

Evaluación de las mediciones ambientales, a través de un ensayo de aptitud, de los laboratorios ambientales de Nicaragua y Costa Rica

Evaluation of the environmental measurements, through a proficiency test, of the environmental laboratories of Nicaragua and Costa Rica

Junette Molina Marcia¹
junette.molina@cira.unan.edu.ni

Jonathan Herrera Merlo¹
jonathan.herrera@cira.unan.edu.ni

Recibido: 23 de julio de 2020, **Aceptado:** 10 de septiembre de 2020

RESUMEN

Se realizó un ensayo de aptitud con la participación de 24 laboratorios ambientales, 12 nicaragüenses y 12 costarricenses, para darle continuidad al proyecto cooperación MIFIC-PTB "Mejora de los Servicios que Aseguran la Calidad para el Sector Agua de Nicaragua". El propósito fue evaluar la competencia analítica de los laboratorios participantes y demostrar la capacidad técnica y científica del CIRA/UNAN al organizar y desarrollar un Ensayo de aptitud. Se elaboraron dos lotes de muestras con sus respectivos ensayos de homogeneidad y de estabilidad de acuerdo a la ISO 13528:2016, uno para la medición de conductividad eléctrica y otro para determinar dureza total, dureza cálcica, calcio y magnesio en solución acuosa. A partir de estos resultados, se estableció a cada magnitud un "valor asignado", el estadístico utilizado para la evaluación fue el "z- puntaje", que mide el desempeño relativo al sesgo. Las mediciones de dureza total y calcio presentaron un excelente desempeño, en cambio las mediciones de conductividad eléctrica, dureza cálcica y magnesio presentaron un buen desempeño. El CIRAUNAN-Managua, demostró su competencia técnica y científica al desarrollar el presente ensayo de aptitud, posicionándolo en ventaja para llegar a ser laboratorio proveedor de ensayos de aptitud en Nicaragua en un mediano plazo.

Palabras clave: comparación interlaboratorio; sesgo; desempeño; z-puntaje; análisis.

ABSTRACT

A proficiency test was carried out with the participation of 24 environmental laboratories, 12 Nicaraguan and 12 Costa Rican, to give continuity to the MIFIC-PTB cooperation project "Improvement of Services That Ensure Quality for the Water Sector of Nicaragua". The purpose was to evaluate the analytical competence of participating laboratories and to demonstrate the technical and scientific capacity of CIRA/UNAN by organizing and developing a proficiency test. Two batches of samples were prepared with their respective homogeneity and stability tests according to ISO 13528:2016, one for the measurement of electrical conductivity and the other for determining total hardness, calcium hardness, calcium, and magnesium in aqueous solution. From these results, each magnitude was set an "assigned value", the statistic used for the evaluation was the "z-score", which measures the performance relative to bias. Measurements of total hardness and calcium performed excellently, instead of electrical conductivity, calcium hardness, and magnesium showed a good performance. CIRAUNAN-Managua demonstrated its technical and scientific competence when developing the present proficiency testing, positioning it in advantage to become a proficiency testing provider laboratory in Nicaragua in a short time.

Keywords: interlaboratory comparison; bias; performance; z-score; analysis.

¹ Centro para la Investigación en Recursos Acuáticos de Nicaragua (CIRA/UNAN-Managua). P.O. Box 4598, Managua, Nicaragua
© 2020 - Revista Científica de FAREM-Estelí.



INTRODUCCIÓN

Actualmente existe una urgente necesidad de asegurar la competencia técnica y analítica del personal que lleva a cabo los ensayos o mediciones ambientales. Se requiere, cada vez más, que los laboratorios de ensayos puedan exhibir evaluaciones de su competencia técnica y de la calidad de los resultados informados a través de la participación en ensayos de aptitud y/o comparaciones interlaboratorios. La evidencia de participación en ensayos de aptitud es requisito indispensable como parte de los procesos del aseguramiento de la calidad de los resultados y es un requisito de la norma internacional ISO17025:2005 su equivalente nacional NTN 04-001-05.

