de igual forma (S_L Trazas '04).

Dado que en cada uno de los ejercicios interlaboratorios realizados se fijaron pautas de desempeño y considerando que la calidad de los resultados debiera ser mejorada o al menos mantenida, para la presente evaluación se decidió calcular el parámetro z con la menor de las desviaciones estándar relativas que figuran en la tabla siguiente:

Desv. estándar relativa	S_L Trazas '98 % relativo	S_L Trazas '00 % relativo	S_L Trazas '02 % relativo	S_L Trazas '04 % relativo
Arsénico	16,9	13,1	11,2	15,5
Cadmio	----	9,1	10,8	9,1
Cromo	8,7	15	11,2	10,8
Mercurio	11,4	16,4	14,2	22,2
Plomo	15	13,5	11,7	9,3

En el caso particular del mercurio, la menor desviación estándar relativa corresponde al ejercicio del año 1998, pero la matriz de dicha muestra era muy distinta a la del presente ejercicio. Por tal razón se utiliza para el cálculo del parámetro z, el S_L correspondiente al ensayo interlaboratorio del año 2002, en el cual la matriz de la muestra presenta un grado de complejidad similar a la del presente ejercicio.

Los valores de los parámetros z para cada uno de los analitos así obtenidos pueden verse en los gráficos 6 a 10 (ANEXO I).

De acuerdo con la definición dada en el ANEXO III, es posible clasificar el desempeño de los laboratorios de la siguiente forma:

$|z| \leq 2$ satisfactorio, $2 < |z| < 3$ cuestionable, $|z| \geq 3$ no satisfactorio

5. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS

En la primera etapa de la evaluación se procedió al examen crítico de los datos, descartándose aquellos que resultaban obviamente discordantes.

En la etapa siguiente se procedió al análisis estadístico. Para ello se tuvieron en cuenta los laboratorios que enviaron un número de replicados igual a tres. (Ref. 1)

A estos datos se los sometió a las pruebas de Cochran y Grubbs, que se describen en el ANEXO III.

La secuencia de operaciones realizadas se describe en el diagrama que figura en el ANEXO II.

Este procedimiento permitió seleccionar los datos estadísticamente aceptables, a partir de los cuales se calculó el valor medio interlaboratorio y la desviación estándar interlaboratorio para cada uno de los analitos.

En la tabla siguiente se encuentra el resumen de estos resultados:

Analito	Nº total de datos	Valor de referencia µg/l	Valor medio interlaboratorio µg/l	Desviación estándar interlaboratorio (s_L) µg/l	s_L relativa porcentual (%)
Arsénico	21	52,11	51,98	8,07	15,5
Cadmio	20	36,85	33,80	3,34	9,1
Cromo	19	40,53	40,16	4,37	10,8
Mercurio	16	15,34	15,66	3,40	22,2
Plomo	20	77,06	75,24	7,14	9,3

En la Tabla 3 se resumen los valores numéricos correspondientes a las desviaciones de todos los resultados enviados respecto al valor medio y al valor de referencia.

Los resultados del análisis estadístico se muestran en la Tabla 4.

TABLA 3
Desviación de resultados

Lab. N°	Arsénico			Cadmio			Cromo			Mercurio			Plomo		
	Valor Medio i	%desv. V. medio	%desv. V. ref.	Valor Medio i	%desv. V. medio	%desv. V. ref.	Valor Medio i	%desv. V. medio	%desv. V. ref.	Valor Medio i	%desv. V. medio	%desv. V. ref.	Valor Medio i	%desv. V. medio	%desv. V. ref.
1	35.33	-32.03	-32.20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	56.67	9.03	8.75	35.33	4.54	-4.12	33.33	-17.01	-17.76	14.00	-10.63	-8.74	79.00	5.00	2.52
3	52.50	1.00	0.75	33.13	-1.97	-10.09	50.07	24.67	23.54	20.50	30.87	33.64	80.53	7.03	4.50
4	31.87	-38.69	-38.84	36.39	7.68	-1.25	33.00	-17.83	-18.58	20.93	33.61	36.44	87.20	15.90	13.16
5	51.00	-1.88	-2.13	34.30	1.49	-6.92	40.50	0.84	-0.07	14.33	-8.52	-6.58	76.67	1.90	-0.51
6	72.50	39.48	39.13	-	-	-	-	-	-	11.41	-27.16	-25.62	-	-	-
7	43.00	-17.27	-17.48	28.67	-15.17	-22.20	58.67	46.08	44.76	-	-	-	62.67	-16.70	-18.67
8	-	-	-	25.00	-26.03	-32.16	46.00	14.54	13.50	-	-	-	64.00	-14.94	-16.95
9	50.33	-3.17	-3.42	-	-	-	-	-	-	-	-	-	77.33	2.78	0.35
10	-	-	-	34.07	0.81	-7.54	39.33	-2.07	-2.96	17.70	12.99	15.38	71.33	-5.19	-7.44
11	13.00	-74.99	-75.05	27.33	-19.13	-25.83	36.67	-8.69	-9.52	-	-	-	95.00	26.27	23.28
12	-	-	-	36.67	8.51	-0.49	40.33	0.42	-0.49	15.33	-2.14	-0.07	80.67	7.22	4.68
13	55.33	6.45	6.18	35.67	5.55	-3.20	38.67	-3.71	-4.59	-	-	-	70.00	-6.96	-9.16
14	51.33	-1.25	-1.50	31.67	-6.29	-14.06	40.33	0.42	-0.49	20.67	31.95	34.75	72.67	-3.41	-5.70
15	59.97	15.38	15.08	37.37	11.55	2.31	41.93	4.40	3.45	16.53	5.52	7.76	76.17	1.24	-1.15

TABLA 3 (Continuación)
Desviación de resultados

Lab. Nº	Arsénico			Cadmio			Cromo			Mercurio			Plomo		
	Valor Medio	%desv. V. medio	%desv. V. ref.	Valor Medio	%desv. V. medio	%desv. V. ref.	Valor Medio	%desv. V. medio	%desv. V. ref.	Valor Medio	%desv. V. medio	%desv. V. ref.	Valor Medio	%desv. V. medio	%desv. V. ref.
16	51.67	-0.59	-0.84	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17	65.00	25.05	24.74	31.00	-8.27	-15.88	36.67	-8.69	-9.52	23.87	52.38	55.61	74.67	-0.75	-3.10
18	56.67	9.03	8.75	31.67	-6.29	-14.06	-	-	-	15.67	0.03	2.15	72.00	-4.30	-6.57
19	-	-	-	-	-	-	33.33	-17.01	-17.76	-	-	-	-	-	-
20	41.33	-20.49	-20.69	39.00	15.40	5.83	40.67	1.27	0.35	11.67	-25.50	-23.92	63.33	-15.83	-17.82
21	64.50	24.09	23.78	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22	32.70	-37.25	-37.25	42.65	15.40	5.83	-	-	-	-	-	-	-	-	-
23	42.33	-18.77	-18.77	-	-	-	41.33	2.91	1.97	-	-	-	-	-	-
24	49.00	-5.97	-5.97	35.33	4.54	-6.11	30.00	-25.30	-25.98	13.23	-15.54	-13.75	92.33	22.72	19.82
25	53.37	2.42	2.42	34.60	2.38	-5.92	40.10	-0.15	-1.06	11.67	-25.30	-23.92	78.53	4.38	1.91

