

RESULTADOS DE UNA PRUEBA DE INTERCOMPARACIÓN DE ELEMENTOS MAYORES EN ARCILLA NATURAL

Estela Ramírez Maldonado, José Antonio Salas Téllez
Centro Nacional de Metrología, División de Materiales Cerámicos
km 4,5 Carretera a Los Cués, El Marqués, Querétaro, México. C.P. 76241
+52 (442) 2 11 05 63, Fax: +52 (442) 2 11 05 69. eramirez@cenam.mx, jsalas@cenam.mx

Resumen: Se presentan los resultados de la intercomparación en análisis químico de silicio, calcio, aluminio, hierro, potasio y magnesio analizados con espectrometría de fluorescencia de rayos X y expresados como óxidos en arcilla.

La prueba se realizó en el ámbito nacional entre mayo y junio de 2004. Los laboratorios participantes pertenecen a diversos sectores industriales y de servicio. El estudio se realizó de acuerdo a los lineamientos internacionales vigentes.

La muestra distribuida es un material de referencia que fue preparado y certificado en el Centro Nacional de Metrología y proviene de un yacimiento del norte del país.

1. INTRODUCCIÓN

Frecuentemente, mediciones realizadas en materiales presuntamente idénticos y bajo condiciones similares, no proporcionan resultados idénticos. Esto se atribuye generalmente a los errores aleatorios que son inherentes en cualquier proceso de medición y que solo pueden ser controlados parcialmente; sin embargo, otros factores que también originan esta variabilidad son los llamados errores sistemáticos, los cuales pueden tener diversas causas, por ejemplo: variaciones inducidas por el operador, condiciones de estabilidad del equipo utilizado, la calibración analítica, etc. En cada laboratorio, estos factores impactan de manera diferente en la calidad de sus resultados.

Una alternativa eficaz para evidenciar dicha calidad es la participación en pruebas de intercomparación, pues éstas permiten, entre otras ventajas:

- Evaluar la competencia de los participantes al realizar pruebas específicas de medición y en caso de programas periódicos, monitorear su desempeño.
- Identificar problemas técnicos e iniciar acciones correctivas.
- Comparar los resultados del laboratorio contra los de otros participantes, motivando de esta manera, programas de mejora continua.
- Establecer la efectividad y comparabilidad entre nuevos métodos de medición.
- Proporcionar una confianza adicional a los clientes de los laboratorios.

Actualmente, esta evidencia de calidad es un requisito indispensable para la acreditación de acuerdo con la norma NMX-EC-17025-IMNC-2000. [1]

La realización de la prueba de intercomparación descrita en el presente trabajo responde a la misión del Centro Nacional de Metrología de apoyar a los sectores usuarios en la satisfacción de sus necesidades metrológicas, al proporcionar un medio útil para favorecer el cumplimiento de los requisitos de sus sistemas de calidad.

Adicionalmente, se realizó la difusión y distribución del material de referencia certificado (MRC) DMR 188a, el cual, junto con el DMR 201a y el DMR 203a, desarrollados recientemente, solventan la necesidad de referencias nacionales de alta calidad para los análisis de arcilla como materia prima en la industria nacional.

2. LINEAMIENTOS DE LA PRUEBA

Todas las etapas, desde el diseño, desarrollo y resultados de la prueba fueron realizadas de acuerdo a las recomendaciones de la norma internacional ISO/IEC Guide 43-1-1997. [2]

Asimismo, se contó con las recomendaciones dadas en las siguientes normas ASTM:

- ASTM E 691-99. [3]
- ASTM E 1301-95. [4]

3. CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS

- La muestra distribuida es un MRC denominado **DMR 188a “Arcilla verde”** que fue preparado y certificado en el CENAM en la División de Materiales Cerámicos y proviene de un yacimiento del norte del país. La homogeneidad del lote fue determinada de manera física y química.
- Los valores tomados como referencia para la prueba, son los valores certificados del DMR 188a para los analitos correspondientes.
- Todos los participantes midieron con espectrometría de fluorescencia de rayos X y prepararon sus muestras por vitrificaron en tetraborato de litio. Los equipos que utilizaron son de diversas marcas pero su instrumentación es similar. En los formatos del protocolo se solicitaron las especificaciones y condiciones de medición para cada analito.
- Los materiales de referencia (MR) que utilizaron provienen de diversas fuentes y algunos de ellos no presentan evidencia de trazabilidad.
- Se solicitó a los participantes, analizar sus muestras de manera **ordinaria**, sin poner más cuidado que el que se tiene para las muestras que regularmente se analizan en sus laboratorios. Para el reporte de sus resultados, se proporcionó un protocolo único para todos los participantes, de manera que se trabajó dentro de un esquema **armónico**.
- Se aseguró una participación **confidencial**, ya que cada participante reconoce su propio código y no se revelaron detalles técnicos que pudieran inducir a su identificación.
- Los resultados están plasmados en **gráficas de fácil interpretación** en donde es sencillo realizar la comparación de resultados.
- Para la expresión de los resultados, se pidió a los participantes, utilizar las unidades del Sistema Internacional, esto es, utilizar “mg/g” en lugar de “%w/w o % en peso” que no pertenecen al SI.
- Cada participante puede, con la ayuda de las tablas y resultados graficados, obtener sus propias conclusiones en cuanto a su **desempeño** y puede investigar las causas propias que modifican sus resultados.

4. RESULTADOS

4.1 Presentación de resultados

Una vez recibidos los resultados, se calculó el promedio, la desviación estándar de la media para los dos días de medición, el sesgo con respecto al valor de referencia y el coeficiente de variación para cada participante.

No se aplicó ningún criterio de exclusión de valores extremos ya que se pretende mostrar el estado actual de las mediciones de los participantes.

La estimación de la desviación estándar de la repetibilidad y reproducibilidad para los resultados se basó en la norma internacional **ISO 5725-2: 1994**. [5]

Se elaboraron gráficas con los resultados para cada elemento y finalmente, como propuesta para evaluar el desempeño de los participantes, se presentan las tablas y gráficas del error cuadrático medio relativo, tomando como referencia, los valores del CENAM.

4.2 Gráficas de resultados

Se presenta una gráfica para cada analito construidas con los siguientes datos:

- El valor de referencia;
- Incertidumbre del valor de referencia ($\pm U$)
- Límites estimados de acuerdo a la complejidad del análisis como ± 2 ó $3U$
- Los resultados obtenidos por cada laboratorio con su respectiva desviación estándar de la media. (estimación tipo A de su incertidumbre)

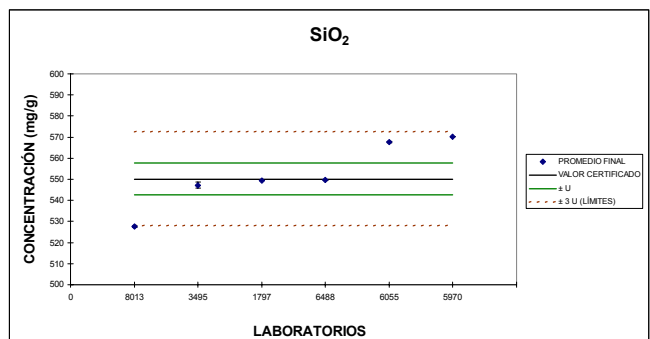


Fig. 1 Resultados para SiO₂.

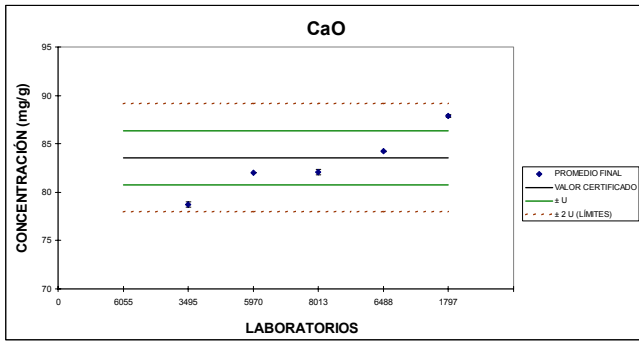


Fig. 2 Resultados para CaO.