En este contexto, la UNAN-Managua con el propósito de promover la investigación con calidad y el trabajo creativo en la universidad, da acceso a los docentes investigadores para presentar propuestas de investigación, las cuales son financiadas con Fondos para Proyectos de Investigación. Con estos fondos FPI fue financiada la propuesta del Proyecto denominado "Evaluación de las mediciones ambientales, a través de un ensayo de aptitud, de los laboratorios ambientales de Nicaragua" en el año 2017, con el objetivo de fortalecer y desarrollar las capacidades técnicas y metrológicas para la organización de intercomparaciones, el que vendría a dar continuidad al proyecto de cooperación del Ministerio de Fomento Industria y Comercio (MIFIC) y del Instituto Nacional de Metrología de Alemania (PTB siglas en ingles), "Mejora de los Servicios que Aseguran la Calidad para el Sector Agua de Nicaragua". Uno de los aspectos más relevantes a ser considerados como condición necesaria, para acreditar al CIRA/UNAN-Managua como futuro proveedor de ensayos de aptitud son los antecedentes, se debe de tener por lo menos una ronda de un ensayo de aptitud previas al proceso de acreditación según la norma ISO 17043:2011.

El presente proyecto constó con la asesoría del Laboratorio Costarricense de Metrología LACOMET a través del apoyo logístico del Instituto Nacional de Metrología de la República Federal de Alemania (PTB), se contó además con el apoyo del Laboratorio Nacional de Metrología LANAMET. Dada la relevancia y la importancia de las comparaciones interlaboratorio, el LACOMET solicitó al Comité Científico involucrar en la evaluación la participación de los laboratorios ambientales de Costa Rica.

En este proyecto se evaluaron los resultados obtenidos por los Laboratorios ambientales de Nicaragua y de Costa Rica que participaron en el Ensayo de Aptitud codificado como FPI-CIRA/UNAN-EA-01 en la Determinación de conductividad eléctrica, dureza total, dureza cálcica, calcio y magnesio en solución acuosa, por su parte el CIRA/UNAN-Managua logró demostrar competencia científica y técnica, además de adquirir la experiencia necesaria para desarrollar ensayos de aptitud como futuro laboratorio proveedor de ensayos de aptitud.

MATERIALES Y MÉTODOS

El presente estudio consistió en desarrollar un ensayo de actitud interlaboratorio, dirigido a laboratorios de ensayos que realizan mediciones de conductividad eléctrica y determinan

mediciones de dureza total, dureza cálcica, calcio y magnesio en muestras de aguas naturales, específicamente en los siguientes rangos de concentración descritos en la Tabla 1.

Tabla 1. Variables a evaluar en el estudio y el rango de medición

Característica a medir	Rangos de medición
Conductividad eléctrica	(10-1500) $\mu\text{S}/\text{cm}$
Dureza total como CaCO_3	(10 – 500) mg/L
Dureza cálcica como CaCO_3	(10 – 300) mg/L
Calcio	(20 – 200) mg/L
Magnesio	(10 – 100) mg/L

Comité científico, asesor y organizador estuvo compuesto de la siguiente manera:

El comité científico y organizador estuvo compuesto por el *Coordinador del Proyecto FPI, Docente Investigador del CIRA/UNAN-Managua*, por un *Especialista en Análisis de Laboratorio, del CIRA/UNAN-Managua*, un *Investigador de LACOMET* y un *metrólogo de LANAMET*. El comité asesor fueron dos *Investigadores del LACOMET*.

Laboratorios participantes

Participaron un total de 24 laboratorios: 12 laboratorios ambientales de Nicaragua y 12 laboratorios ambientales de Costa Rica; a los laboratorios participantes se les entregó un protocolo de ensayo de aptitud y un instructivo para el uso del ítem de ensayo, en donde se detalló los aspectos más relevantes para la ejecución del mismo. Además, se les indicó utilizar el método empleado habitualmente para analizar las muestras de análisis rutinario. El comité científico se comprometió a mantener la confidencialidad en el manejo de la información de cada participante desde el inicio del ejercicio. Para garantizar ese objetivo, cada laboratorio recibió un código alfabético, único de identificación, válido exclusivamente para este ejercicio y conocido solamente por el laboratorio participante y el Comité científico de la prueba interlaboratorial FPI-CIRA/UNAN-EA-01.