TABLA 4
Resultados luego del tratamiento estadístico

Lab.	Arsénico (µg/l)				Cadmio (µg/l)				Cromo (µg/l)				Mercurio (µg/l)				Plomo (µg/l)			
	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R
1	33	38	35		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	60	50	60	C	35	35	36		33	33	34		14	14	14		80	78	79	
3	50,4	54,2	52,9		34,2	32,4	32,8		50,2	50,0	50,0		20,5	20,6	20,4		81,0	80,4	80,2	
4	26.8	34.6	34.2	C	37,74	34,88	36,54		34	33	32		20,7	21,0	21,1		86,86	93,91	80,84	C
5	52	51	50		34,4	34,2	34,3		40,4	40,5	40,6		15,0	14,3	13,7		77	77	76	
6	72,15..	72,84..	72,49..	I	-	-	-	-	-	-	-	-	11,32..	11,42..	11,48..		-	-	-	
7	44	42	-	R<3	27	30	29		58	58	60	I	15	15	-	R<3	63	63	62	
8	-	-	-	-	26	25	24		47	45	46		-	-	-	-	60	65	67	
9	50	50	51		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	78	77	77	
10	-	-	-	-	33,5	34,2	34,5		39,6	39,3	39,1		17,4	18,5	17,2		72,0	68,9	73,1	
11	12	12	15	I	23	30	29	C	41	36	33	C	-	-	-	-	106	91	88	C
12	-	-	-	-	36	37	37		39	41	41		14	15	17		80	83	79	
13	55*	55*	56*		35*	36*	36*		38*	39*	39*		-	-	-	-	68*	71*	71*	
14	51	52	51		31	30	34		40	40	41		20	21	21		75	72	71	
15	58,5	61,2	60,2		37,5	37,0	37,6		41,6	42,6	41,6		16,0	16,4	17,2		79,0	73,5	76,0	

TABLA 4 (Continuación)
Resultados luego del tratamiento estadístico

Lab.	Arsénico (µg/l)				Cadmio (µg/l)				Cromo (µg/l)				Mercurio (µg/l)				Plomo (µg/l)			
N°	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R
16	51	53	51		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17	65	65	65		31	31	31		36	37	37		23,7	24,0	23,9	I	74	75	75	
18	58	57	55		31	30	34		-	-	-	-	15	15	17		71	72	73	
19	-	-	-	-	36*	-	-	R<3	30*	40*	30*	C	-	-	-	-	66*	-	-	R<3
20	41	42	41		41	38	38		41	40	41		10	13	12		50	70	70	C
21	64,6	61,4	67,5		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22	33,4	32,0	-		41,7	43,6	-	R<3	34,5	34,6	-	R<3	16,9	16,7	-	R<3	80,1	82,6	-	R<3
23	42	42	43		-	-	-	-	42	40	42		-	-	-	-	-	-	-	-
24	49	47	51		37	34	35		29	34	27	C	13,9	13,4	12,4		91	92	94	
25	53,2	53,4	53,5		34,5	34,9	34,4		40,4	39,7	40,2		11,6	11,7	11,7		79,0	77,7	78,9	

R: resultado del tratamiento estadístico
 I: datos eliminados en el examen preliminar (inconsistentes)
 C: datos eliminados por aplicación de la prueba de Cochran
 G: datos eliminados por aplicación de la prueba de Grubbs
 R<3: laboratorio que envió menos de tres datos

6. COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS SEGÚN EL MÉTODO UTILIZADO

En los gráficos 11 y 12 del ANEXO I se pueden observar cómo varían los resultados obtenidos para el arsénico y el cadmio utilizando distintos métodos.

Se representó el valor medio obtenido con los métodos más utilizados para la determinación de cada analito y su correspondiente desviación estándar, comparándolos con el valor de referencia. Se hace notar que en cada caso se promediaron distintos número de datos, tomando los métodos que fueron utilizados como mínimo por 6 participantes.

Para el cromo, plomo y mercurio la mayoría de los participantes utilizan la misma metodología de análisis y no se puede realizar la comparación.

7. COMENTARIOS

En la tabla siguiente se observan, para cada analito, el número de determinaciones satisfactorias, cuestionables y no satisfactorias, evaluadas mediante el parámetro z:

Analito	satisfactorias	cuestionables	no satisfactorias
Arsénico	14	3	4
Cadmio	17	2	1
Cromo	13	5	1
Mercurio	12	3	1
Plomo	18	2	-

El número de datos satisfactorios, datos cuestionables y datos no satisfactorios respecto del número total de datos recibidos es del 77 %, 15,6 % y 7,3 % respectivamente.

El desempeño global es bueno, pero comparando las mismas relaciones para el interlaboratorio llevado a cabo en el año 2002 (81 %, 7,9 % y 11 %), resulta elevado el número de datos considerados cuestionables.

La diferencia entre el valor de referencia y el valor medio interlaboratorio para el cadmio resulta ser, en comparación con las diferencias presentadas por los otros analitos, significativamente mayor y los gráficos resultan distorsionados. No se ha encontrado explicación para este hecho.

Una vez más, se les solicita a los participantes prestar atención al momento de elaborar el informe con sus resultados, teniendo presente las unidades, las cifras significativas y la metodología. Este aspecto es parte de la capacidad técnica del laboratorio y por lo tanto es evaluado en estos ejercicios de la misma forma que su capacidad de medición.

