

VALIDACIÓN DE UN PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACIÓN DE BORO, MANGANESO, MOLIBDENO Y VANADIO MEDIANTE ICP- OES EN AGUAS DE ZONAS MINERAS A RESTITUIR

Roberto E. Servant¹, Alba Zaretzky² y Silvia S. Farías¹

¹Gerencia de Química. Centro Atómico Constituyentes.

²Dosimetría de Radiaciones Ionizantes. Centro Atómico Ezeiza.
Comisión Nacional de Energía Atómica.

Av. del Libertador 8250. (1429) Buenos Aires, Argentina.

Tel./Fax: (54-11) 6772 7880, farías@cnea.gov.ar

Resumen: Este estudio describe la validación de un método de ensayo, ya optimizado, que se utiliza para la evaluación de boro, manganeso, molibdeno y vanadio mediante ICP-OES, en aguas de zonas mineras a restituir con el objeto de conocer los niveles base de estos elementos a la hora de iniciar, durante y después de la aplicación de un proceso de remediación. El trabajo se llevó a cabo en el Laboratorio de Plasma Inductivo de la Gerencia de Química de la Comisión Nacional de Energía Atómica de Argentina. Atento a la importancia de obtener valores certeros y trazables, y al hecho de que las aguas podrían tener características propias, se elaboró un procedimiento de validación completo que contemplara el uso de materiales de referencia certificados, materiales de referencia certificados de matriz, la participación en ensayos de aptitud, control de equipos e instalaciones, educación y competencia técnica del personal responsable, además de los parámetros típicos de una validación.

Los resultados de la validación, su análisis y la influencia de los parámetros de mérito en la incertidumbre de medición han sido incluidos en este trabajo.

1. INTRODUCCIÓN

El Grupo de Química Analítica de la Comisión Nacional de Energía Atómica de Argentina (CNEA), ha sido históricamente el responsable mayor de las determinaciones químicas involucradas en el desarrollo de la industria nuclear Argentina, del control de sus productos y de la realización de estudios relacionados con diversos proyectos que ha encarado la Institución. Asimismo, se le ha convocado para la realización de determinaciones relacionadas con actividades de remediación a llevar a cabo en el marco de proyectos internacionales.

El grupo está en vías de implementación de un sistema de la calidad bajo la norma IRAM 301:2005 (equivalente a la norma ISO/ IEC 17025:2005) [1] para parte de sus servicios. El sistema de la calidad se aplica a todas las actividades vinculadas con los servicios que se brindan a grupos de la Institución y a terceros.

2. VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE DETERMINACIÓN DE BORO, MANGANESO, MOLIBDENO Y VANADIO MEDIANTE ICP- OES

2.1 Método de trabajo. Reseña sobre la optimización del método de ensayo

El método de ensayo sólo requiere un pretratamiento de la muestra que incluye filtrado a través de un filtro Millipore® de 0.45 μm y el acondicionamiento con HNO_3 en una fracción de volumen del 0.2 %.

Las determinaciones se realizaron en un espectrómetro de emisión atómica de plasma inductivo de argón Perkin Elmer 5100 DV, axial, con detector de estado sólido, nebulizador de flujo cruzado asociado a cámara de expansión Tipo Scott y automuestreador Tipo AS.

Los parámetros instrumentales fueron optimizados contemplando aquellas variables críticas que influyen en la señal analítica, entre ellas, el modo de observación, que puede ser axial u horizontal, eligiéndose la modalidad axial para los elementos traza y la horizontal para los micro componentes; los caudales de los gases de mantenimiento de la descarga, auxiliar y de nebulización, de cuya variación depende la relación señal/ fondo utilizada para cuantificar a los analitos; la potencia incidente, los tiempos de lectura y las líneas espectrales. Las condiciones instrumentales relevantes utilizadas se detallan en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones instrumentales

Modo de observación	Axial	
Resolución espectral (nm)	0.006(a ~ 200nm)	
Potencia (W)	1300	
Caudal Ar descarga (l min ⁻¹)	15.0	
Caudal Ar auxiliar (l min ⁻¹)	0.2	
Caudal Ar nebulización (l min ⁻¹)	0.8	
Tiempo de lectura (s)	1- 5	
Número de replicados	5	
Número de repeticiones de cada lectura	5	
Caudal de muestra (ml min ⁻¹)	1.5	
Tiempo de enjuague (s)	15	
Equilibrado de la descarga (s)	15	
Línea espectral (nm)	B I	249.772
	Mn II	257.610
	Mo II	202.031
	V II	290.880

2.2 Validación

La validación incluyó la determinación de los siguientes parámetros:

- 1- Selectividad
- 2- Linealidad
- 3- Precisión (repetibilidad de cada analista y precisión intermedia)
- 4- Veracidad (expresada como sesgo)
- 5- Límites de detección y límites de cuantificación
- 6- Incertidumbre de los resultados (evaluada según [2]).

