

Laboratorio Costarricense de Metrología Centro Nacional de Metrología de Panamá AIP

RESULTADOS DE LA RONDA DE APTITUD TÉCNICA CENAMEP-LACOMET-001-2010

Reporte de Resultados Finales

Parámetro evaluado:
Actividad del ión hidronio, pH, a 25 °C;

-Junio, 2010-

Página 1 de 19

Laboratorio Costarricense de Metrología Centro Nacional de Metrología de Panamá AIP

Reporte de Resultados Finales de la Ronda de Aptitud Técnica CENAMEP-LACOMET-001-2010, para los laboratorios participantes

Comité organizador:

Lic. Carlos Picado Salazar
Coordinador del Departamento Metrología Química, LACOMET
Ing. Hernando J. Flórez R.
Director, CENAMEP AIP
Ing. Omaira Michelle Rodríguez D.
CENAMEP AIP
Lic. Johanna Acuña Loría
Secretaría de Acreditación de Laboratorios, ECA

Comité Científico:

B.Q Francisco Sequeira Castro
Químico, LACOMET
Lic. Bryan Calderón Jiménez
Químico, LACOMET

Parámetro: actividad del ión hidronio, pH, a 25 °C

Emitido por:

Lic. Carlos Picado Salazar
Coordinador, Departamento de Metrología Química
Laboratorio Costarricense de Metrología

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Esta ronda de comparación se realizó en coordinación con los siguientes entes de acreditación: Ente Costarricense de Acreditación – ECA, Costa Rica y Consejo de Acreditación – CNA, Panamá. Siguiendo lo establecido en el PROTOCOLO DE LA RONDA DE APTITUD TÉCNICA, CENAMET-LACOMET 001-2010, se inició la ronda el 22 de marzo de 2010 y el 25 de marzo de 2010; para Costa Rica y Panamá respectivamente. La actividad culminó con la presentación y discusión de los resultados el 4 de junio de 2010; para el caso específico de Panamá, y el 9 de junio de 2010 para Costa Rica.

1.2 Se contemplaron para esta comparación a los laboratorios que respondieron a las invitaciones realizadas por los entes de acreditación. El evento presentó una participación total de 10 laboratorios, detallados en el Apéndice A de este documento.

1.3 Los materiales de análisis estaban conformados por tres disoluciones amortiguadoras (buffer), específicamente materiales de referencia certificados por CENAM, cuyo valor reportado fue asignado empleando el método de celda secundaria de pH. En la siguiente tabla, se muestran los valores nominales de pH certificados y su incertidumbre asociada:

Tabla 1. Valor de pH certificado e incertidumbre correspondiente, expresado en unidades de pH

Temperatura (°C)	Valor de pH	Incertidumbre expandida, U ^a (unidades de pH)
25	4,008	0,010
25	6,861	0,010
25	9,182	0,012

^a U, es la incertidumbre expandida de los valores certificados, con un factor de cobertura de K=2

1.4 A la hora de realizar la entrega de las muestras, se le solicitó a cada laboratorio participante llenar una boleta de inscripción y recibo de muestra con la finalidad de establecer información general sobre el participante y su conformidad con el estado de las muestras.

1.5 Se solicitó a los laboratorios en el reporte de los resultados que se realizaran un número específico de 7 mediciones para cada muestra. Cada participante debió asegurarse que la temperatura de las determinaciones fuese de 25 °C.