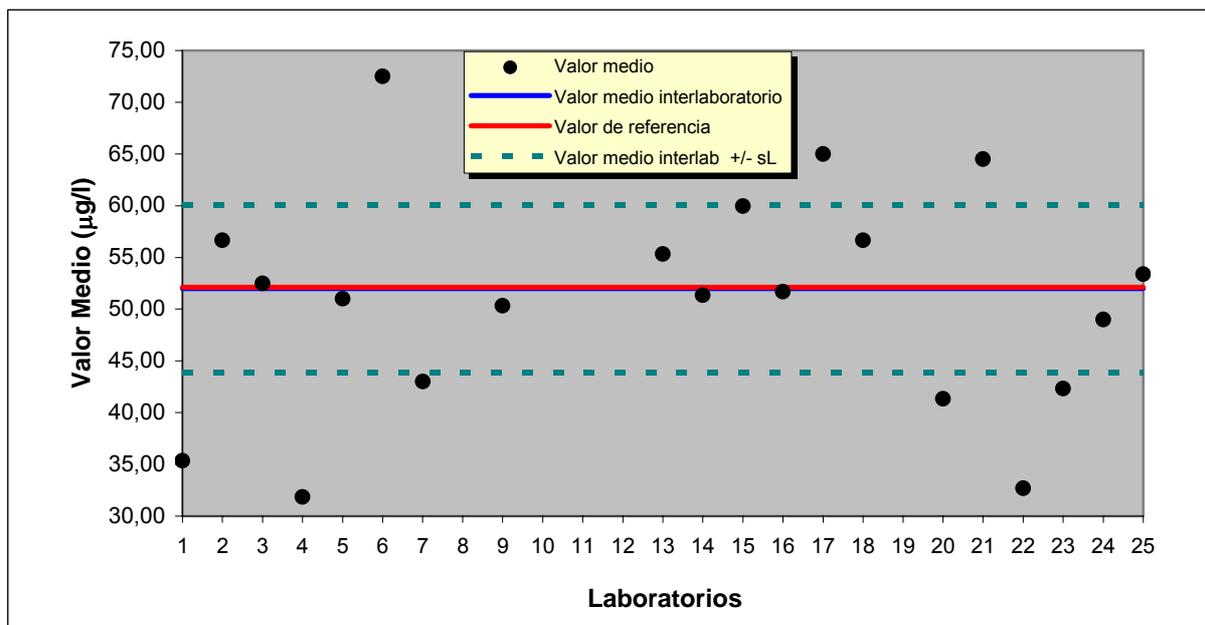
8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ISO 5725, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results, part 1 – 6 (1994)
2. ISO – CASCO 322. Proficiency testing by interlaboratory comparisons.
Part 1: Development and operation of proficiency testing schemes. ISO/IEC Guide 43 – 1
Part 2: Selection and use of proficiency testing schemes by laboratory accreditation bodies. ISO/IEC Guide 43 – 2.
3. ASTM E 691 – 79 Standard practice for conducting an interlaboratory test program to determine the precision of test methods.
4. Protocol for the design, conduct and interpretation of methods – performance studies. Pure & Appl. Chem., Vol. 67, 2, 331 – 343 (1995).
5. The international harmonized protocol for the proficiency testing of (chemical) analytical laboratories. Pure & Appl. Chem., Vol. 65, 9, 2123 – 2144 (1993).
6. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. EURACHEM/CITAC Guide, 2nd edition (2000).
7. Guide to the expression of uncertainty in measurement. ISO, Geneva, Switzerland (1993)

ANEXO I

GRÁFICO 1

Datos enviados por los participantes – Arsénico



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico: 11, valor medio: 13,00 µg/l

GRÁFICO 6

Parámetro z – Arsénico

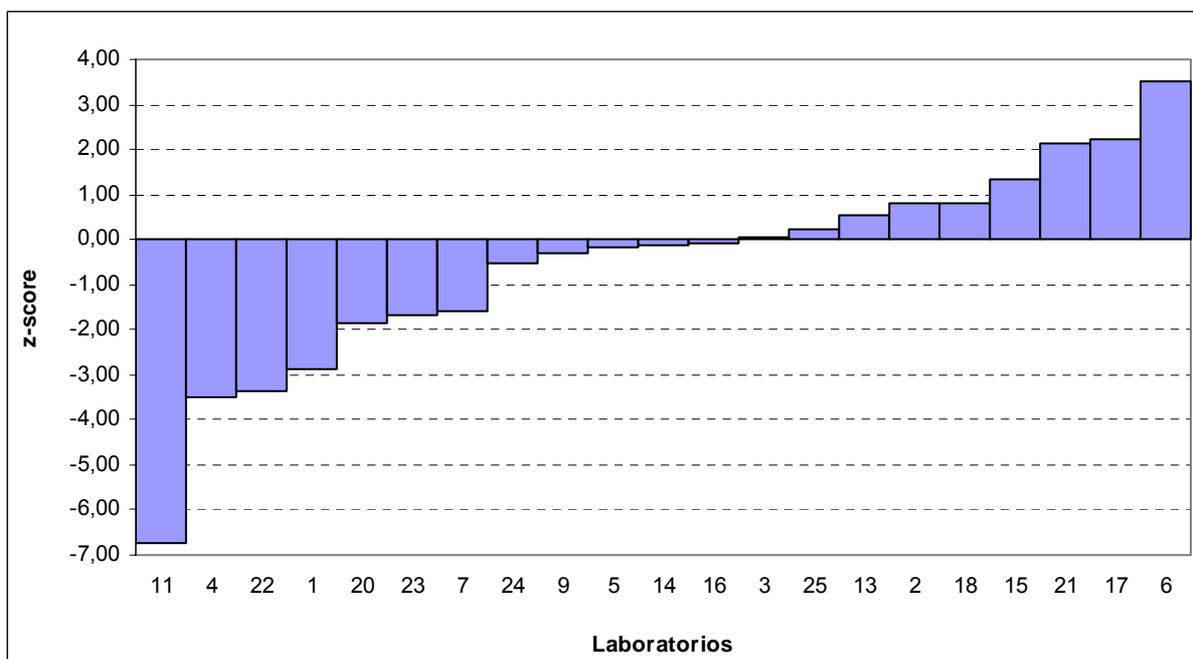
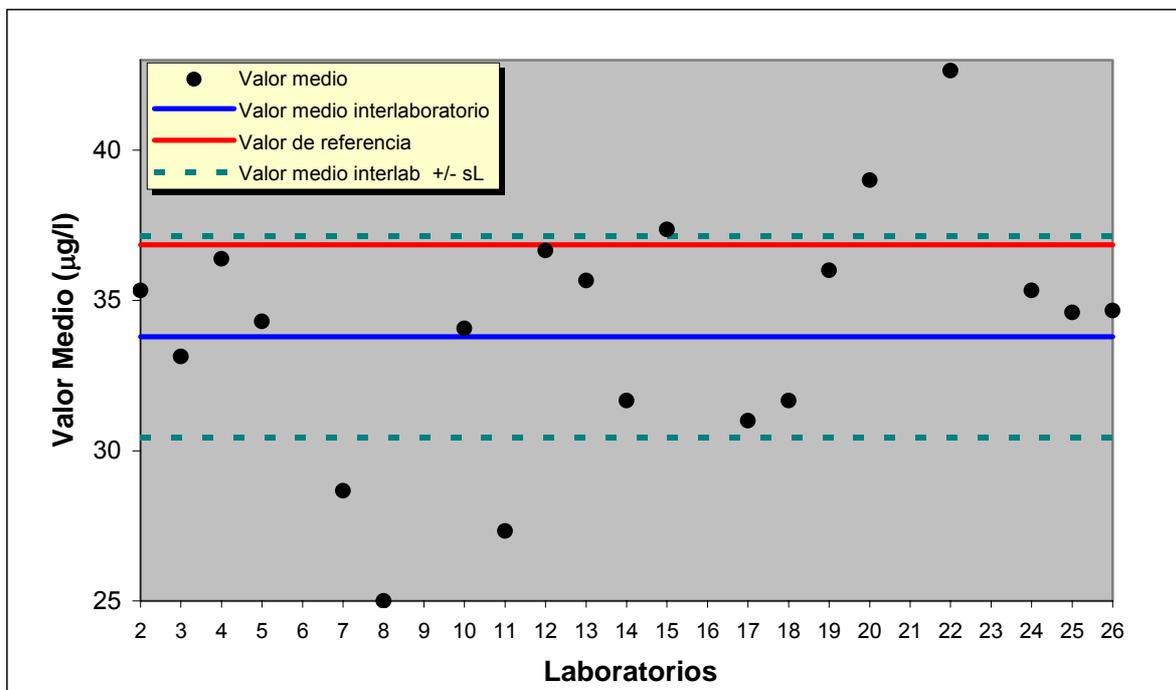


