

EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO ANALÍTICO MEDIANTE UNA PRUEBA DE APTITUD UTILIZANDO UN MATERIAL DE REFERENCIA CERTIFICADO DE AGUA SINTÉTICA

Francisco Segoviano R, Yoshito Mitani N, J. Velina Lara M.
 Centro Nacional de Metrología.
 km 4.5 Carretera a los Cués Municipio del Marqués, Querétaro, México.
 C.P. 76241: Tel: +52 (442) 211 0500 ; fsegovia@cenam.mx

Resumen:

En base a los resultados de la medición de Al, As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn en agua sintética por diferentes técnicas analíticas presentados por los laboratorios participantes en un estudio de colaboración, coordinado por CENAM dentro del proyecto apoyado por la Organización de los Estados Americanos (OEA), se realiza una evaluación del desempeño de los laboratorios participantes en la región del centro y Suramérica, aplicando el criterio de error cuadrático medio relativo (ECMR). Se concluye que el desempeño representado por ECMR refleja el grado del conocimiento de los procesos de medición, independiente del método empleado, sobre todo del nivel de optimización logrado por cada laboratorio.

1. INTRODUCCIÓN

La calidad del agua es crítica para el desarrollo sustentable de cualquier país, y dentro del proyecto Colaboración para Soportar con Metrología Química la Evaluación de la Calidad e Inocuidad de los Productos del Sector Agroalimentario en materia de agua, coordinado por el Centro Nacional de Metrología (CENAM) con el apoyo de la Organización de los Estados Americanos (OEA) No. SEDI/AICD/AE/033/07, se conjuntaron esfuerzos de diferentes Institutos Nacionales de Metrología (INM) o laboratorio colaborador para certificar un material de referencia para la calidad de agua, a través del cual se pretende impulsar el desarrollo y la aplicación de la metrología química en el sector agroalimentario y fortalecer los sistemas de calidad, para evaluar la calidad de agua.

En el proyecto se pretendía lograr establecer la equivalencia de las mediciones químicas del sector agroalimentario de la región, a través del intercambio de conocimientos técnicos y transferencia de tecnología para homologar conocimientos y con ello mejorar el desarrollo e implementación de la metrología química, que permita el uso de sistemas de primer nivel, ya que los objetivos importantes del proyecto eran el de desarrollar de manera conjunta materiales de referencia certificados que sean de utilidad para los países participantes, reduciendo costos de importación y tiempos de espera para los INM, así como el de desarrollar la metrología química en América para atender las necesidades metrológicas del sector agroalimentario de cada país participante a través de capacitación, investigación, desarrollo y

pruebas de aptitud técnica por los laboratorios participantes.^[1]

Para apoyar este objetivo específico, el de disponer de un material de referencia certificado de agua sintética en el que puedan asegurarse los valores del contenido del mensurando, típicamente regulado en la normatividad de la región y que los valores certificados sean válidos como mínimo por cuatro años, el CENAM preparó un lote de 1000 unidades, para compartirlo con los países participantes.

Conforme a la normativa vigente de cada país participante, se acordaron los niveles de concentración de cada uno de los mensurandos (tabla 1) que contendría el material de referencia y que se consideran aceptables para un agua sintética, de acuerdo a su valor nominal.

Para lograr los objetivos del proyecto, el CENAM puso su experiencia de certificación y monitoreo histórico en este tipo de materiales de referencia y realizó la preparación y medición para garantizar la calidad del lote, de tal manera que las muestras que recibieron los laboratorios participantes correspondían al Material de Referencia Certificado DMR- 8k, de acuerdo a los procedimientos internos del sistema de calidad del CENAM conforme a la Guía ISO 34 y Guía ISO 35^[2]. Los valores certificados del material de referencia certificado (MRC) DMR-8k se muestran en la tabla 2.

Tabla 1. Intervalo de concentración de masa de cada mensurando

Mensurando	Intervalo de concentración de masa
------------	------------------------------------

	(mg/L)
Al	8.0 a 10.0
As	0.1 a 0.15
Cd	0.5 a 0.7
Cr	1.7 a 2.0
Cu	1.0 a 2.0
Ni	1.0 a 2.0
Pb	1.0 a 2.0
Zn	0.2 a 0.7

Tabla 2. Concentración de masa certificada e incertidumbre en el DMR-8k^[3].