1.6 A cada laboratorio se le designo un código con la finalidad de llevar un control y registro de los resultados.

1.7 Equipo usado por los laboratorios.

Tabla 2. Descripción del equipo empleado por los laboratorios participantes en la ronda de comparación
CENAMET-LACOMET-001-2010

Laboratorio	Marca	Serie	Marca	Modelo electrodo
	Potenciómetro	Potenciómetro	electrodo	
CLAVE 001	Oakton	176098	Accumet	pH/ CON 510
CLAVE 002	Oakton	1398283	Oakton	WD-35801-00
CLAVE 003	Myron L Company	6221742	Myron L Company	6P
CLAVE 004	Corning	C14501995	Corning	350
CLAVE 005	Pinnacle	M530p	Corning	C07071
CLAVE 006	Horiba	8230328	Horiba	5033D-54
CLAVE 007	Sartorius	PB- 1123154266	Sartorius	PY-P11
CLAVE 008	NR ^a	NR ^a	NR ^a	NR ^a
CLAVE 009	Thermo Scientific	B15804	8102BNUWP	Orion 5 Star
CLAVE 010	ORION	36979	ORION	9157

^aNo reportado; NR

1.8 Competencia de los laboratorios. El esquema de esta ronda parte del supuesto que los laboratorios emiten resultados adecuados para el uso.

2 OBJETIVOS

2.1 Proporcionar información técnica relativa a las mediciones analíticas reportadas por los laboratorios, con respecto al material de análisis.

2.2. Brindar un medio para evaluar la competencia técnica de los laboratorios que se encuentran en proceso de acreditación y los que han sido acreditados en relación con sus actividades de ensayo, para el cumplimiento de las políticas del Consejo Nacional de Acreditación, Panamá y el Ente Costarricense de Acreditación, Costa Rica.

2.3. Proveer a los laboratorios en general una herramienta para que evalúen y demuestren su competencia técnica ante sus clientes y demás interesados.

3 FUNDAMENTO ESTADÍSTICO

3.1 El criterio para los valores de Z es el siguiente:

$$\begin{array}{l} |Z| \leq 2 \text{ satisfactorio} \\ 2 > |Z| \leq 3 \text{ cuestionable} \\ |Z| > 3 \text{ inaceptable} \end{array}$$

3.2 *Valores de Z .* La justificación del uso de los multiplicadores 2 y 3 es la siguiente. Sea $D = x - x_a$, si x_a y σ_p (ver numerales 4.4 y 4.6) son un buen estimado de la media y de la desviación estándar de la población de la cual se deriva el valor x , y la distribución es normal, entonces los valores de D estarán distribuidos, aproximadamente, de manera normal con media igual a 0 y desviación estándar 1. En estas circunstancias únicamente cerca del 0,3 % del estimado del sesgo de los laboratorios se esperaría que estén fuera del rango $-3\sigma_p < D < +3\sigma_p$ y únicamente cerca del 5 % se espera que estuvieran fuera del rango $-2\sigma_p < D < +2\sigma_p$. Al ser estas probabilidades tan bajas, es poco probable que estos casos ocurran únicamente por casualidad, es decir que no existe un problema real. Así que existe la gran posibilidad de encontrar una anomalía cuando se realicen los análisis de causa.

3.3 *Interpretación del estadístico Z .* Los resultados Z deben ser interpretados tomando en cuenta su base estadística (probabilidad), por lo tanto se requiere de un conocimiento en estadística.

Sin embargo, las siguientes reglas básicas aplican cuando se usa un valor asignado:

- Un Z igual a cero implica un resultado perfecto. Este tipo de evento no sucede frecuentemente, aún en laboratorios de demostrada competencia.
- La ronda se realizó con la siguiente premisa; cada laboratorio emite resultados adecuados para el uso. Los laboratorios que cumplen con este criterio, producirán resultados comprendidos entre $-2\sigma_p$ y $+2\sigma_p$. Se puede esperar que produzcan un resultado, ocasionalmente, fuera de este rango, más o menos una vez en cada veinte veces. El signo (- o +) indica un error negativo o positivo
- Los laboratorios que cumplen con el criterio supra citado, raramente producirán resultados comprendidos fuera

de $-3\sigma_p$ y $+3\sigma_p$. En caso de presentarse datos anómalos, los resultados deberán ser tomados como inaceptables para el esquema. Por tanto, se debe realizar un análisis de causa de manera inmediata, para tomar las acciones correctivas del caso.