GRÁFICO 2
Datos enviados por los participantes - Cadmio



Laboratorio 26 corresponde al segundo dato del participante 12

GRÁFICO 7
Parámetro z –Cadmio

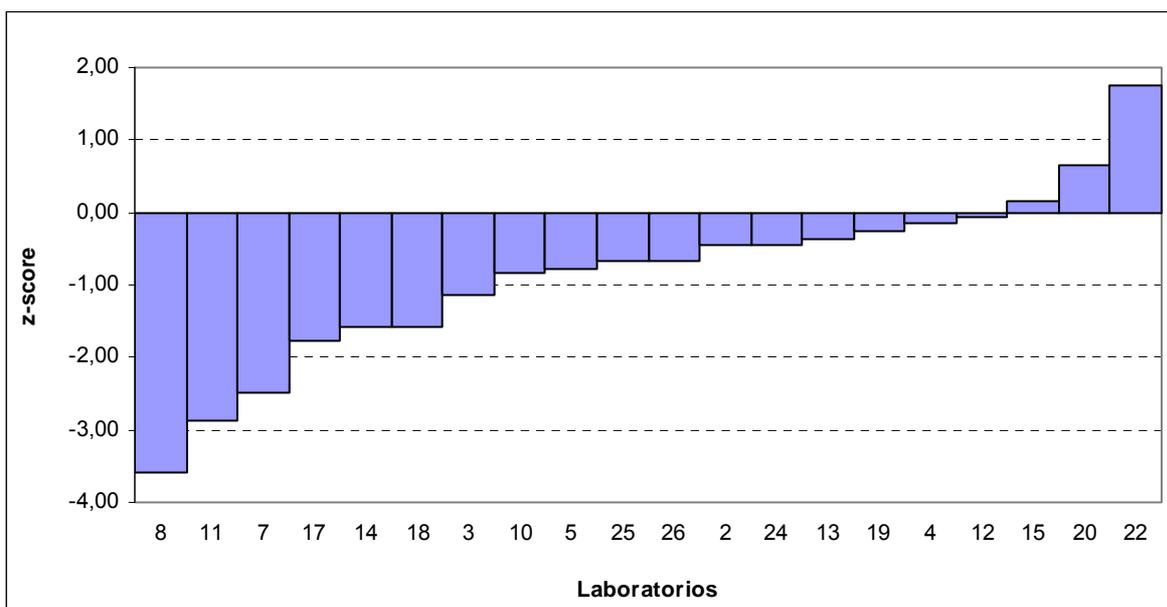
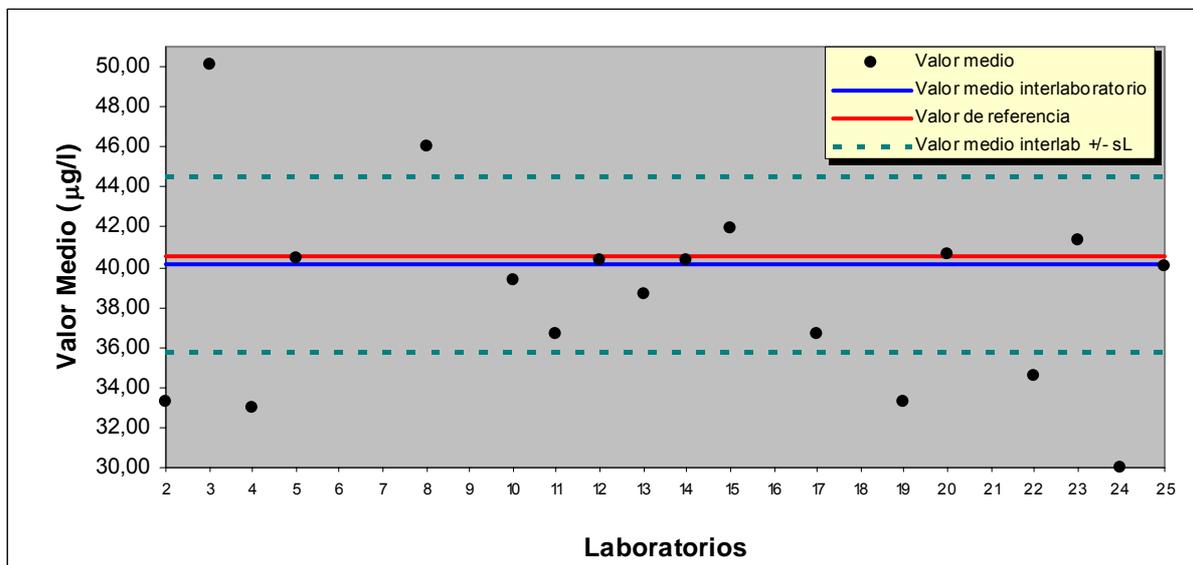