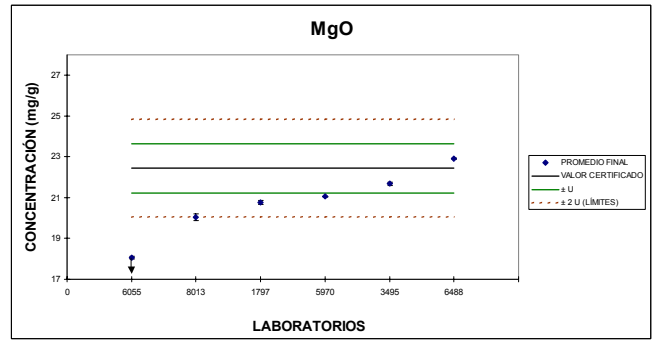


Fig. 6 Resultados para MgO.

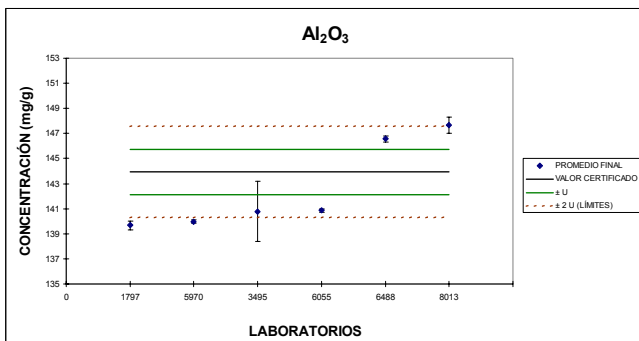


Fig. 3 Resultados para Al₂O₃.

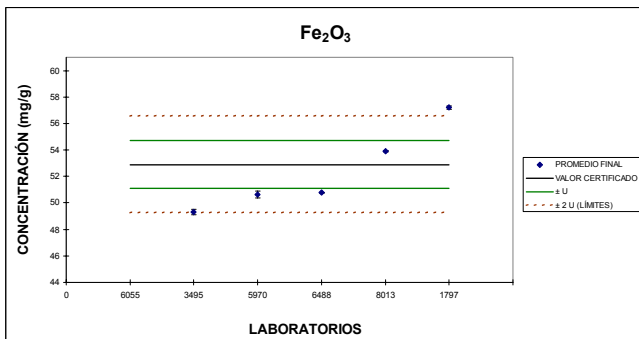


Fig. 4 Resultados para Fe₂O₃.

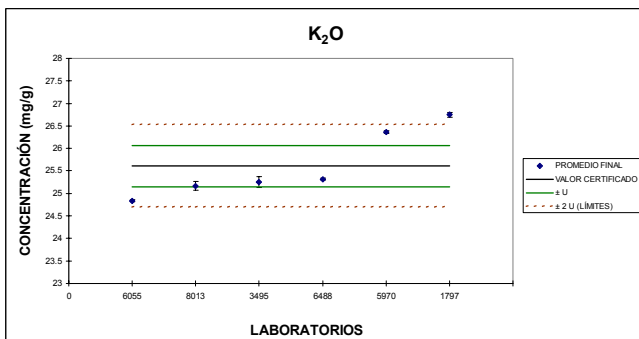


Fig. 5 Resultados para K₂O.

4.3 Evaluación de desempeño

Se utilizó el criterio del error cuadrático medio relativo (ECM_{rel}) que considera la variabilidad conjunta debida tanto a la repetibilidad ($s = \text{Desv. estándar}$) como a la exactitud ($sesgo$) y es una estimación de la incertidumbre.

$$ECM_{rel} = \sqrt{\left[\frac{sesgo}{u}\right]^2 + \left[\frac{s}{u}\right]^2}$$

Ésta es solamente una propuesta de evaluación ya que cada laboratorio tiene requisitos particulares de calidad y en este ejercicio no se realizó ningún consenso para establecer criterios de aceptación o rechazo de resultados.

Para la construcción de tablas y gráficas de ECM_{rel} se utilizaron los valores de desviación estándar y sesgo, divididos por la incertidumbre del valor de referencia, u , esto facilita la comparación entre participantes y permite realizar la comparación del desempeño para cada analito, contra los valores de referencia (CENAM).