Mensurando	γ (mg/L)	$U_{k=2}$ (mg/L)
Al	9.08	0.11
As	0.1001	0.0018
Cd	0.6042	0.0028
Cr	1.792	0.013
Cu	1.614	0.010
Ni	1.4931	0.0086
Pb	1.503	0.012
Zn	0.5027	0.0029

Los laboratorios participantes se identifican sólo por números. Estos laboratorios realizaron las mediciones en base al protocolo acordado, para certificar el lote en colaboración.

2. DESARROLLO.

2.1 Unidades enviadas para certificar.

A cada país participante se le enviaron 100 unidades del lote de agua sintética, como muestras ciegas, de las cuales cada laboratorio realizó un muestreo aleatorio estratificado, de acuerdo al protocolo de medición para su certificación del lote respectivo. Participaron un total de 9 laboratorios, algunos de ellos realizaron la medición de los elementos, utilizando dos técnicas diferentes.

2.2 Características y presentación del MRC DMR-8k.

El lote que recibió cada laboratorio consta de una disolución de agua sintética, la cual contiene una matriz acuosa con ácido nítrico a una fracción de volumen del 2 %, conteniendo los siguientes mensurandos: aluminio, arsénico, cadmio, cromo, cobre, níquel, plomo y zinc.

La presentación del material de referencia certificado es en una botella de polietileno de alta densidad de 125 mL, la cual está protegida con un sello termoplástico y empacado con dos bolsas; la interna, de polietileno y la externa, aluminizada (tereftalato de polietileno (Mylar)), con una instrucción de mantener las botellas perfectamente cerradas y almacenadas en un intervalo de temperatura de (18 – 25) °C.

Cada uno de los laboratorios participantes, proporcionó la información de las diferentes etapas de medición hasta tener el resultado y la incertidumbre asociada, de acuerdo a las Guías ISO serie 30.^[4]

2.3 Criterio del Error Cuadrático Medio relativo (ECMR).

El error cuadrático medio (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 es definido como la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados del sesgo con respecto al valor de referencia y la desviación estándar del resultado del laboratorio participante, se representa por la ecuación (1).

$$ECM = \sqrt{b^2 + s^2} \tag{1}$$

A continuación se describe la obtención de cada uno de estos factores de contribución:

a) El promedio de cada laboratorio se define por la ecuación (2).

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \tag{2}$$

b) La desviación estándar, s, de los resultados de cada laboratorio, el cual nos dará información sobre su precisión, se define por la ecuación (3).

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

c) El sesgo se calcula como el valor absoluto de la diferencia entre el valor de certificado (x_{ref}) y el valor promedio obtenido por el laboratorio i (x_i), según ecuación (4).

$$b = |x_{ref} - \bar{x}_i|$$

(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) Con el fin de evaluar la competencia técnica, se estima que el ECMR es la relación que existe entre el ECM y la incertidumbre del MRC, de acuerdo a la ecuación (5)

$$ECMR = ECM/U \quad (5)$$

Donde U es la incertidumbre expandida asociada al valor certificado del material de referencia con un factor de cobertura de $k = 2$ para el nivel de confianza del 95 %.

En base a los resultados de medición, se realizará la evaluación de la calidad de mediciones, y la evaluación de desempeño de los laboratorios basada en el parámetro del Error Cuadrático Medio relativo, el cual es una comparación directa al valor del MRC.

El valor de referencia y su incertidumbre asociada del MRC no son conocidos por los laboratorios participantes^[5,6].

Es importante también realizar la evaluación de manera individual para cada una de las técnicas utilizadas en cada mensurando, para conocer el desempeño de los laboratorios participantes para estos parámetros; esto con el fin de presentar el resultado general de los laboratorios, para que cada uno de ellos pueda ver sus resultados, en relación al resto de los participantes.

2.4 Métodos de medición.

Los mensurandos aluminio, arsénico, cadmio, cromo, cobre, níquel, plomo y zinc contenidos en el agua sintética, fueron medidos por cada laboratorio empleando métodos analíticos, de acuerdo a la infraestructura disponible, ya sea por un método primario, o por dos o más métodos de principio de medición independiente, con el objetivo de certificarlos.

3. RESULTADOS.

Participaron un total de 9 laboratorios de los cuales algunos realizan la medición del mensurando por dos técnicas, por ejemplo el laboratorio 1 realiza la medición de arsénico por ET-AAS (1) y UV Vis (1.1).