La lista de los laboratorios que participaron en el presente Ensayo de Aptitud FPI-CIRA/UNAN-EA-01, se presentan a continuación:

- Laboratorio Lambda, Costa Rica
- Laboratorio Químico AQYLA S.A., Costa Rica
- Centro de Investigación y de Servicios Químicos y Microbiológicos-CEQIATEC, Costa Rica
- Laboratorio de análisis químicos y ambientales GAIA S.A., Costa Rica
- Laboratorio de Análisis y Servicios Químicos, LASEQ, Costa Rica
- Laboratorio Físico – Químico, HIDROCEC, Costa Rica
- Unidad de Servicios Técnicos de Laboratorio, Costa Rica
- LabServices Laboratorio de Aguas y Alimentos, S. A., Costa Rica
- AGQ Labs and Technological Services, Costa Rica
- Laboratorio de Análisis Ambiental, Universidad Nacional, Costa Rica

- Agrotec Laboratorios Analíticos S.A., Costa Rica
- Laboratorio Geoquímica Centro de Se
- rvidios de Recursos Geotérmicos, Costa Rica
- Laboratorio Ambiental PRONIC Nicaragua
- Laboratorio Químico S.A. LAQUISA, Nicaragua
- Laboratorios Bengoechea, S.A, Nicaragua
- ENACAL LEON, Nicaragua
- Laboratorio de Biotecnología, UNAN-Managua, Nicaragua
- Laboratorio de agua UNAN-LEON, Nicaragua
- Laboratorio del Centro Nacional de Diagnóstico y Referencia CDNR MINSA, Nicaragua
- Laboratorio de Geoquímica de ENEL, Nicaragua
- CETEAL – UNI, Nicaragua
- Laboratorio de Geoquímica – MEM, Nicaragua
- PIENSA-UNI, Nicaragua
- Centro para la Investigación en Recursos Acuáticos de Nicaragua CIRA / UNAN-Managua, Nicaragua

Las diferentes metodologías analíticas utilizadas por los participantes se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Métodos de análisis utilizados por los laboratorios participantes en el ensayo de aptitud FPI-CIRA/UNAN-EA-01.

Métodos	Variables analizadas			
	Conductividad eléctrica a 25°C	Dureza Total como CaCO ₃ ,	Dureza Cálcica como CaCO ₃ ,	Calcio y Magnesio
Electrométrico/ Potenciométrico	A, AA, B, BB, D, DD, F, G, H, J, K, L, M, N, O, P, Q, R, S, V, W, C, CC,			
Cromatografía de iones				O
Titrimétrico del EDTA		A, B, BB, C, CC, DD, F, G, J, L, M, P, Q, R, S, U	A, BB, C, CC, DD, F, G, L, M, P, Q, R, S, U	A, BB, CC, DD, F, G, M, R, S, U
Espectrofotometría de Absorción Atómica		N		C, J, L, N, Q, W
ICP		K, V	K, V	B, K, V

Asesoría científico técnica del Laboratorio Costarricense de Metrología (LACOMET)

La asesoría científico técnica del Laboratorio Costarricense de Metrología (LACOMET), se materializó en las siguientes actividades: Asignación del valor del ítem de ensayo de conductividad eléctrica y el valor estimado de la desviación adecuada siguiendo los requerimientos de la Norma Internacional ISO/IEC 13528:2016. Acompañamiento en las pruebas de estabilidad y homogeneidad de los

ítems de ensayo, las cuales fueron realizadas bajo los requerimientos de la Norma Internacional ISO/IEC 13528:2016. LACOMET aseguró la estabilidad de las muestras durante el transporte de los ítems de ensayos entregados a los laboratorios de Costa Rica. El laboratorio LACOMET se encargó de entregar los ítems de ensayo a los laboratorios ambientales participantes en Costa Rica y de la recepción de los resultados.

Preparación de los ítems de ensayos

Los ítems de ensayo fueron preparados en el Laboratorio Nacional de Metrología (LANAMET) por el comité científico y organizador, a partir de materiales de alta pureza. Se realizaron dos lotes individuales uno conteniendo el ítem de conductividad eléctrica y otro donde se preparó el ítem para dureza total, dureza cálcica, calcio y magnesio, mediante técnicas de dilución gravimétrica, empleando agua desionizada con una resistividad $\geq 18 \text{ M}\Omega$, en recipientes nuevos de vidrio y de plástico respectivamente, previamente acondicionados e identificados.

El lote de conductividad se agitó con magneto en un agitador magnético modelo Isotemp marca Fisher Scientific; para el lote de dureza total, dureza cálcica, calcio y magnesio se utilizó un agitador StedFast Stirrer modelo SL 2400 marca Fisher Scientific. Ambos lotes se dejaron con agitación continua por al menos 24 h en un cuarto limpio a una temperatura controlada.