3.4 Análisis de causa. Un (1) solo resultado comprendido fuera de $-3\sigma_p$ y $+3\sigma_p$, o dos (2) resultados consecutivos, en rondas sucesivas, en el rango entre $-2\sigma_p$ y $+2\sigma_p$ y $-3\sigma_p$ y $+3\sigma_p$ es evidencia de que algo anormal está sucediendo y debe realizarse el análisis de causa de forma inmediata.

4 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

4.1 Para los cálculos realizados se usó MS Excel® 2007 (12.0.4518.1014), no se realizó ningún redondeo intermedio durante el tratamiento de los datos.

4.2 Se realizó una prueba chi cuadrado (X^2) para comprobar la normalidad de las poblaciones analizadas. Este estadístico se define como:

$$X_p^2 = \sum_{i=1}^K \frac{(O_i - E_i)^2}{E_i}$$

Donde O_i es el número de veces que ocurre un evento, E_i es el número esperado que ocurre un evento i .

4.3 Debido a la dispersión de los valores tanto determinados como observados en el gráfico de distribución normal estándar (Anexo E), se optó por aplicar la prueba Grubbs a las medias laboratoriales para descartar valores anómalos extremos. La prueba de Grubbs se aplicó para un 95 % y 99 % de confianza para p laboratorios.

4.4 Para cada muestra se calculó el valor Z de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$Z = \frac{x - x_a}{\sigma_p}$$

En donde:

x_a es el valor “aceptado como real”;

\bar{x} es el promedio de los resultados reportados por el laboratorio; y

σ_p es la desviación estándar adecuada para el uso.

4.5 Valor “aceptado como real” (x_a). Como valores asignados para cada parámetro, se utilizaron los valores reportados en los certificados de los materiales de referencia emitidos por CENAM, descritos en el apartado 1.3 de este documento.

4.6 Desviación estándar adecuada para el uso (σ_p). La desviación estándar adecuada para el uso se calculó tomando lo prescrito en el numeral 6.6.1 de la norma ISO 13 528:2005. Esta norma indica que la desviación estándar debe ser calculada usando métodos estadísticos robustos; para lo cual recomienda el algoritmo A presentado en el Anexo C de dicha norma.

Los valores de Z obtenidos se muestran en el Apéndice C y gráficamente en el Apéndice D.

5 RESULTADOS OBTENIDOS

5.1 Los resultados reportados por los laboratorios se detallan en el Apéndice B.

5.2 Datos inconsistentes y anómalos.

Para el análisis estadístico se utilizaron pruebas de detección de inconsistencia de datos así como de detección de datos anómalos. Para ello se emplearon específicamente los criterios de h y k de Mandel en la detección de inconsistencias, así como el criterio de Grubbs simple para datos mayores y menores. Este último se aplicó a la población media laboratorial, y en caso de inconsistencias cruzadas con las pruebas de Mandel, también a modo intralaboratorial.

Una vez establecidos los datos inconsistentes y anómalos se procedió a tratarlos como se indica en la norma ISO/IEC 5725-2. Se realizó el análisis de datos sospechosos, en el cual algunos fueron descartados de la población de análisis para el cálculo del parámetro Z, en otros casos se mantuvieron. Se eliminaron los datos espurios.

6 DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

6.1 Determinación de la actividad del ión hidronio, valor nominal de 4,008 expresado en unidades de pH. El desempeño del 67 % de los laboratorios fue satisfactorio y el 11 % cuestionable y el 22 % obtuvieron valores inaceptables.

Número de laboratorios	Calificación obtenida	%
6	satisfactorio	67
1	cuestionable	11
2	inaceptable	22

6.2 Determinación de la actividad del ión hidronio, valor nominal de 6,861 expresado en unidades de pH. El desempeño del 100 % de los laboratorios fue satisfactorio.