GRÁFICO 3
 Datos enviados por los participantes – Cromo



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico: 7, valor medio: 58,67 µg/l

GRÁFICO 8
 Parámetro z – Cromo

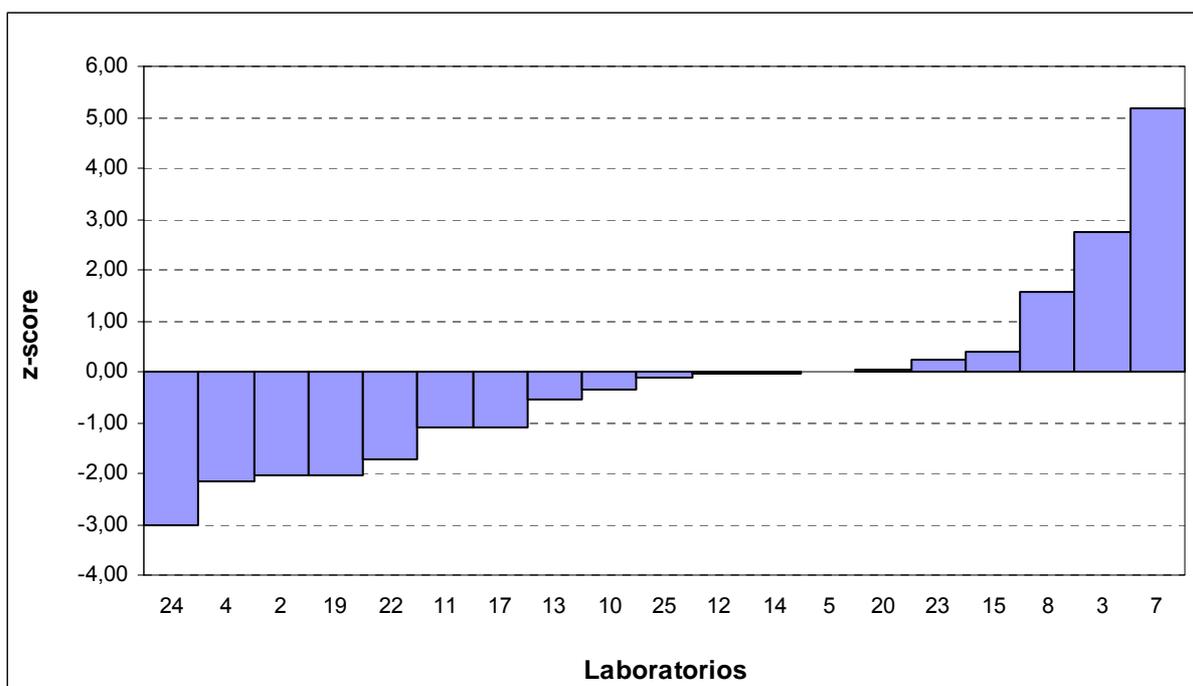
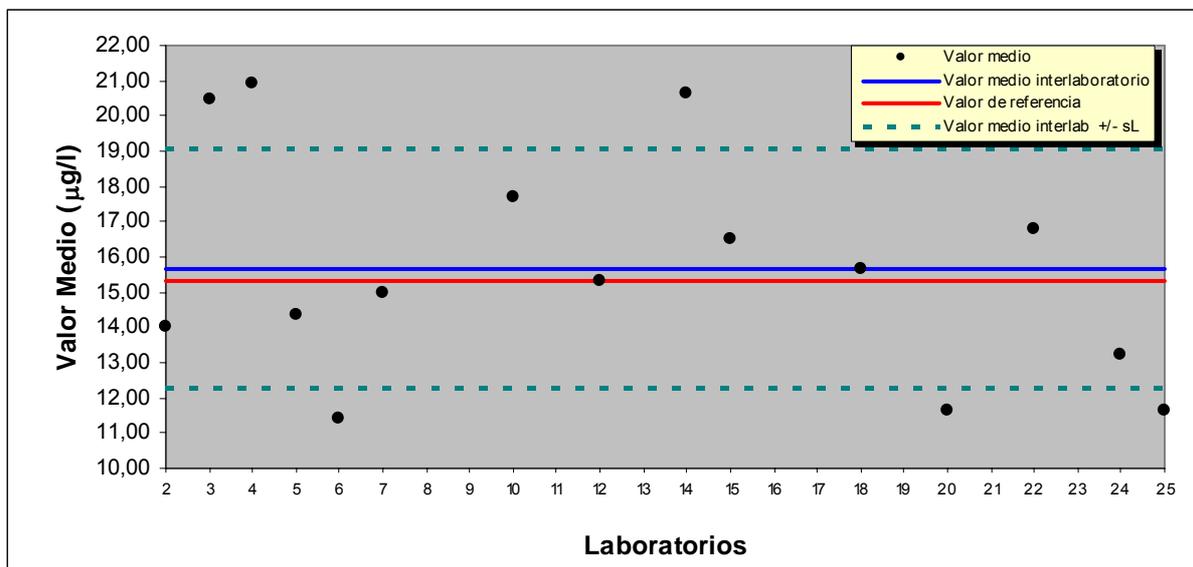