La subdivisión del lote de conductividad eléctrica se realizó en recipientes plásticos de HDPE de 125 mL de boca ancha, el ítem de dureza total, dureza cálcica, calcio y magnesio se embaló en recipientes plástico de HPDE de 250 mL. Cada ítem fue debidamente identificado, manipulado y llenado con un dispensador manual. Los ítems de ensayos fueron colocados en una bolsa plástica de polietileno codificada inequívocamente y sellada herméticamente.

Verificación de la homogeneidad y estabilidad de los ítems de ensayos

Con la finalidad de verificar la homogeneidad y estabilidad de los ítems de ensayos, se tomaron, aleatoriamente, 24 ítems de ensayos de cada lote. El personal de LACOMET trasladó 12 a sus instalaciones en Costa Rica y CIRA/UNAN-Managua dejó 12, para realizar la evaluación de la homogeneidad (10 ítems) y la evaluación de la estabilidad (2 ítems), siguiendo los lineamientos de la norma ISO/IEC 13528:2016 [1]. Se verificó la ausencia de tendencias por preparación y por medición de los ítems de ensayos. Además, se descartó la presencia de ítems de ensayos con varianzas atípicas, mediante la prueba de Cochran, con un 95 % de confianza [2].

El criterio de evaluación para establecer si el lote es homogéneo se presenta en la siguiente ecuación (1):

$$\text{Criterio: } S_s \leq 0,36_{pt} \quad (1)$$

Donde: S_s – es la desviación típica entre muestras, y

σ_{PT} es la desviación típica para la evaluación de aptitud

Los ítems de ensayos se consideran suficientemente homogéneos si se cumple esta condición.

Con la finalidad de verificar la estabilidad de los ítems de ensayos, una vez finalizado el período de recepción de resultados de los participantes, los ítems de ensayos se analizaron y se comparó el promedio de los valores obtenidos con el promedio de las mediciones del estudio de homogeneidad, siguiendo los lineamientos de la norma ISO/IEC 13528:2016 [1]. Los ítems de ensayos analizados fueron sometidos a las mismas condiciones de transporte y almacenamiento que los ítems entregados a los participantes.

El criterio de evaluación para establecer la estabilidad del lote de ítems preparados para ser entregados a los participantes, se presenta en la siguiente ecuación (2):

$$\text{Criterio: } |\bar{y}_1 - \bar{y}_2| \leq 0,3 \sigma_{PT} \quad (2)$$

Donde: $|\bar{y}_1 - \bar{y}_2|$ es la diferencia entre el promedio general de las mediciones obtenidas en la revisión previa a la distribución (homogeneidad) \bar{y}_1 y el promedio general de los resultados obtenidos en la revisión de la estabilidad \bar{y}_2

σ_{PT} es la desviación típica para la evaluación de aptitud

Los ítems de ensayos se consideran suficientemente estables si se cumple esta condición.

Los equipos empleados para realizar las mediciones de homogeneidad y estabilidad se describen en el Tabla 3.

Tabla 3. Equipos empleados para la medición de los ítems de ensayos en LACOMET, Costa Rica y en CIRA/UNAN-Managua *.

Ítem de ensayo	Instrumento	Marca	Modelo
Calcio y magnesio	Cromatógrafo de Iones	Metrohm	IC Flex 930
Conductividad eléctrica	Medidor de conductividad eléctrica	YSI	3200
Dureza total y Calcio	Bureta, Clase A de 10 ml *	Fisher Scientific	Semi automática

La Dureza cálcica y el magnesio fueron determinados por cálculo a través de fórmulas estequiométricas en el CIRA/UNAN-Managua.

Asignación de valores a los ítems de ensayos

Para el caso del ítem de Conductividad Eléctrica, LACOMET fue el encargado de determinar el “valor asignado”, el cual fue obtenido del promedio de las mediciones de homogeneidad. Para este caso, puede referenciarse la ecuación (3) para el valor asignado y la ecuación (4) para su incertidumbre.

$$x_{pt} = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^2 x_{i,j}}{2n} \quad (3)$$

$$u(x_{pt}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^2 (x_{i,j} - \bar{x})^2}{n(n-1)} + u^2(\bar{x}_{med})} \quad (4)$$

Donde:

x_{pt} es el valor asignado para el ítem de ensayo,

$x_{i,j}$ es la medición realizada a la réplica del ítem de ensayo,

n es la cantidad de ítems de ensayos analizados para la caracterización,

\bar{x}_{med} es el promedio calculado a partir de las mediciones realizadas por el LACOMET.