Número de laboratorios	Calificación obtenida	%
10	satisfactorio	100
0	cuestionable	0
0	inaceptable	0

6.3 Determinación de la actividad del ión hidronio, valor nominal de 9,182 expresado en unidades de pH. El desempeño del 89 % de los laboratorios fue satisfactorio y el 11 % cuestionable. No se obtuvieron valores inaceptables.

Número de laboratorios	Calificación obtenida	%
8	satisfactorio	89
1	cuestionable	11
0	inaceptable	0

6.4 De la información adicional solicitada. Existen varios conceptos en cuanto a incertidumbre que no están claros para los participantes, como mal uso de las distribuciones estadísticas, desconocimiento de conceptos básicos de incertidumbre, desconocimiento del lenguaje técnico referente al cálculo de incertidumbre, mal manejo de las cifras significativas y del redondeo, principalmente.

6 BIBLIOGRAFÍA

LACOMET & CENAMET. (2003). *Protocolo de la ronda de aptitud técnica CENAMET-LACOMET-001. Parametro: actividad del ión hidronio, pH a 25 °C.*

Analytical Methods Committee of the Royal Society of Chemistry. (2001). *Technical Brief 6 ,Robust statistics: a method of coping with outliers*, Accesado en la dirección web: www.rsc.org/Membership/Networking/InterestGroups/Analytical/AMC/TechnicalBriefs.asp

Aplac. *Testing interlaboratory comparisons*. 2003.

Eurachem. (2000). *Guide on selection, use and interpretation of proficiency testing (PT) schemes by laboratories*. 2000.

S. Ellison, *Robust Statistics Toolkit (RobStat.xla) Excel add-in*, www.rsc.org/Membership/Networking/InterestGroups/Analytical/AMC/Software/RobustStatistics.asp

GUÍA INTE-ISO/IEC 43-1:2000. *Ensayos de aptitud por comparaciones interlaboratoriales. Parte 1. Desarrollo y funcionamiento de ensayos de aptitud.*

GUÍA INTE-ISO/IEC 43-2:2000. *Ensayos de aptitud por comparaciones interlaboratoriales. Parte 2. Selección y uso de ensayos de aptitud por organismos de acreditación de laboratorios.*

ISO 13 528:2005. *Méthodes statistiques utilisées dans les essais d'aptitude par comparaisons interlaboratories.*

Taylor, J. *Quality assurance of chemical measurements*. Lewis Publishers, INC.:USA, 1987

Thompson, M. et al. *The international harmonized protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories*. Pure Appl. Chem., vol 78 N° 1, pp 145-196, 2006.

Apéndice A. Laboratorios participantes en la ronda de comparación

Tabla 3. Laboratorios participantes en la ronda de comparación.

Nombre de Laboratorio participante ^a
AQUATEC
Centro de Investigación en Contaminación Ambiental
Centro Médico San Martín
Centro Nacional de Ciencia y Tecnología de Alimentos
EXPERTLAB
LABAICA UTP
Laboratorio de Aguas ANAM
Laboratorio de Aguas de IEA
Laboratorio de Análisis Ambiental
Laboratorio Químico Aqylasa

^a En estricto orden alfabético

Apéndice B. Resultados reportados por laboratorio en los distintos parámetros analizados. Se reportan únicamente los datos utilizados en los cálculos estadísticos
 (Identificación mediante clave)

Tabla 4. Resultados obtenidos por los laboratorios para el análisis del material de pH, valor nominal 4,008 expresado en unidades de pH.