En las tablas, los participantes se ordenaron con respecto a sus valores del ECM relativo de menor a mayor, considerando que el desempeño es mejor para valores menores de ECM_{rel} .

Cuando el valor del ECM_{rel} obtenido por el laboratorio, es igual o menor que la unidad, puede considerarse que se trata de un laboratorio con buena aptitud técnica.

En las gráficas cada participante podrá determinar la calidad de sus resultados localizando su posición por medio de su número de código, los mejores resultados son los más cercanos al origen.

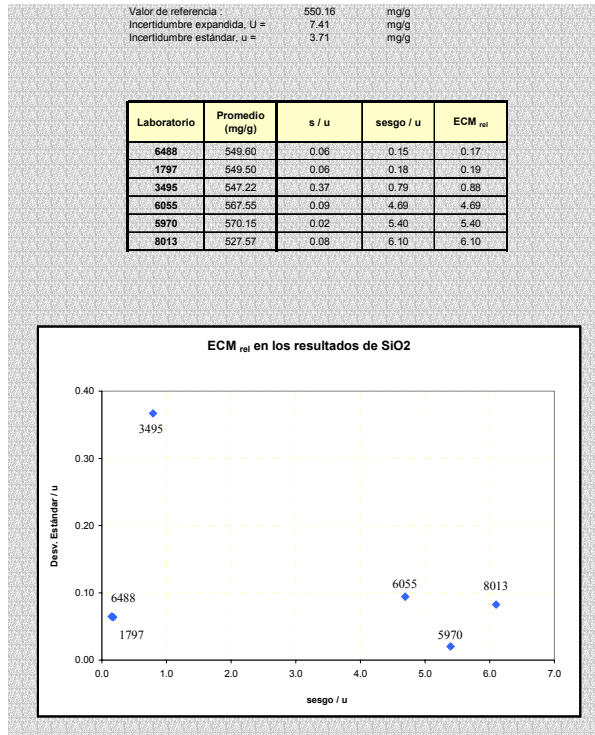


Fig. 7 Evaluación de desempeño para SiO₂.

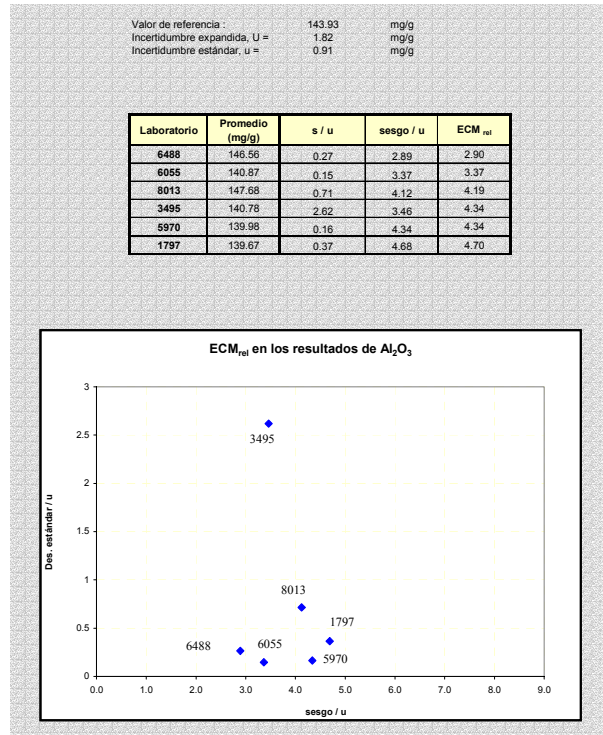


Fig. 9 Evaluación de desempeño para Al₂O₃.