2.2.1 Selectividad- estudio de interferencias espectrales

Las interferencias espectrales de la matriz fueron analizadas mediante el agregado de los distintos interferentes a disoluciones sintéticas que contenían los analitos de interés en diferentes concentraciones. Se observó que si bien la línea de B podía llegar a presentar ligeras interferencias de Fe, V, Mn y Mo; la de Mn de Cr, Co y U; la de Mo de Cr y Cd y la de V de Cd, U y Fe, la resolución espectral del espectrómetro estimada en unos 6 picómetros para longitudes de ondas próximas a los 200 nm, permitía discriminar la mayoría de las interferencias descritas. Tenemos que considerar también que los metales interferentes tales como Sn, Ru, Zr, Os, Hf no están presentes en el tipo de aguas analizadas. Asimismo, esas y las otras posibles interferencias (Fe, Cd, Hg, V, Co, Cr) dejan de tener importancia debido a las

intensidades que ostentan las líneas de los analitos, como puede verse en la Tabla 2.

Tabla 2. Posibles interferencias espectrales

Línea analítica (nm)	Intensidad (W)	Interferencia (nm)	Intensidad (W)
B 249.772	2200	Fe 249.772	----
		Sn 249.772	----
		Hg 249.777	----
		V 249.766	8
		Ca 249.766	6
Mn 257.610	18000	Ru 257.609	----
		Zr 257.610	----
		Co 257.610	----
Mo 202.031	155	Os 202.026	----
		Cr 202.031	----
		Cd 202.033	----
V 290.880	3800	Cd 290.874	----
		Hf 290.884	3
		Fe 290.886	----

Sólo en el caso que las interferencias estuviesen presentes en concentraciones, en promedio, 50 veces mayores que los analitos a determinar constituirían un problema en la medición de los elementos de interés de este trabajo. Concentraciones de esa índole no son comunes en aguas de pozo o aguas superficiales como las evaluadas en este trabajo.

2.2.2 Linealidad

La calibración del método para los elementos descritos se realizó utilizando materiales de referencia certificados con trazabilidad a NIST (Tabla 3), en ámbitos dinámicos acotados como para asegurar la linealidad.

Tabla 3. Materiales de referencia utilizados para estandarización

Elemento	Concentración de masa (µg ml ⁻¹)	Marca-Lote	Trazabilidad
B (III)	1.000 ± 0.002	CHEM-LAB 17.0490602.10	NIST- SRM 3107
Mn (II)	1.000 ± 0.002	CHEM-LAB 16.1472011.30	NIST- SRM 3132
Mo (VI)	1.002 ± 0.002	CHEM-LAB 15.0430310.10	NIST- SRM 3134
V (III)	999.0 ± 0.002	CHEM-LAB 16.3463107.10	NIST- SRM 3165

A partir de estos estándares se prepararon disoluciones madres de 1 y 10 µg ml⁻¹, y con éstas

se prepararon a su vez las disoluciones estándares correspondientes a la "curva de calibrado", considerando en la preparación las concentraciones de HNO_3 de las disoluciones stock de forma que todos ellos tuvieran idéntica matriz ácida.

Todas las operaciones fueron realizadas utilizando material volumétrico verificado en el laboratorio (tolerancia del fabricante), siguiendo procedimientos operativos basados en normativas internacionales [3], [4]. La preparación de las disoluciones madre y de los estándares de calibrado se describe en las tablas 4A, 4B y 4C.