Código Lab./									
Repeticiones	002	003	004	005	006	007	008	009	010
1	4,00	3,92	4,058	3,98	3,97	4,00	4,01	4,00	4,142
2	4,01	3,91	4,054	4,00	3,97	4,01	4,02	4,00	4,082
3	4,02	3,91	4,054	3,99	3,98	4,01	4,02	4,00	4,076
4	4,01	3,91	4,055	4,00	3,98	4,01	4,02	4,01	4,062
5	4,01	4,01	4,053	3,98	3,98	4,01	4,02	4,01	4,067
6	4,00	4,01	4,050	4,00	3,98	4,01	4,02	4,01	4,118
7	4,01	3,92	4,050	4,01	3,98	4,01	4,02	4,02	4,067
Promedio*	4,01	3,94	4,053	3,99	3,98	4,01	4,02	4,01	4,088
U*	0,01	0,17	0,026	0,06	0,02	0,29	0,02	0,17	0,149

* Valores expresados en unidades de pH

Tabla 5. Resultados obtenidos por los laboratorios para el análisis del material de pH, valor nominal 6,861 expresado en unidades de pH.

Código Lab./ Repeticiones	001	003	004	005	006	007	008	009	010
1	6,84	6,82	6,921	6,86	6,80	6,89	6,89	6,95	7,007
2	6,83	6,82	6,928	6,86	6,80	6,90	6,89	6,94	6,895
3	6,83	6,80	6,926	6,91	6,79	6,89	6,88	6,93	6,899
4	6,83	6,80	6,924	6,89	6,81	6,89	6,89	6,93	6,900
5	6,83	E	6,924	6,89	6,81	6,89	6,88	6,93	6,913
6	6,83	6,93	6,921	6,86	6,81	6,89	6,88	6,93	6,992
7	6,83	6,82	6,924	6,86	6,81	6,89	6,89	6,93	6,923
Promedio*	6,83	6,78	6,924	6,88	6,80	6,89	6,89	6,93	6,993
U*	0,04	0,10	0,026	0,06	0,03	0,29	0,02	0,17	0,154

* Valores expresados en unidades de pH

Tabla 6. Resultados obtenidos por los laboratorios para el análisis del material de pH, valor nominal 9,182 expresado en unidades de pH.

Código Lab./ Repeticiones	002	003	004	005	006	007	008	009	010
1	9,16	9,20	9,158	9,17	9,03	9,21	9,06	9,22	9,340
2	9,17	9,17	9,161	9,16	9,03	9,22	9,06	9,24	9,236
3	9,19	9,17	9,153	9,16	9,02	9,22	9,06	9,22	9,237
4	9,19	9,17	9,157	9,18	9,03	9,22	9,08	9,22	9,246
5	9,20	9,19	9,155	9,19	9,03	9,21	9,07	9,24	9,266
6	9,19	9,23	9,154	9,17	9,04	9,20	9,07	9,24	9,322
7	9,19	9,20	9,156	9,18	9,03	9,21	9,07	9,24	9,278
Promedio*	9,18	9,19	9,156	9,17	9,03	9,21	9,07	9,24	9,275
U*	0,03	0,04	0,026	0,06	0,03	0,30	0,02	0,17	0,152

* Valores expresados en unidades de pH

Apéndice C. Valores del estadístico Z obtenidos para cada uno de los laboratorios participantes.

Tabla 7. Resultados obtenidos por los laboratorios en la medición de pH 4. Se reportan valor de x_a utilizado, el θ_p apropiado para el uso y el valor de Z calculado por laboratorio.

<i>Código Lab.</i>	<i>003</i>	<i>006</i>	<i>005</i>	<i>002</i>	<i>007</i>	<i>009</i>	<i>008</i>	<i>004</i>	<i>010</i>
x	3,94	3,98	3,99	4,01	4,01	4,01	4,02	4,05	4,09
x_a	4,008	4,008	4,008	4,008	4,008	4,008	4,008	4,008	4,008
θ_p	0,018	0,018	0,018	0,018	0,018	0,018	0,018	0,018	0,018
Z	-3,8	-1,6	-1,0	0,1	0,1	0,1	0,7	2,5	4,4

Nota 1: Los valores de actividad del ión hidronio y el θ_p se encuentran expresados en unidades de pH

Tabla 8. Resultados obtenidos por los laboratorios en la medición de pH 7. Se reportan valor de x_a utilizado, el θ_p apropiado para el uso y el valor de Z calculado por laboratorio.