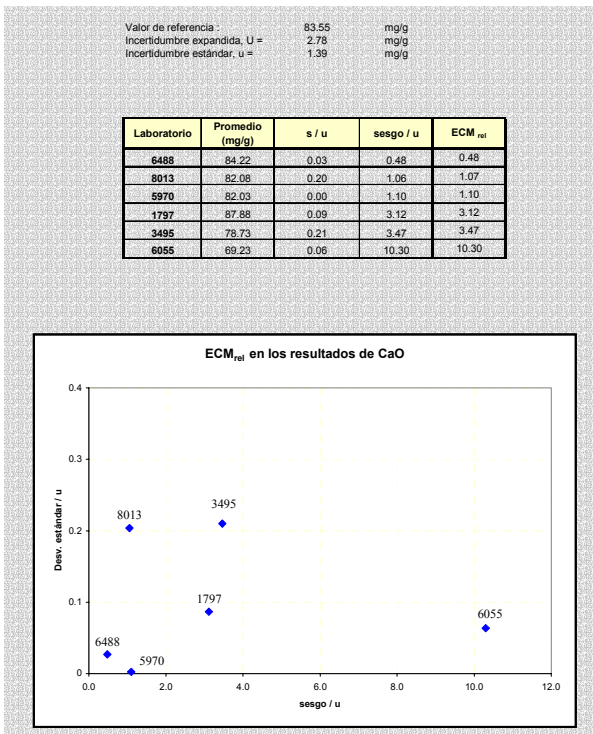


Fig. 8 Evaluación de desempeño para CaO.