Tabla 4A. Preparación de la disolución madre A:
 $10 \mu\text{g ml}^{-1}$

Analito	Concentración de masa MRC ($\mu\text{g ml}^{-1}$)	Volumen MRC (ml)	Volumen final (ml)	Concentración final analito ($\mu\text{g ml}^{-1}$)
B	1000	0.500	50.0	10.0
Mn	1000	0.500	50.0	10.0
Mo	1002	0.500	50.0	10.0
V	999.0	0.500	50.0	10.0

Tabla 4B. Preparación de la disolución madre B:
 $1 \mu\text{g ml}^{-1}$

Analitos	Concentración de masa ($\mu\text{g ml}^{-1}$)	Volumen final (ml)	Concentración final analito ($\mu\text{g ml}^{-1}$)
B, Mn, Mo, V	10.0	10.0	1.00
		10.0	1.00
		10.0	1.00
		10.0	1.00

Tabla 4C. Preparación de disoluciones estándares de calibrado

Concentración de masa Estándar ($\mu\text{g ml}^{-1}$)	Volumen Madre A (ml)	Volumen Madre B (ml)	Volumen HNO_3 (ml)	Volumen final (ml)
Blanco	---	---	0.280	10.0
0.010	---	0.100	0.280	10.0
0.025	---	0.250	0.280	10.0
0.050	---	0.500	0.280	10.0
0.100	---	1.000	0.280	10.0
0.250	0.250	---	0.231	10.0

0.500	0.500	---	0.182	10.0
0.750	0.750	---	0.130	10.0
1.000	1.000	---	0.100	10.0

Las "curvas de calibrado" se obtuvieron a partir de los ocho estándares mencionados y un blanco de reactivos que fueron analizados por quintuplicado por cada analista, obteniéndose de esta forma cinco juegos de curvas de calibrado, con 5 puntos de cada estándar cada una. Se compararon los desempeños de los analistas y la linealidad de las funciones respuesta resultantes se evaluaron mediante estudio de residuales, coeficientes de determinación, tests t y tests F, para cada uno de los analitos involucrados en este estudio.

2.2.3 Precisión: Repetibilidad y precisión intermedia

Se evaluó la precisión del método, expresada como repetibilidad empleando disoluciones sintéticas de los analitos a los diferentes niveles presentes en la "función respuesta". Cada analista (A, B, C, D) realizó diez mediciones independientes de cada uno de los patrones de curva de calibrado y se comprobó su alineación con la ecuación de Horwitz [5].

A partir de los resultados obtenidos por todos los analistas se evaluó la precisión intermedia del laboratorio, habiendo realizado previamente un análisis de varianza (ANOVA), con el objeto de comprobar la comparabilidad de sus resultados.

2.2.4 Veracidad: sesgo de las determinaciones

La veracidad del método, expresada como sesgo relativo %, $s\% = [(V_v - V_o) * 100] / V_v$; donde V_v es el valor verdadero; y V_o es el valor obtenido), fue comprobada mediante el empleo del material de referencia certificado de matriz, NIST SRM 1643e "Trace elements in water". En este caso cada analista (A, B, C, D) realizó cinco mediciones independientes del material mencionado durante un tiempo equivalente a una jornada laboral. Para verificar la consistencia de los resultados obtenidos por los analistas también se llevó a cabo un análisis de varianza (ANOVA).

2.2.5 Límites de detección y cuantificación

Para la evaluación de los límites de detección se emplearon diez disoluciones independientes de blancos adicionados con concentraciones de los analitos de interés, cercanas al valor del límite de

cuantificación; en este caso se utilizó un blanco adicionado, tal que su concentración final resultó ser equivalente a $0.010 \mu\text{g ml}^{-1}$, de cada analito estudiado. Los límites de detección se expresaron como tres veces el desvío estándar de la relación señal/ruido a la longitud de onda analítica de cada elemento estudiado.

Para todos los parámetros evaluados, las determinaciones instrumentales implicaron cinco repeticiones de cada lectura, como se indicó en la Tabla 1.

2.2.6 Evaluación de la incertidumbre de los resultados

Primariamente se realizó una evaluación de las fuentes de incertidumbre mediante el empleo de un diagrama de causa-efecto, que se describe en la Figura 1.

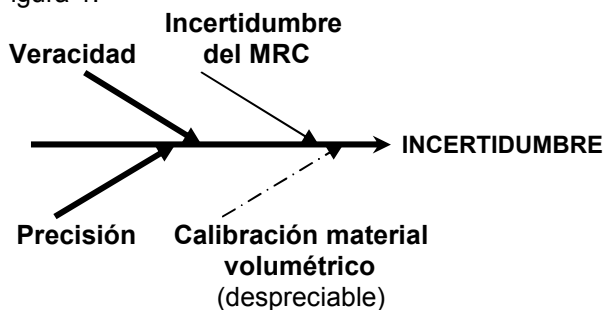


Figura 1. Diagrama de Ishikawa correspondiente a la determinación de metales por ICP-OES.