En la tabla 3 se muestran las técnicas de medición empleadas por cada laboratorio.

Tabla 3 Técnicas de medición empleadas.

Laboratorio/Técnicas empleados según mensurando								
Lab.	Al	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
1	FAAS	ET-AAS		FAAS	FAAS			
1.1		UV Vis		UV Vis				
2	FAAS	HG-AAS	FAAS	FAAS	FAAS	FAAS	FAAS	FAAS
3	FAAS	ET-AAS						
4	ICP-AES							
5	ICP-AES							
5.1	FAAS	HG-AAS	FAAS	FAAS	FAAS	FAAS	FAAS	FAAS
6	ICP-MS							
7	ICP-AES							
7.1	ICP-MS	HG-AAS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS
8	ICP-AES							
8.1	FAAS	ET-AAS	FAAS	FAAS	FAAS	FAAS	FAAS	FAAS
9		HG-AAS	FAAS	FAAS			FAAS	

En la tabla 4 se muestran las siglas de las técnicas utilizadas.

Tabla 4. Siglas de las técnicas empleadas.

Identificación	Significado
FAAS	Espectrometría de absorción atómica con sistema de atomización por flama.
HG-AAS	Espectrometría de absorción con sistema de atomización atómica con generador de hidruros.
ET-AAS	Espectrometría de absorción atómica con sistema de atomización por horno de grafito.
ICP-AES	Espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente.
ICP MS	Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente.
UV Vis	Espectrofotometría de ultravioleta visible.

Las tablas del número 5 al 12 presentan los resultados de las mediciones de cada laboratorio de acuerdo a su ECMR en orden creciente.

Tabla 5. Valores del ECMR para aluminio.

ALUMINIO

No. Lab.	V.CERTIFICADO 9.08 ± 0.11 mg/L				
	mg/L				
	Promedio	u (mg/L)	Sesgo	ECM	ECMR
4	9.16	0.05	0.08	0.09	0.82
1	8.8	0.1	0.28	0.30	2.73
5	8.93	0.29	0.15	0.33	3.00
7.1	8.72	0.16	0.36	0.39	3.55
2	9.16	0.47	0.08	0.48	4.36
7	8.54	0.32	0.54	0.63	5.73
8.1	9.16	0.64	0.08	0.64	5.91
8	8.33	0.34	0.75	0.82	7.45
3	10.07	0.42	0.99	1.08	9.82
6	9.42	1.74	0.34	1.77	16.09

Tabla 6 Valores del ECMR para arsénico.

No. Lab.	ARSENICO				
	V.CERTIFICADO 0.1001 ± 0.0018 mg/L				
	Promedio	u (mg/L)	Sesgo	ECM	ECMR
7	0.0986	0.0037	0.0015	0.0040	2.22
4	0.0965	0.0021	0.0036	0.0042	2.32
7.1	0.098	0.006	0.0021	0.0064	3.53
1.1	0.1085	0.0059	0.0084	0.0103	5.70
2	0.105	0.0094	0.0049	0.0106	5.89
5	0.092	0.007	0.0081	0.0107	5.95
1	0.1149	0.0034	0.0148	0.0152	8.44
6	0.0944	0.016	0.0057	0.0170	9.44
3	0.1178	0.0013	0.0177	0.0177	9.86
8.1	0.1097	0.022	0.0096	0.0240	13.34
5.1	0.099	0.03	0.0011	0.0300	16.68
8	0.119	0.031	0.0189	0.0363	20.17
9	0.06	0.0024	0.0401	0.0402	22.32

Tabla 7 Valores del ECMR para cadmio.

No. Lab.	CADMIO				
	V.CERTIFICADO 0.6042 ± 0.0028 mg/L				
	Promedio	u (mg/L)	Sesgo	ECM	ECMR
4	0.6121	0.0038	0.008	0.009	3.16
7.1	0.62	0.008	0.016	0.018	6.39
7	0.598	0.023	0.006	0.024	8.49
5.1	0.627	0.021	0.023	0.031	11.12
8.1	0.62	0.03	0.016	0.034	12.14
5	0.619	0.035	0.015	0.038	13.60
8	0.582	0.042	0.022	0.047	16.93
3	0.557	0.015	0.047	0.049	17.62
6	0.649	0.044	0.045	0.063	22.48
9	0.536	0.023	0.068	0.072	25.64
2	0.763	0.026	0.159	0.161	57.54

Tabla 8 Valores del ECMR para cromo.