Para estimar el "valor asignado" para el ítem de ensayo de calcio y de magnesio, se utilizó el promedio de los resultados obtenidos por LACOMET y por el CIRA/UNAN-Managua. En el caso del CIRA/UNAN-Managua fue determinado a partir de los resultados obtenidos en una caracterización del ítem de ensayo con la técnica volumétrica y para el caso de LACOMET a partir de los resultados obtenidos en una caracterización del ítem de ensayo con la técnica por cromatografía de iones. Para ello, se midieron 10 ítems de ensayos por duplicado en condiciones de repetibilidad y el promedio de dichas mediciones fue designado como valor asignado del ítem de ensayo. Puede referenciarse la ecuación (5) para el valor asignado y la ecuación (6) para su incertidumbre.

$$x_{pt} = \frac{\bar{x}_{LACOMET} + \bar{x}_{CIRA/UNAN}}{2} \quad (5)$$

$$U(x_{pt}) = \frac{U_{LACOMET} + U_{CIRA/UNAN}}{2} \quad (6)$$

Donde:

x_{pt} es el valor asignado al ítem de ensayo de calcio y de magnesio, a partir de los promedios obtenidos por el LACOMET y el CIRA/UNAN

$\bar{x}_{LACOMET}$ es el promedio calculado a partir de las mediciones realizadas por el laboratorio LACOMET.

$\bar{x}_{CIRA/UNAN}$ es el promedio calculado a partir de las mediciones realizadas por el laboratorio CIRA/UNAN.

$U_{LACOMET}$ es la incertidumbre expandida reportada por el LACOMET, con un K=2; para un 95% de confianza

$U_{CIRA/UNAN}$ es la incertidumbre expandida reportada por el CIRA/UNAN, con un K=2; para un 95% de confianza

Desviación típica para la evaluación de aptitud, σ_{PT}

La desviación típica adecuada para la evaluación de aptitud de las mediciones de conductividad eléctrica fue definida a partir de un porcentaje del valor asignado, de acuerdo con lo recomendado en [4]. En dicha referencia se establece que, para la mayor parte de mediciones de conductividad eléctrica en agua natural, se espera que la variabilidad intralaboratorial sea del 1% del valor medido y que la variabilidad interlaboratorial sea un múltiplo de ésta. Según el criterio técnico del Comité Científico/Técnico del proveedor, para un nivel bajo de conductividad se definió una variabilidad interlaboratorial esperada igual a 2 veces la variabilidad intralaboratorial definida en [4], es decir, igual al 2 % del valor medido.

Para todos los demás ítems de ensayos Dureza total, Dureza cálcica, Calcio y Magnesio, su desviación típica para la evaluación de aptitud, se calculó utilizando un modelo empírico de la curva de Horwitz (ecuación 7), un modelo general para estimar la reproducibilidad de métodos analíticos en químicos [1].

$$\sigma_R = \begin{cases} 0,22c & \text{cuando } c < 1,2 \times 10^{-7} \\ 0,02c^{0,8495} & \text{cuando } 1,2 \times 10^{-7} \leq c \leq 0,138 \\ 0,01c^{0,5} & \text{cuando } c > 0,138 \end{cases} \quad (7)$$

Donde:

c es la fracción de masa de la especie química a ser determinada, con $0 \leq c \leq 1$.

Entrega de los ítems de ensayos

Para los laboratorios ambientales de Nicaragua, las muestras ó ítems de ensayos fueron entregadas en el CIRA/UNAN-Managua el 06 de octubre de 2017. Para los laboratorios de Costa Rica, fueron trasladadas desde Nicaragua por el personal de LACOMET y entregadas a los participantes en la semana del 18 al 25 de octubre de 2017 en las instalaciones del LACOMET en San Pedro de Oca, San José, Costa Rica.

Desempeño de los laboratorios

Para la evaluación del desempeño de los laboratorios participantes se utilizó el z-puntaje (z-score), de acuerdo con la norma INTE 13528:2016 y la norma ISO/IEC 17043:2011. El z-puntaje permite la evaluación del sesgo reportado por el participante con respecto al valor de referencia asignado para el ítem de ensayo utilizado, considerando la desviación estándar esperada para el ensayo de aptitud. Puede referenciarse la ecuación (8) para establecer el z-puntaje para cada participante para cada variable evaluada.

$$Z_i = \frac{\bar{x} - x_i}{\sigma_{pt}} \quad (8)$$

Donde:

\bar{x} es el valor asignado para el ítem de ensayo correspondiente,

x_i es la medición del ítem de ensayo correspondiente reportada por el participante ,

σ_{pt} es la desviación estándar para la evaluación de aptitud para el ítem de ensayo correspondiente,

Z_i es el z-puntaje (z-score) calculado para el participante i .