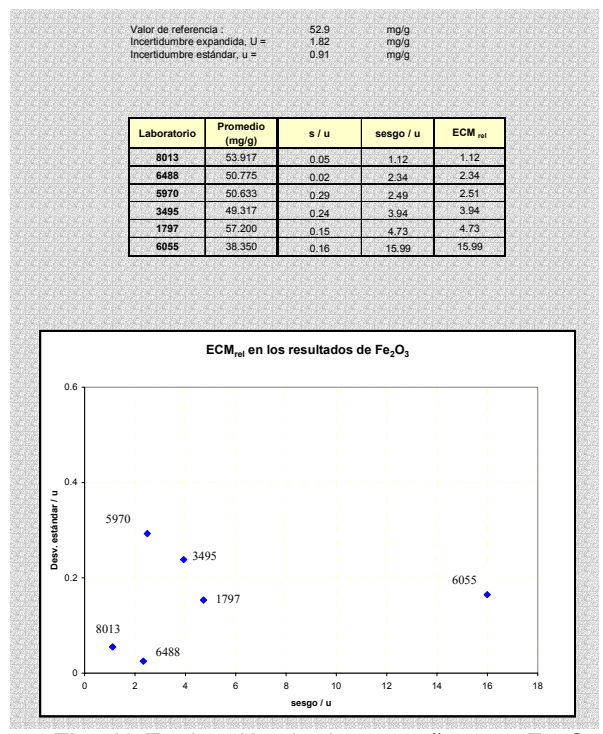


Fig. 10 Evaluación de desempeño para Fe₂O₃

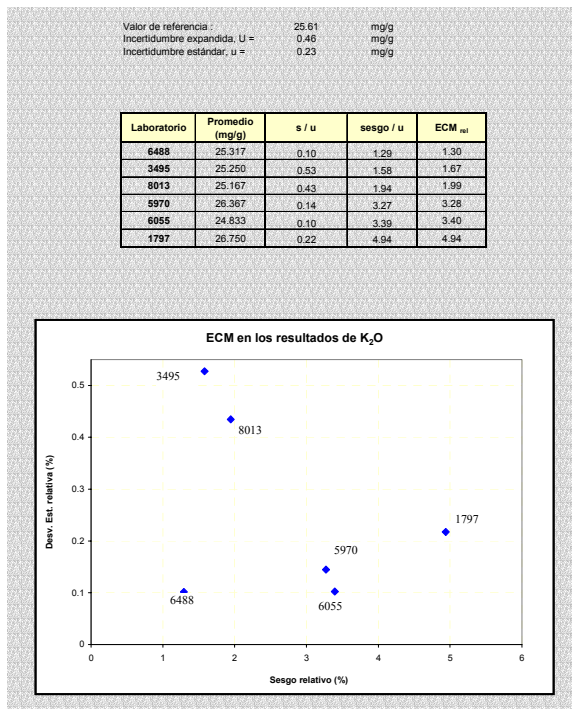


Fig. 11 Evaluación de desempeño para K₂O

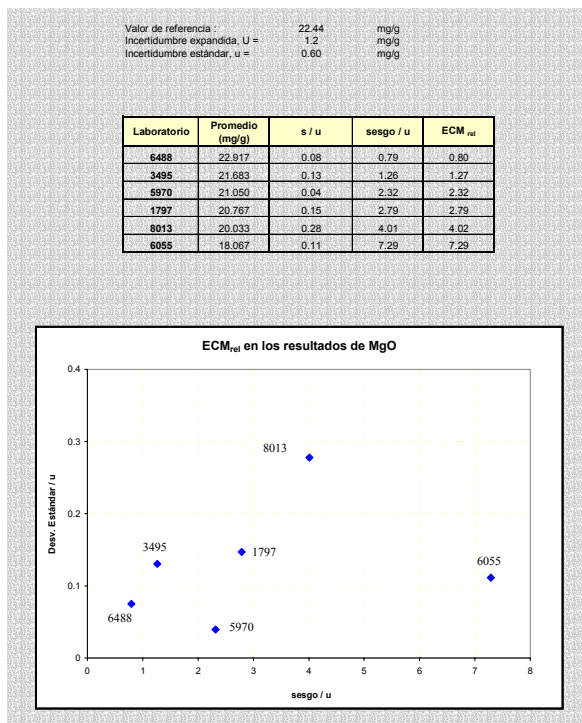


Fig. 12 Evaluación de desempeño para MgO

5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

- Es deseable mayor número de participantes con el fin de conocer el estado de las mediciones hechas por esta técnica analítica en nuestro país.
- Resulta un hecho notable que algunos de los laboratorios que obtuvieron los resultados extremos, no hayan reportado el uso de MR de control o que los MR calibrantes sean insuficientes o inadecuados por no contar con certificado, declaración de incertidumbre o no incluir el valor de la muestra problema. Esto aunado a que no utilizan rutinas de corrección para efectos de matriz.
- Por el contrario, los laboratorios con mejor desempeño mencionan en su protocolo el uso de MR con trazabilidad establecida, MR de control, una buena cantidad de MR calibrantes, rutinas de corrección por efectos de matriz y en general, mejor conocimiento de los parámetros instrumentales de sus equipos.
- Al analizar los datos de los MR calibrantes utilizados, se observa cierta carencia de MR adecuados para el análisis de arcillas.

6. CONCLUSIONES

- El desempeño analítico de cada laboratorio puede evaluarse de manera real al comparar sus valores con los mejores resultados de otros laboratorios, asegurando siempre la confidencialidad de los participantes.
- Las oportunidades de mejora para los participantes pueden concluirse a partir del análisis de sus resultados en las pruebas estadísticas realizadas de acuerdo a los siguientes aspectos:
- En las evaluaciones de repetibilidad y reproducibilidad los valores más pequeños, indican un menor error aleatorio (mejor desempeño del equipo durante y entre días, alta eficiencia en la preparación de muestras, etc.) sin embargo, este parámetro por sí solo no garantiza la exactitud de los resultados.

- El desempeño global de un laboratorio lo constituyen los buenos resultados en reproducibilidad, repetibilidad y exactitud. Por esta razón, se utilizó el criterio del *Error Cuadrático Medio relativo*, en el cual se evalúa la desviación estándar de la media (error aleatorio), el sesgo (error sistemático) y se compara contra los valores de referencia.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos el apoyo del Dr. Yoshito Mitani, director del área de Metrología de Materiales, así como al personal de la Coordinación MRTC por todo el apoyo administrativo.

REFERENCIAS

- [1] Norma mexicana NMX-EC-17025-IMNC "Requisitos generales para la competencia de laboratorios de calibración y pruebas". Sección No. 5.9 "Aseguramiento de la calidad de los resultados de calibración y prueba".
- [2] Norma internacional ISO/IEC Guide 43-1-1997. "Proficiency testing by interlaboratory comparisons. Part 1: Development and operation of proficiency testing schemes".
- [3] ASTM E 691-99. "Standard Practice for Conducting an Interlaboratory Study to Determine the Precision of a Test Method".
- [4] ASTM E 1301-95. "Proficiency Testing Programs by Interlaboratory Comparisons".
- [5] Norma internacional ISO 5725-2: 1994, "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".