CROMO				
-------	--	--	--	--

No. Lab.	V.CERTIFICADO 1.792 ± 0.013 mg/L				
	mg/L				
	Promedio	u (mg/L)	Sesgo	ECM	ECMR
4	1.79	0.016	0.002	0.016	1.24
1.1	1.74	0.024	0.052	0.057	4.41
5.1	1.82	0.05	0.028	0.057	4.41
7	1.77	0.07	0.022	0.073	5.64
7.1	1.71	0.02	0.082	0.084	6.49
9	1.71	0.08	0.082	0.115	8.81
1	1.79	0.12	0.002	0.120	9.23
3	1.92	0.05	0.128	0.137	10.57
6	1.88	0.34	0.088	0.351	27.02
2	2.480	0.14	0.688	0.702	54.01

Tabla 9 Valores del ECMR para cobre.

No. Lab.	COBRE				
	V.CERTIFICADO 1.614 ± 0.010 mg/L				
	Promedio	u (mg/L)	Sesgo	ECM	ECMR
1	1.63	0.010	0.016	0.019	1.89
4	1.583	0.0154	0.031	0.035	3.46
2	1.65	0.026	0.036	0.044	4.44
5.1	1.646	0.044	0.032	0.054	5.44
7.1	1.67	0.030	0.056	0.064	6.35
7	1.566	0.057	0.048	0.075	7.45
3	1.687	0.043	0.073	0.085	8.47
5	1.65	0.077	0.036	0.085	8.50
6	1.8	0.5	0.186	0.533	53.35

Tabla 10 Valores del ECMR para níquel.

No. Lab.	NÍQUEL				
	V.CERTIFICADO 1.4931 ± 0.0086 mg/L				
	Promedio	u (mg/L)	Sesgo	ECM	ECMR
4	1.477	0.018	0.016	0.024	2.80
7	1.485	0.07	0.008	0.070	8.19
3	1.55	0.051	0.057	0.076	8.89
5	1.555	0.051	0.062	0.080	9.33
7.1	1.41	0.02	0.083	0.085	9.93
8	1.433	0.079	0.060	0.099	11.54
8.1	1.542	0.105	0.049	0.116	13.47
5.1	1.556	0.098	0.063	0.117	13.55
6	1.52	0.28	0.027	0.281	32.71
2	1.7	0.36	0.207	0.415	48.29

Tabla 11 Valores del ECMR para plomo.

No. Lab.	PLOMO				
	V.CERTIFICADO 1.503 ± 0.012 mg/L				
	Promedio	u (mg/L)	Sesgo	ECM	ECMR

4	1.49	0.021	0.013	0.025	2.06
7.1	1.46	0.04	0.043	0.059	4.89
7	1.51	0.07	0.007	0.070	5.86
5	1.58	0.05	0.077	0.092	7.65
8	1.435	0.064	0.068	0.093	7.78
8.1	1.481	0.091	0.022	0.094	7.80
6	1.61	0.06	0.107	0.123	10.22
3	1.323	0.045	0.180	0.186	15.46
5.1	1.53	0.2	0.027	0.202	16.82
2	1.81	0.18	0.307	0.356	29.66
9	1.09	0.05	0.413	0.416	34.67

Tabla 12 Valores del ECMR para zinc.

No. Lab.	ZINC				ECMR
	Promedio	u (mg/L)	Sesgo	ECM	
V.CERTIFICADO 0.5027 ± 0.0029 mg/L					
3	0.501	0.01	0.002	0.010	3.50
7.1	0.509	0.008	0.006	0.010	3.51
7	0.506	0.023	0.003	0.023	8.01
8.1	0.521	0.017	0.018	0.025	8.61
8	0.494	0.028	0.009	0.029	10.11
5.1	0.538	0.025	0.035	0.043	14.92
5	0.522	0.039	0.019	0.044	15.00
4	0.552	0.009	0.049	0.050	17.28
2	0.6	0.02	0.097	0.099	34.25
6	0.54	0.34	0.037	0.342	117.94

En la figura 1 se muestra el ECMR para todos los mensurandos medidos.