La incertidumbre de los resultados se evaluó según los lineamientos de la Guía Nordtest [2], realizando un análisis global de las dos principales fuentes de incertidumbre, la precisión intermedia y la veracidad. Con los valores obtenidos se calculó la incertidumbre estándar y la incertidumbre expandida se calculó a partir de multiplicar el valor obtenido para la incertidumbre estándar por un factor de cobertura, *k*, característico del nivel de confianza determinado por el usuario (generalmente se adopta un valor de *k*=2).

3. RESULTADOS

Los resultados asociados al apartado **2.2 Validación**, se presentan a continuación e incluyen:

3.1 Selectividad- estudio de interferencias espectrales

Como se explicó en el punto 2.2.1, las líneas espectrales seleccionadas, se encuentran prácticamente libres de interferencias de la matriz e

interferencias interelementos. En las Figuras 2 y 3 pueden visualizarse pantallas correspondientes a la determinación de B y Mo en muestras de aguas de las zonas mineras estudiadas en las que la determinación de esos elementos puede llevarse a cabo sin los inconvenientes asociados al efecto matriz. Como puede observarse en la Figura 2, para el caso del B, la matriz no interfiere sus líneas analíticas, pero incrementa la línea de base, lo que puede solucionarse preparando los patrones sobre matriz que no contiene al analito. En el caso del Mo, la matriz no influye en lo absoluto en la determinación en esa zona espectral.

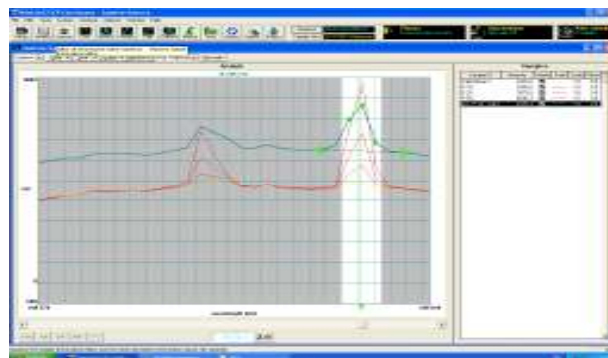


Figura 2. Espectros de B para patrones acuosos ($0.010, 0.025$ y 0.050 mg l^{-1} , líneas rojas) y para una muestra de agua que presenta efecto de matriz (línea verde).

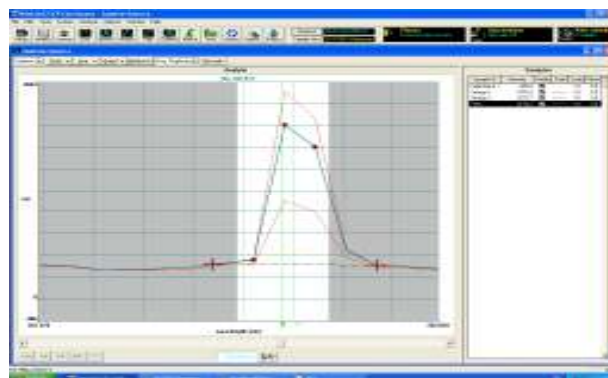


Figura 3. Espectros de Mo para patrones acuosos (0.010 y 0.025 mg l^{-1} , líneas rojas) y para una muestra de agua que no presenta efecto de matriz (línea verde).

3.2 Linealidad

El ámbito de trabajo se seleccionó tomando en cuenta valores históricos provenientes de monitoreos de las concentraciones de esos elementos en las aguas de las zonas ahora objeto de estudio. La posibilidad de obtener valores anómalos plantearía la opción de realizar diluciones

apropiadas, lo que además redundaría en la disminución del efecto matriz. Se seleccionó un ámbito que se inicia en 0.010 $\mu\text{g ml}^{-1}$ para Mn, Mo y V y 0.025 $\mu\text{g ml}^{-1}$ para el B y llega hasta 1.000 $\mu\text{g ml}^{-1}$ para los cuatro elementos. En las figuras 4 a 7, pueden visualizarse “funciones respuesta” de B, Mn, Mo y V obtenidas por uno de los analistas (u.a.= unidades arbitrarias).