<i>Código Lab.</i>	<i>003</i>	<i>006</i>	<i>001</i>	<i>005</i>	<i>007</i>	<i>008</i>	<i>004</i>	<i>009</i>	<i>010</i>
x	6,78	6,8	6,83	6,88	6,89	6,89	6,924	6,93	6,993
x_a	6,861	6,861	6,861	6,861	6,861	6,861	6,861	6,861	6,861
θ_p	0,134	0,134	0,134	0,134	0,134	0,134	0,134	0,134	0,134
Z	-0,60	-0,46	-0,23	0,14	0,22	0,22	0,47	0,51	0,99

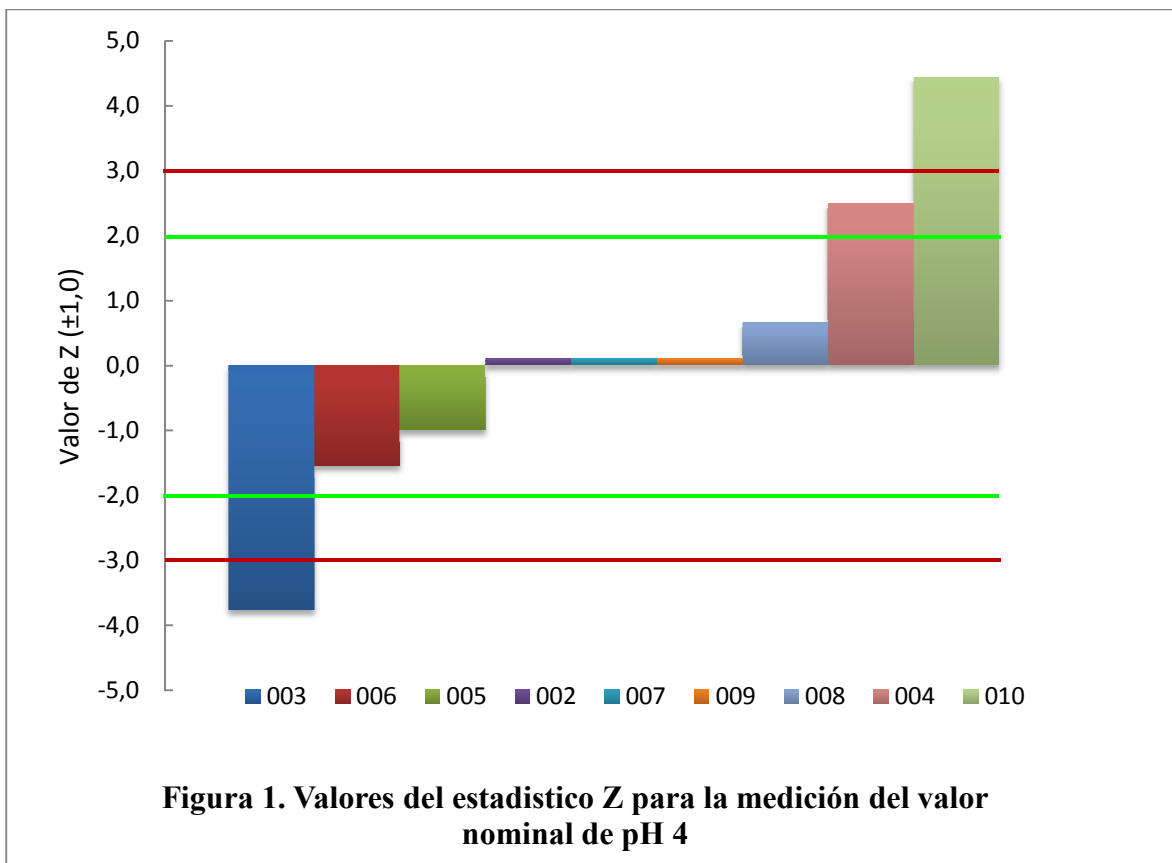
Nota 1: Los valores de actividad del ión hidronio y el θ_p se encuentran expresados en unidades de pH