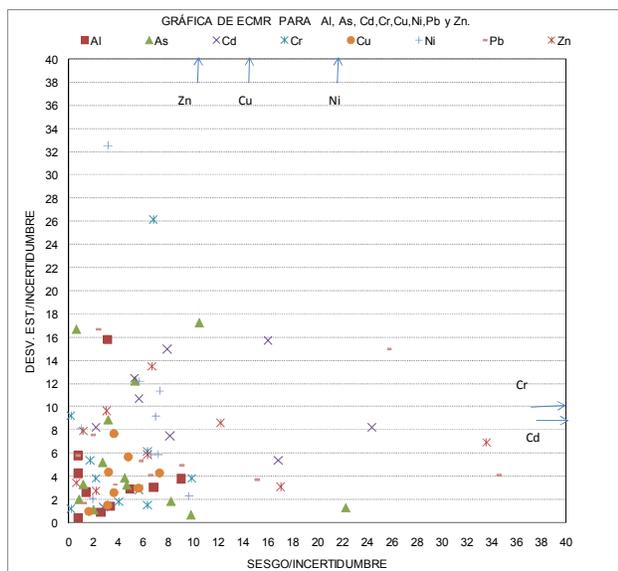


Fig. 1 ECMR de Al, As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn

En la figura 2 se muestra el ECMR por mensurando.

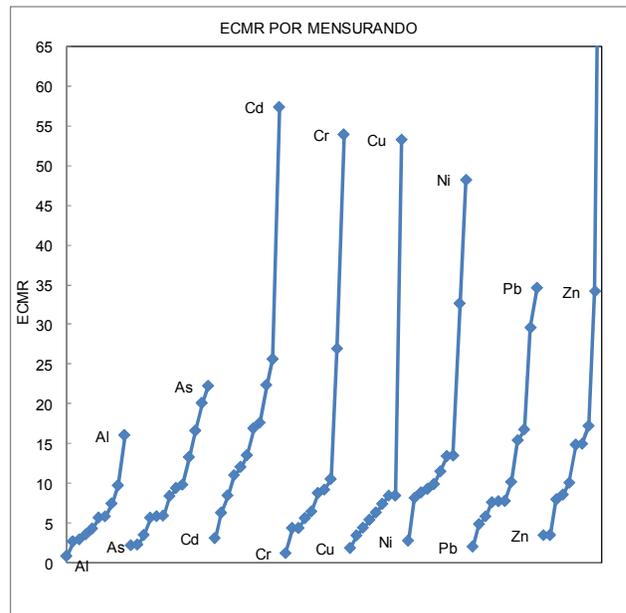


Fig. 2 ECMR por mensurando.

En la figura 3 se muestra el ECMR por técnica de medición, mensurando y número de laboratorio.

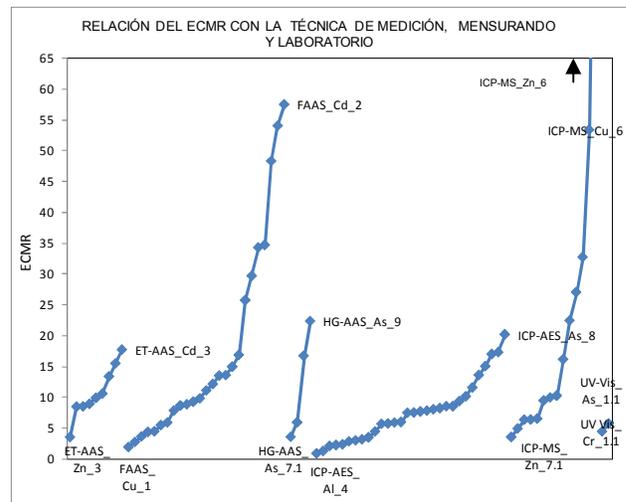


Fig.3 ECMR por técnica de medición, mensurando y laboratorio.

4. DISCUSIÓN

Las tablas de ECMR y la figura 2 muestran que el desempeño de los laboratorios para cada uno de los mensurandos se encuentra en un intervalo ECMR de 0 a 15. En la figura 2 y 3 y en la tabla 13 se

observa que el aluminio presenta los valores más pequeños de ECMR y el zinc el más alto.

Tabla 13 Resultados del ECMR máximo y mínimo para cada mensurando.

Mensurando	ECMR _{Min}	ECMR _{Max}
Al	0.86	16.12
Cr	1.24	54.01
Cu	1.89	53.35
Pb	2.06	34.67
As	2.22	22.32
Ni	2.81	48.28
Cd	3.13	57.47
Zn	3.50	117.94

En la tabla 14 se muestran los laboratorios con el ECMR máximo y mínimo relacionado con el mensurando respectivo.