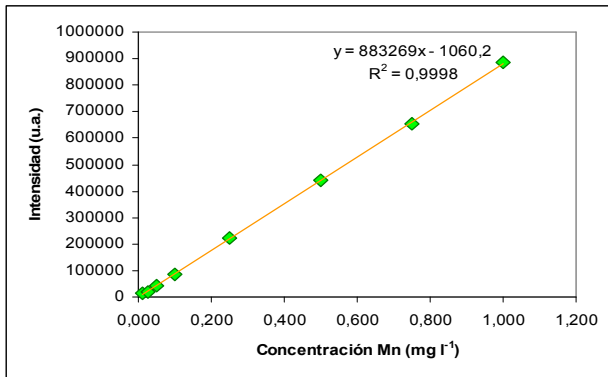


Figura 4. Función respuesta para el manganeso.

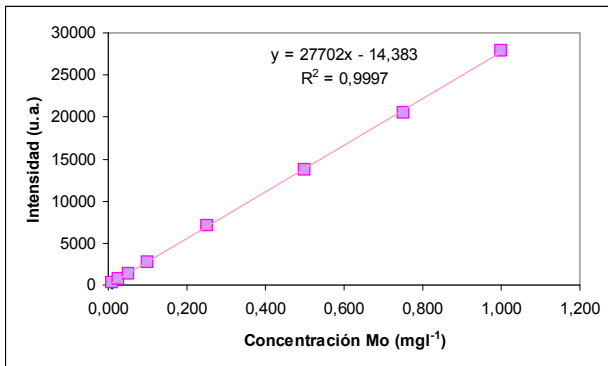


Figura 5. Función respuesta para el molibdeno.

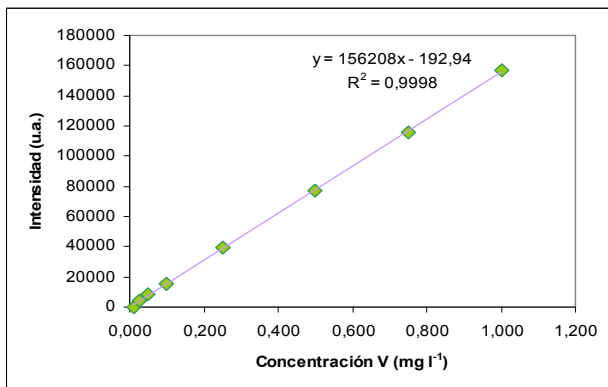


Figura 6. Función respuesta para el vanadio.

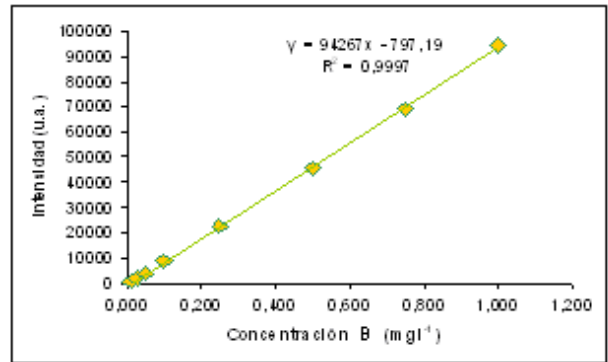


Figura 7. Función respuesta para el boro.

Para evaluar la linealidad, primeramente se realizó una inspección visual de los valores obtenidos. Como aparentemente se trataba de regresiones lineales se procedió a trazar la función respuesta (“curva de calibrado”) que se ajustó por el método de mínimos cuadrados. El criterio de aceptación para el coeficiente de determinación se estableció en: $R^2 \geq 0.995$, lo cual implica que el modelo es explicativo en al menos un 99.5 %. El valor obtenido para estos coeficientes para los cuatro metales estudiados resultó siempre mayor que el valor impuesto. Se realizó también el correspondiente análisis de residuales. En la figura 8 puede verse el gráfico de residuales para el caso del Mn, en el que se observa a primera vista una distribución aleatoria de los residuos.

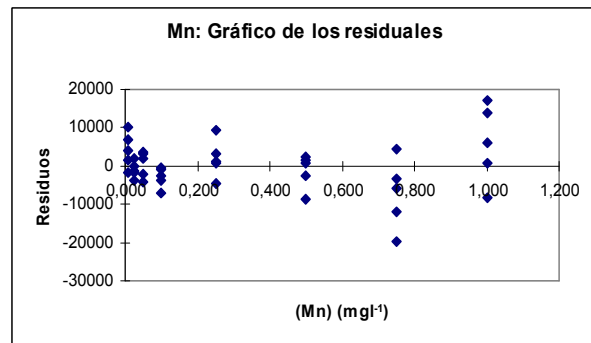


Figura 8. Distribución de residuos para función respuesta de manganeso.

Adicionalmente, se realizan dos tests para asegurar la validez del ajuste.