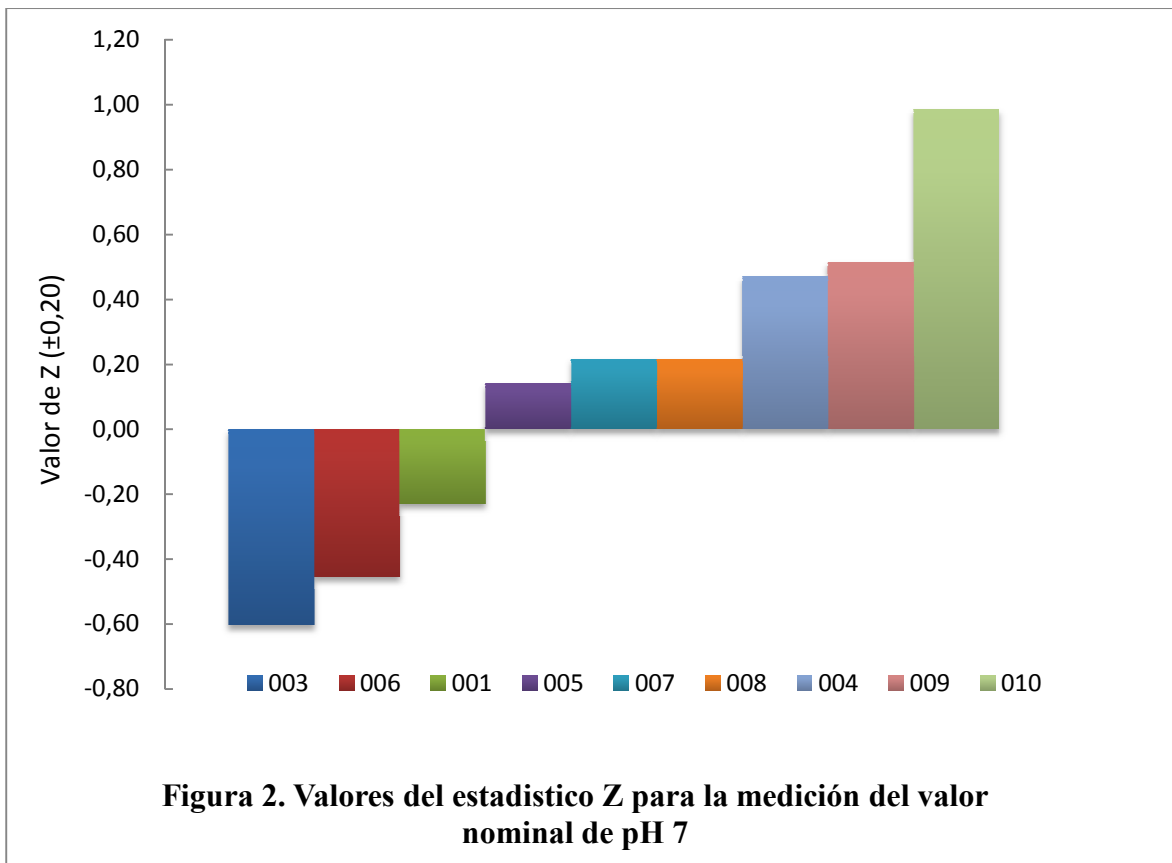
Tabla 9. Resultados obtenidos por los laboratorios en la medición de pH 9. Se reportan valor de x_a utilizado, el θ_p apropiado para el uso y el valor de Z calculado por laboratorio.