GRÁFICO 4
 Datos enviados por los participantes – Mercurio



Laboratorios cuyo valor excede el ámbito del gráfico: 3, valor medio: 20,50 µg/l

GRÁFICO 9
 Parámetro z – Mercurio

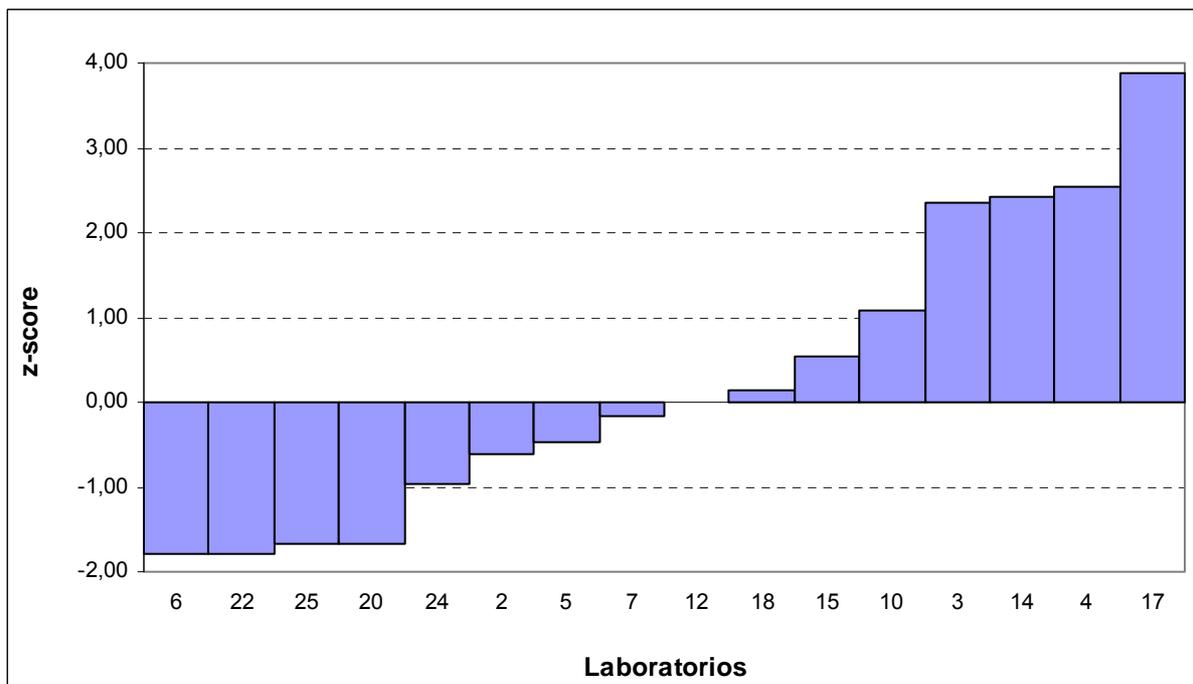


GRÁFICO 5