El primero es un test *t* para contrastar la hipótesis de que la pendiente de la recta de ajuste es significativamente diferente de cero. Esto se ve en la primera tabla ya que el valor de probabilidad para la pendiente (B) es <0.0001. Esto significa que la probabilidad de rechazar la hipótesis de no diferencia de la pendiente con cero y equivocarse es extremadamente pequeña, por lo que se rechaza la hipótesis de no diferencia y se acepta que la

pendiente es significativamente diferente de cero. El nivel de significación es menor a 0.0001.

En la segunda tabla se realiza un análisis de la varianza (ANOVA). Esto se efectúa para corroborar si el modelo es significativo o no. Se comparan las variaciones de la variable dependiente e independiente. Nuevamente, el hecho que la probabilidad de rechazar la hipótesis de no diferencia sea tan baja (<0.0001) hace que se pueda aceptar la diferencia significativa evaluada y el modelo es suficientemente explicativo. Se plantea a continuación, el estudio realizado para el caso del B y del V en la Figura 9, esquema de la salida del Programa ORIGIN, usado en esta evaluación estadística.

BORO: Linear Regression for Data1_B:
Y = A + B * X

Parameter	Value	Error	t-Value	Prob> t
A	-910.6433	386.6894	-2.355	0.0652
B	94425.6835	744.5535	126.8219	<0.0001

R	R-Square(COD)	Adj. R-Square	Root-MSE(SD)	N
0.9998	0.9997	0.999	692.832	7

LA PENDIENTE ES SIGNIFICATIVAMENTE DISTINTA DE CERO.

ANOVA Table:

Item	Degrees of Freedom	Sum of Squares	Mean Square	F Statistic
Model	1	7.72048E9	7.72048E9	16083.7938
Error	5	2.40008E6	480016.2451	
Total	6	7.72288E9		

Prob>F
<0.0001

EL MODELO ES SIGNIFICATIVAMENTE EXPLICATIVO.

VANADIO: Linear Regression for Data3_B:
Y = A + B * X

Parameter	Value	Error	t-Value	Prob> t
A	-192.9467	484.364	-0.3984	0.7042
B	156208.4918	996.9881	156.6804	<0.0001

R	R-Square(COD)	Adj. R-Square	Root-MSE(SD)	N
0.9999	0.9998	0.9997	990.5225	8

LA PENDIENTE ES SIGNIFICATIVAMENTE DISTINTA DE CERO.

ANOVA Table:

Item	Degrees of Freedom	Sum of Squares	Mean Square	F Statistic
Model	1	2.40856E10	2.40856E10	24548.7487
Error	6	5.88681E6	981134.834	
Total	7	2.40915E10		

Prob>F
<0.0001

EL MODELO ES SIGNIFICATIVAMENTE EXPLICATIVO.

Figura 9. Esquema de la salida del Programa ORIGIN, con los tests realizados para asegurar la validez del ajuste.

Finalmente, se concluyó que el ámbito seleccionado que se inicia en 0.010 µg ml⁻¹ para Mn, Mo y V y 0.025 µg ml⁻¹ para el B y llega hasta 1.000 µg ml⁻¹ para los cuatro elementos era el adecuado para la obtención de respuesta lineal.

3.3 Precisión

3.3.1 Repetibilidad

Para el caso de un material de referencia que contenía los analitos a un nivel de 0.100 µg ml⁻¹ la repetibilidad expresada como desviación estándar relativa porcentual (DSR % o CV), varió en el intervalo de 1 % a 3 % para el B; 1.2 % a 2.8 % para el Mn; 1.6 % a 3,6 % para el V y 1.2 % a 2.5 % para el Mo, considerando individualmente a los analistas (A, B, C, D) que participaron en la validación. En la Figura 10 puede observarse como el DSR % sigue la función de Horwitz [5] y que disminuye al incrementar la concentración de Mn.

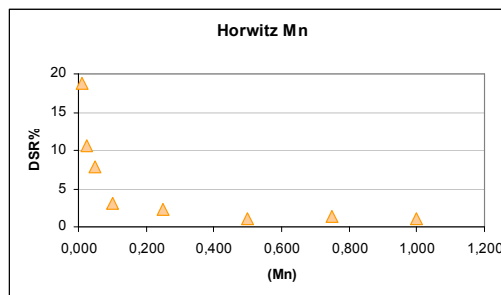


Figura 10. Función de Horwitz para el caso de Mn

3.3.2 Precisión intermedia

Con los valores de repetibilidad obtenidos para cada analista se planteó el cálculo de la precisión intermedia realizando un ANOVA a través del Programa estadístico NCSS 6.0, que dio como resultado la existencia de diferencias significativas entre analistas.