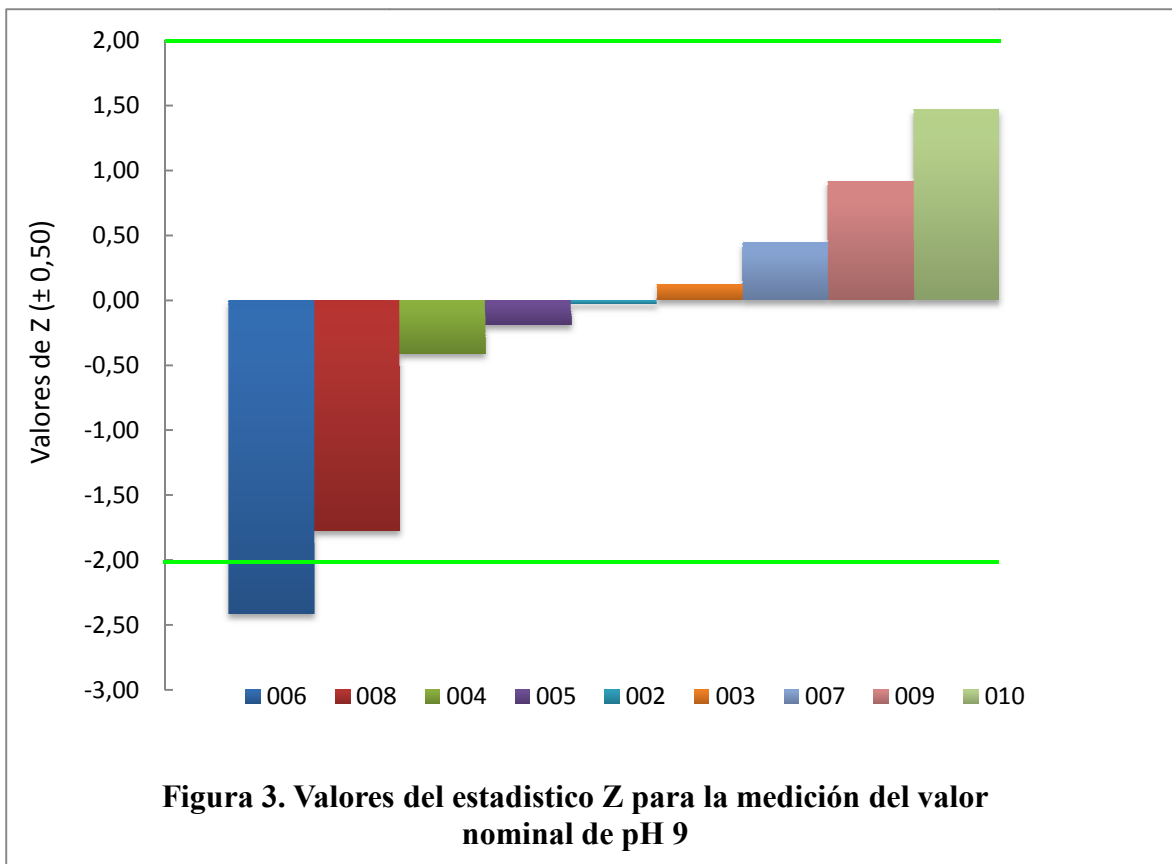
<i>Código Lab.</i>	<i>006</i>	<i>008</i>	<i>004</i>	<i>005</i>	<i>002</i>	<i>003</i>	<i>007</i>	<i>009</i>	<i>010</i>
x	9,03	9,07	9,156	9,17	9,18	9,19	9,21	9,24	9,275
x_a	9,182	9,182	9,182	9,182	9,182	9,182	9,182	9,182	9,182
θ_p	0,063	0,063	0,063	0,063	0,063	0,063	0,063	0,063	0,063
Z	-2,41	-1,78	-0,41	-0,19	-0,03	0,13	0,44	0,92	1,48

Nota 1: Los valores de actividad del ión hidronio y el θ_p se encuentran expresados en unidades de pH

Apéndice D. Resultado de Z obtenido (representación gráfica) por cada laboratorio.
 (Identificación mediante clave)







Apéndice E. Gráficos de distribución normal estándar para los valores nominales de pH 4, 7 y 9