Tabla 14 Resultados del ECMR máximo y mínimo por laboratorio y mensurando

No. Lab.	ECMR _{Min}	Mensurando	ECMR _{Max}	Mensurando
4	0.86	Al	17.28	Zn
1	1.89	Cu	9.23	Cr
7	2.22	As	9.94	Ni
5	2.97	Al	16.82	Pb
3	3.50	Zn	17.69	Cd
2	4.33	Al	57.47	Cd
8	5.86	Al	20.17	As
9	8.81	Cr	34.67	Pb
6	9.44	As	117.94	Zn

Los mensurandos que presentaron mayor ECMR fueron Cd, Cr, Cu, Ni y Zn en los cuales se debe de prestar mayor atención en los procesos de medición, así también las técnicas que tuvieron mayor ECMR fueron ICP-MS y FAAS.

En la figura 3 se observa que la técnica de medición por ICP-MS presenta el mayor ECMR, esto puede deberse a la gran variabilidad de los resultados, así como a la optimización inadecuada del instrumento.

Esta presentación ofrece a los laboratorios un soporte para que se revisen los métodos, para adquirir competencia analítica suficiente y certificar los mensurandos en el agua sintética, al nivel de incertidumbre que se utilizó en el material de prueba.

Al detectar dificultades en el desempeño de laboratorios, es necesario que cada laboratorio realice la revisión de sus mediciones y mediante discusiones con los demás laboratorios, se pueda identificar fácilmente las oportunidades de mejora. El ECMR facilitó identificar los casos de mejora con mayor objetividad.

5. CONCLUSIONES

El uso del ECM es un estimador de la incertidumbre que permite comparar el desempeño de los laboratorios, basado en dos componentes s y b, El uso del ECMR presenta valores relativos de ECM/U y es posible comparar directamente el desempeño de los laboratorios, con la incertidumbre del MRC utilizado en la prueba de desempeño.

El ECM y/o ECMR ofrece a los laboratorios revisar los métodos para adquirir competencia analítica suficiente para certificar los mensurandos en el agua sintética, al nivel de incertidumbre, que se utilizó en el material de prueba, así también se identifican objetivamente los laboratorios que requieren revisar sus métodos de medición, en este estudio de comparación.

Se hace notar que se puede emplear un solo criterio ECMR, independientemente de los parámetros en discusión, en el término de un múltiplo de la incertidumbre asociada al valor certificado.

Aquellos laboratorios que obtienen valores de uno o menores, significa que están obteniendo incertidumbre igual o mejor que la incertidumbre del MRC utilizado en esta prueba de desempeño, no obstante se debe de realizar una revisión de la estimación de la incertidumbre de cada laboratorio y confirmar que tienen capacidad de medición.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al personal de la División de Materiales Metálicos: Alicia Guevara Hernández, Flora Mercader Trejo, Edith Valle Moya, Pedro Ramírez Cruz, Itzel Santiago Castellanos, Aarón Rodríguez López, María del Rocío Arvizu Torres, Claudia Marcela Salazar A. y Judith Garcia Escalante, quienes participaron en el proceso de certificación de los MR.

También a los laboratorios participantes en el proyecto de la OEA.

REFERENCIAS

- [1] Informe Técnico Colaboración para soportar con Metrología Química la Evaluación de la Calidad e Inocuidad de los productos del Sector Agroalimentario, Centro Nacional de Metrología Marzo 2010.
- [2] ISO Guide 35:2006: "International Organization for Standardization (ISO), Guide 35:2006 Reference materials -- General and statistical principles for certification, Geneva, Switzerland".
- [3] Certificado del Material de Referencia Certificado: DMR-8k "Disolución multielemental.
- [4] GUM: "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, OIML, 1995.3. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurements, EURACHEM/CITAC Guide, Second Edition, 2000".
- [5] Mitani., Lara J., Rodríguez A., Proficiency testing scheme for harmonization and comparability of Analytical measurements, Accreditation and Quality Assurance, Springer Verlag, 424,2008.
- [6] Arvizu R., Lara V., Mitani Y., Reyes A. Pruebas de Aptitud Técnica en Agua Residual. Simposio de Metrología 2008.