Datos enviados por los participantes – Plomo

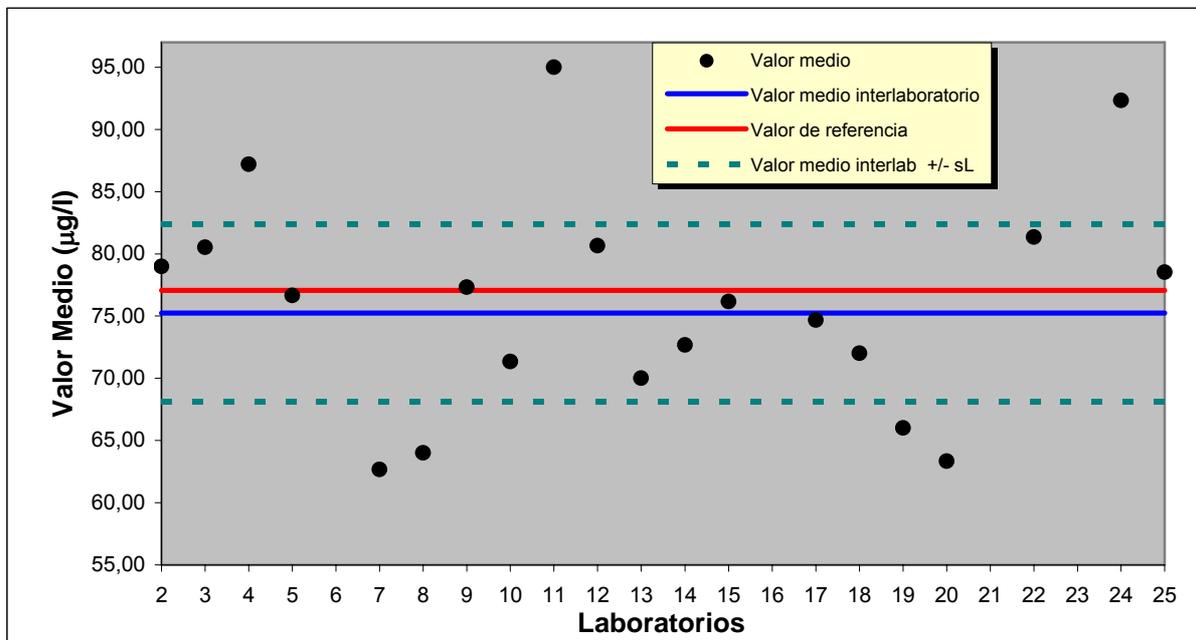


GRÁFICO 10
Parámetro z – Plomo

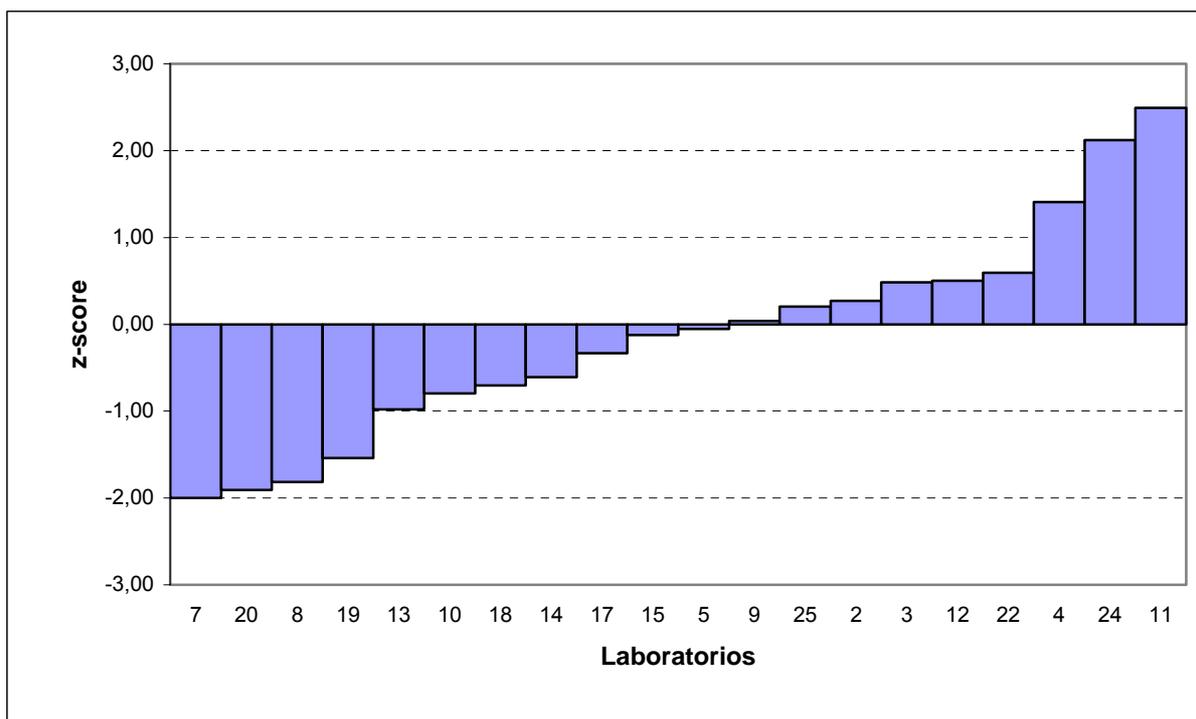
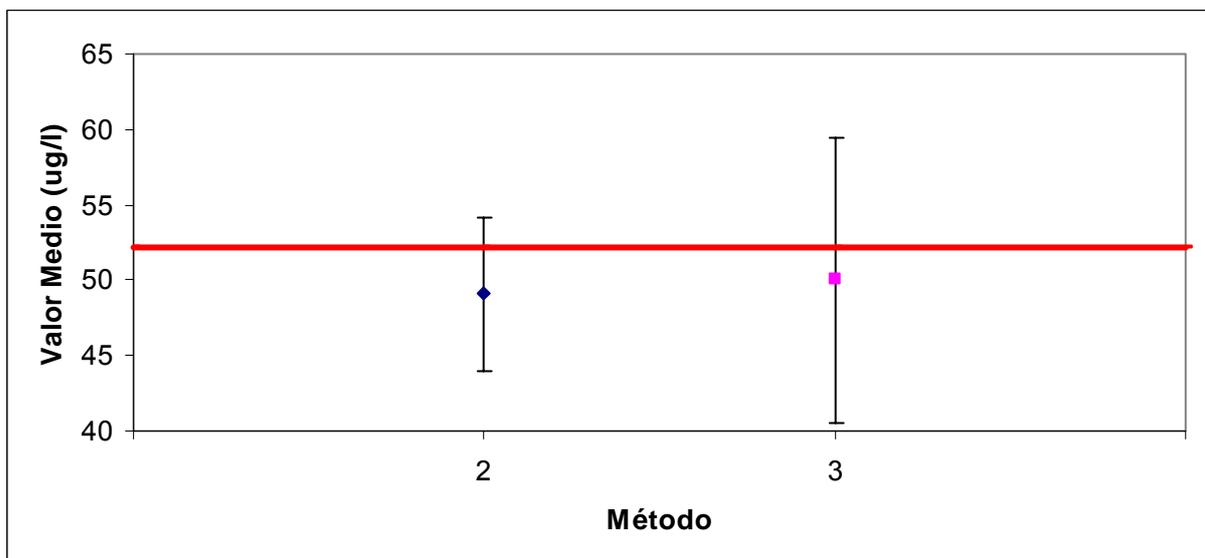
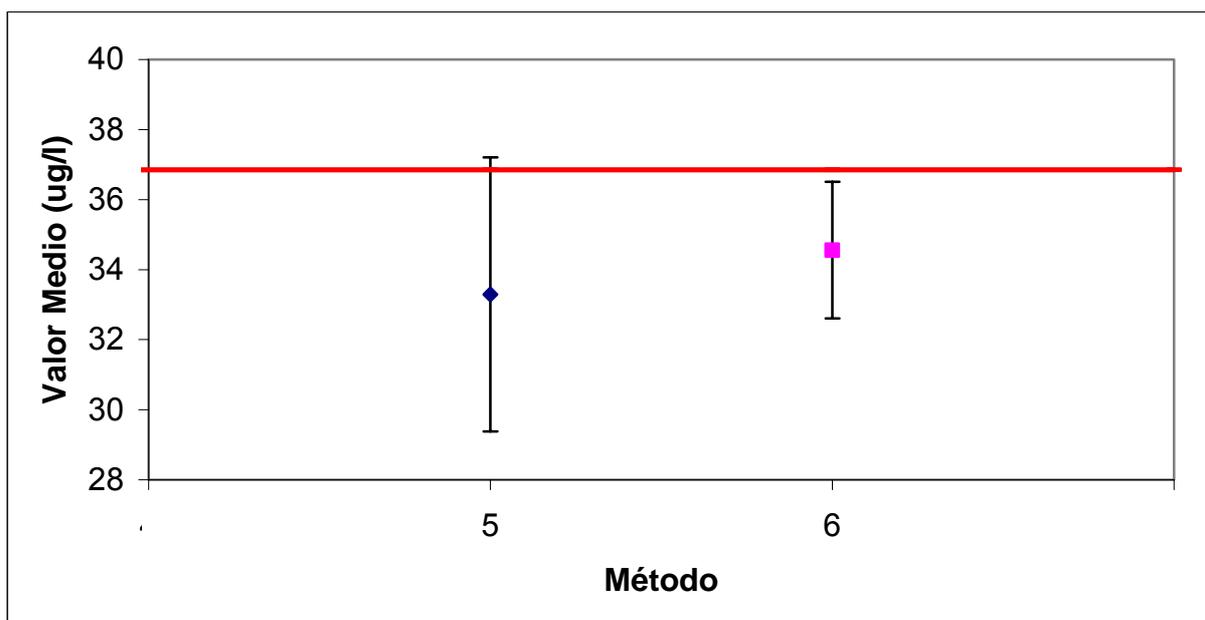