El aporte a la incertidumbre debida a la precisión intermedia se esquematizó en la Tabla 5.

Tabla 5. Incertidumbre aportada por la precisión intermedia para los elementos estudiados

Analito	Precisión intermedia %
Boro	7.6
Manganeso	11.8
Molibdeno	8.2

Analito	Valor obtenido en concentración de masa ($\mu\text{g ml}^{-1}$)	Sesgo %
Boro	0.141	- 10.9
Manganeso	0.032	- 16.9
Molibdeno	0.115	- 5.5
Vanadio	0.038	- 0.9
Vanadio	6.8	

3.4 Veracidad

Para la evaluación de la veracidad, expresada como sesgo se empleó un material de referencia certificado de matriz denominado NIST SRM 1643e "Trace Elements in water". En la Tabla 6 pueden observarse los parámetros relevantes de este material.

Tabla 6. Valores certificados para NIST SRM 1643e "Trace Elements in water".

Elemento	Concentración de masa ($\mu\text{g ml}^{-1}$)	Incertidumbre Expandida ($\mu\text{g ml}^{-1}$)	k
B	0.1579	0.0039	2.4
Mn	0.03897	0.00045	2
Mo	0.1214	0.0013	2
V	0.03786	0.0059	2.1

Los resultados obtenidos por cada analista para los elementos B, Mn, Mo y V se introdujeron en el Programa NCSS 6.0 mediante el cual se realizó un ANOVA, que arrojó como resultado que no existían diferencias significativas entre operadores (Figura 11) motivo por el que se tomaron todos los valores juntos como si provinieran del mismo analista, para el cálculo de incertidumbre.

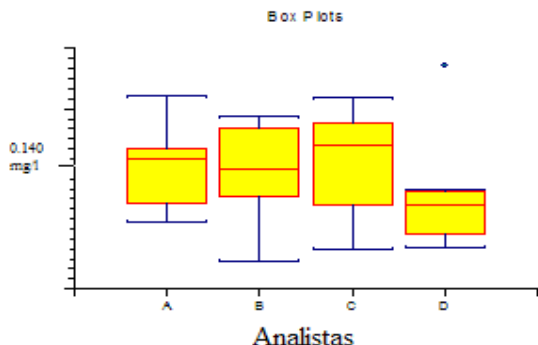


Figura 11. Diagrama de cajas para el caso del boro.

Los resultados se contrastaron también con los valores certificados para el cálculo del sesgo porcentual para cada analito, como puede verse en la Tabla 7.

Tabla 7. Sesgos porcentuales relativos obtenidos.

3.5 Límites de detección y cuantificación

Debido al amplio ámbito de concentraciones que podrían llegar a presentarse en las aguas a estudiar en los procesos de monitoreos previos a las actividades de restitución, durante su desarrollo y posteriores a su finalización, es mandatorio el análisis elemental a nivel de trazas, lo que implica la evaluación de sus límites de detección y de cuantificación. Los límites de detección se calcularon como 3 veces la desviación estándar de la señal del fondo para una concentración de analito equivalente a unas 2.5 a 5 veces el límite de detección informado por el fabricante del equipo. El límite de cuantificación se considera 10 veces la desviación estándar del fondo para las mismas concentraciones traza de analito [6].

En la Tabla 8 se especifican estos parámetros de mérito.

Tabla 8. Límites de detección y cuantificación.

Analito	Límite de Detección ($\mu\text{g ml}^{-1}$)	Límite de Cuantificación ($\mu\text{g ml}^{-1}$)
Boro	0.003	0.010
Manganeso	0.003	0.011
Molibdeno	0.003	0.011
Vanadio	0.003	0.011

3.6 Cálculo de la Incertidumbre de la medición

Toda medición realizada tiene sentido si al resultado se le asocia la incertidumbre de esa determinación. En este caso, la incertidumbre de la medición se evaluó componiendo las dos principales fuentes de incertidumbre, la veracidad (sesgo) y la precisión intermedia. La incertidumbre del sesgo tiene aportes de la incertidumbre del material de referencia y de la dispersión en las determinaciones de ese sesgo.

Para realizar el cálculo de la incertidumbre y debido a que había diferencias entre analistas en la precisión intermedia se usó una distribución rectangular sobre la máxima diferencia entre analistas dividida por $2(3)^{1/2}$.