GRÁFICO 11
Desviación según método - Arsénico



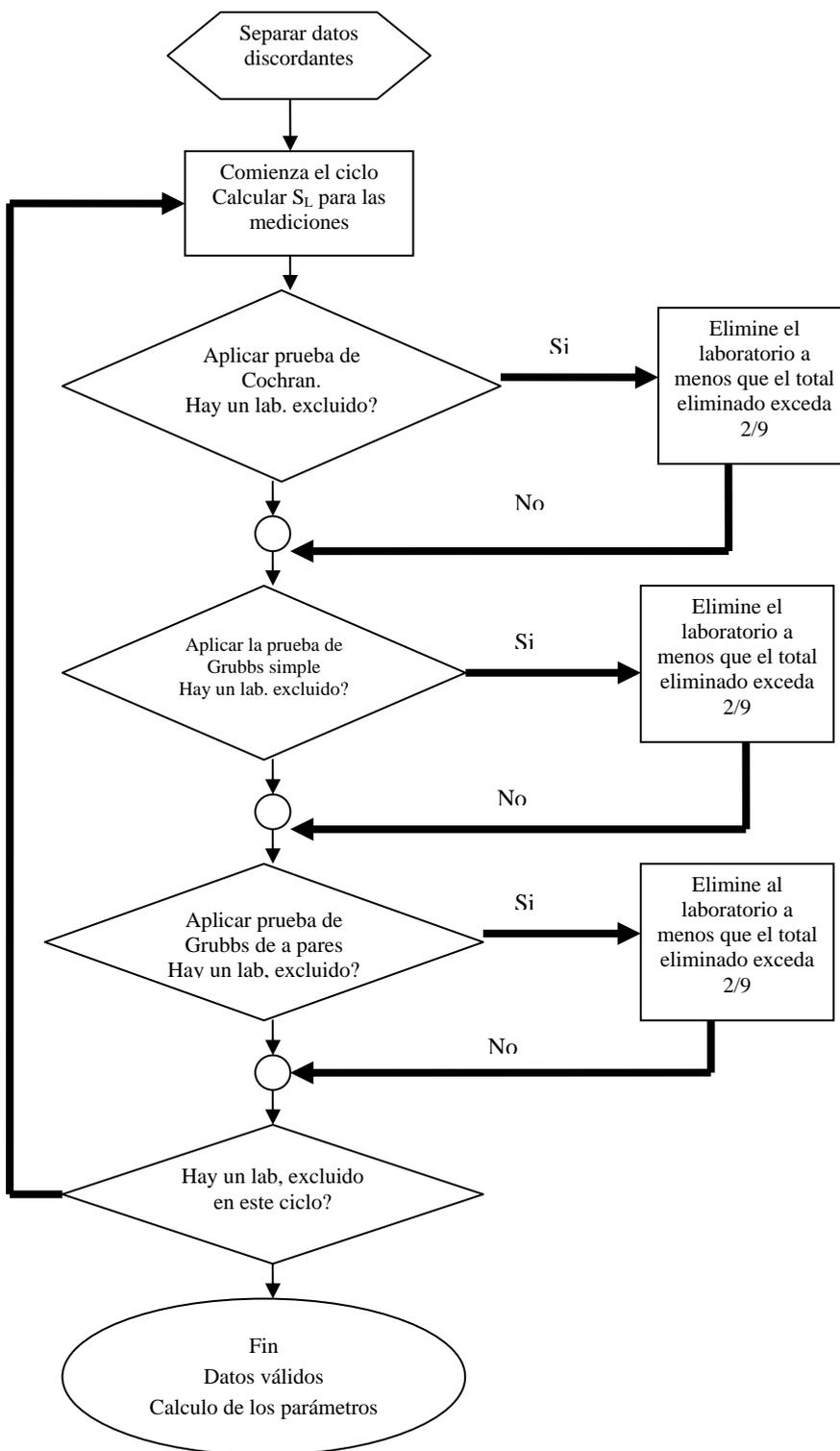
2: AA (con horno de grafito)
3: Espectrofotometría (DDTCAg)

GRÁFICO 12
Desviación según método – Cadmio



5: AA (llama)
6: AA (horno de grafito)

ANEXO II



ANEXO III

Definiciones

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.

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

Desviación estándar de 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.

Sesgo: diferencia entre el valor esperado para el resultado de un ensayo y un valor de referencia aceptado. Es el error sistemático inherente a un método, producido por alguna característica propia de la medición. Puede ser tanto positivo como negativo y puede suceder que varias fuentes contribuyan a su valor total.

Incertidumbre: parámetro, asociado con el resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían ser razonablemente atribuidos al mesurando. En otras palabras, la incertidumbre es un intervalo de valores en donde existe una alta probabilidad, con un dado nivel de confianza, de que se encuentre el valor verdadero de la medición.

Tratamiento de los resultados

Definiciones generales

número de resultados = n

resultados = x_i

Valor medio = $x_{1/2}$ = media aritmética = $(\sum x_i) / n$

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

% de desvío respecto del valor medio = $[(x_i - x_{1/2}) / x_{1/2}] \cdot 100$

% de desvío respecto del valor de referencia = $[(x_i - x_{ref}) / x_{ref}] \cdot 100$

Definición del parámetro z

El primer paso para evaluar un resultado es calcular cuán apartado está ese dato del valor asignado o del valor de referencia, es decir: $x_i - x_{ref}$ (Ref. 5).

Muchos esquemas de evaluación de datos utilizan la relación entre esta diferencia y el valor de la desviación estándar para comparar los resultados.

El valor de la desviación estándar que se utiliza puede ser fijado a priori por acuerdo de los participantes basándose en expectativas de desempeño. También puede ser estimado a partir de resultados del interlaboratorio luego de eliminar los datos discordantes o fijarlo en base a métodos robustos para cada combinación de analito, material y ejercicio.

Cuando puede considerarse que un sistema analítico “se comporta bien”, z debiera presentar prácticamente una distribución normal, con un valor medio de cero y una desviación estándar unitaria. En estas condiciones, un valor de $|z| > 3$ sería muy raro de encontrar en tal sistema e indica un resultado no satisfactorio, mientras que la mayoría de los resultados debiera tener valores tales que $|z| < 2$.

Es posible establecer entonces la siguiente clasificación:

$|z| \leq 2$ satisfactorio $2 < |z| < 3$ cuestionable $|z| \geq 3$ no satisfactorio

Prueba de Grubbs

Para calcular la estadística del test de Grubbs simple, se calcula el promedio para cada laboratorio (por lo menos de tres datos) y luego la desviación estándar de esos L promedios (designada como la s original). Se calcula la desviación estándar del conjunto de los promedios luego de haber eliminado el promedio más alto (s_a) y lo mismo luego de haber eliminado el promedio más bajo (s_b).

Entonces se calcula la disminución porcentual en la desviación estándar como sigue:

$$100 \times [1 - (s_b / s)] \quad \text{y} \quad 100 \times [1 - (s_a / s)]$$

El más alto de estos dos decrecimientos porcentuales se compara con el valor crítico de Grubbs para el número de laboratorios considerado (probabilidad = 2,5 %) y cuando lo excede se rechaza, recomenzando el ciclo.

Prueba de Cochran

Dado un conjunto de desviaciones estándar s_j , todas calculadas a partir del mismo número de replicados de resultados de ensayo, el criterio de Cochran resulta:

$$C = s_{\max}^2 / \sum s_j^2$$

Este valor de C se compara con el valor crítico de las correspondientes tablas para un 95 % de nivel de confianza.

Se entra en la tabla con el número de observaciones asociadas a cada variancia (triplicado en este caso) y el número de variancias comparadas (número de participantes).

Si C excede el valor crítico tabulado, el dato del laboratorio correspondiente es rechazado y se reinicia el ciclo.