En este cálculo se observa el caso del boro. La incertidumbre del sesgo se calcula por:

$$u(\text{sesgo}) = \sqrt{(\text{sesgo})^2 + \left(\frac{s_{\text{sesgo}}}{\sqrt{40}}\right)^2} + u^2(\text{MRC})$$

Tomando los valores porcentuales esto da:

$$u(\text{sesgo}) = \sqrt{(10.92)^2 + (1.84)^2 + (1.03)^2} = 11.12 \%$$

El aporte a la incertidumbre de la precisión ya fue descrito en el punto 3.3.2 y para el boro es de 8 % (7.6 %).

La incertidumbre total se calcula entonces mediante la fórmula:

$$u = \sqrt{u_{\text{sesgo}}^2 + u_{\text{rep}}^2} = \sqrt{11^2 + 8^2} = 13.6 \%$$

Por lo tanto la incertidumbre en la determinación de boro es de alrededor del 14 %.

Asumiendo una distribución normal y con una probabilidad de cobertura de aproximadamente el 95 %, la incertidumbre expandida es **U= 28 %**. En la Tabla 8 se indican las incertidumbres obtenidas para los analitos estudiados y los valores esperados por el laboratorio.

Tabla 9. Incertidumbres expandidas obtenidas expresadas en porcentaje.

Analito	Valor obtenido %	Valor esperado %
Boro	28	30
Manganeso	42	30
Molibdeno	25	30
Vanadio	21	30

4. CONCLUSIONES

La aplicación de los lineamientos dados por la norma IRAM 301:05 (ISO/ IEC 17025:05) en su apartado 5.4 (en especial 5.4.5) garantiza la realización de una validación completa, de un seguimiento del proceso de validación hasta su finalización al momento de la implementación con consentimiento escrito de la máxima autoridad del laboratorio. Asimismo, esta norma, perfectamente concebida, menciona las estrategias a seguir para la comprobación de que el proceso de validación se completó de manera certera y correcta. Entre ellas, se pueden mencionar: la comparación con resultados obtenidos con métodos establecidos, el uso de materiales de referencia y de referencia de matriz, las comparaciones interlaboratorios, la evaluación sistemática de los factores que influyen en el resultado y la evaluación de la incertidumbre de los resultados basada en el conocimiento científico de los principios teóricos del método y en la experiencia práctica, criterio que permite en una primera instancia y teniendo experiencia en la técnica espectroscópica utilizada, una evaluación precoz de la correcta marcha del proceso de validación.

Este proceso, que no finaliza al dar término a la validación, sino que continúa con un monitoreo constante de este método de ensayo, con las estrategias mencionadas más arriba, permite asegurar la confiabilidad, la bondad y la calidad de los resultados obtenidos y brinda, tanto a la Institución como al público en general, confianza acerca de los resultados del proceso de restitución que se pueda estar aplicando.

Con respecto a las diferencias observadas entre analistas en la precisión intermedia y los sesgos elevados para el caso del Mn, y, si bien, y en general, para los cuatro elementos, las incertidumbres obtenidas son altas, son compatibles con los valores obtenidos en análisis de trazas y ultratrazas. Se está trabajando en el análisis de causas para minimizar las incertidumbres asociadas a la determinación de Mn como primer paso y las de los cuatro analitos a valores menores aún que la de V, como meta final.

En un futuro próximo se incorporarán más elementos al procedimiento de ensayo mencionado y se realizará la validación correspondiente.

REFERENCIAS

- [1] Norma IRAM 301:2005 "Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración" (equivalente a la norma ISO/IEC 17025:2005).
- [2] Magnusson B. et al. (2004) Handbook for the calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories. Ed. 2. Nordtest. Finland. 52 pp.
- [3] ASTM E-542-01 Standard Practice for Calibration of Laboratory Volumetric Apparatus.
- [4] ASTM E 1154 – 89 (Reapproved 2003) Standard Specification for Piston or Plunger Operated Volumetric Apparatus.
- [5] Horwitz. W. (1982) Evaluation of analytical methods used for regulation of food and drugs. Anal. Chem. 54 (1) 67A- 76A.
- [6] The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. EURACHEM Guide. Editor: H. Holcombe, LGC, Teddington: 1998.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece la colaboración del Dr. Rubén Fernández, de la Bioquímica Karina Vignati, de la Señorita Yamila Morisio y del Señor Daniel Santa Cruz en la realización de los ensayos.