La interpretación de los resultados obtenidos por los participantes se efectuaron, de acuerdo a la Tabla siguiente:

Tabla 4 - Criterios para la calificación convencional, establecidos según la z-puntaje.

$-3 \geq z$	Resultado Insatisfactorio
$-3 < z < -2$	Resultado Cuestionable
$-2 \leq z \leq 2$	Resultado Satisfactorio
$2 < z < 3$	Resultado Cuestionable
$3 \leq z$	Resultado Insatisfactorio

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Resultados de la prueba de homogeneidad de los ítems de ensayo

En las Tablas sucesivas se muestran los resultados de la Prueba de Homogeneidad para cada ítem de ensayo.

Lote de conductividad eléctrica

Tabla 5. Resultados duplicados de 10 ítems de ensayo en la medición de Conductividad eléctrica realizada por el LACOMET, para la prueba de la homogeneidad.

Identificación del ítem de ensayo	Réplica 1	Réplica 2
AN-50	641,25	645,99
AN-48	643,57	646,28
AN-36	645,89	644,3
AN-13	642,90	647,03
AN-46	644,59	645,37
AN-27	645,34	646,21
AN-54	643,28	645,47
AN-08	646,26	644,62
AN-04	644,25	647,22
AN-10	644,31	644,61

Prueba de homogeneidad: Criterio: $s_s \leq 0,3\sigma_{pt}$

$$\sigma_{pt} = 12,90 \mu S/cm \quad s_s = 1,12 \mu S/cm \quad 0,3 \cdot \sigma_{pt} = 3,87 \mu S/cm$$

$$1,12 \leq 3,87$$

Lote de Dureza total

Tabla 6. Resultados duplicados de 10 ítems de ensayo en la medición de Dureza Total realizada por el CIRA/UNAN-Managua para evaluar la homogeneidad del lote.

Identificación del ítem de ensayo	Réplica 1	Réplica 2
AN-01	162,09	162,04
AN-10	161,99	162,01
AN-16	162,04	162,59
AN-26	161,99	162,63
AN-32	162,01	161,65
AN-38	162,04	162,11
AN-42	162,02	162,02
AN-53	162,59	162,07
AN-59	162,05	162,01
AN-62	162,59	162,06

Prueba de homogeneidad: Criterio: $s_s \leq 0,3\sigma_{pt}$

$$\sigma_{pt} = 12,03 \text{ g/kg} \quad s_s = 0,60 \text{ g/kg} \quad 0,3 \cdot \sigma_{pt} = 3,61 \text{ g/kg}$$

$$0,60 \leq 3,61$$

Lote de Dureza cálcica

Tabla 7. Resultados duplicados de 10 ítems de ensayo en la medición de Dureza Cálcica realizada por el CIRA/UNAN-Managua, para establecer homogeneidad del lote

Identificación del ítem de ensayo	Réplica 1	Réplica 2
AN-01	70,16	70,20
AN-10	70,56	70,17
AN-16	70,14	70,13
AN-26	70,19	70,59
AN-32	70,14	70,59
AN-38	70,60	70,09
AN-42	70,06	70,21
AN-53	70,17	70,15
AN-59	70,20	70,18
AN-62	70,56	70,56

Prueba de homogeneidad: Criterio: $S_s \leq 0,36_{pt}$

$$\sigma_{pt} = 5,90 \text{ g/kg}$$

$$s_s = 0,02 \text{ g/kg}$$

$$0,3 \cdot \sigma_{pt} = 1,77 \text{ g/kg}$$

$$0,02 < 1,77$$

En la tabla 8 se presentan los resultados obtenidos por CIRA/UNAN-Managua, en la medición de Calcio por el Método Titrimétrico del EDTA, para determinar la homogeneidad del lote de ítems de ensayos, en la tabla 9 se presentan los resultados obtenidos por LACOMET por el método por cromatografía iónica, expresados en g.kg^{-1} .

Tabla 8. Resultados duplicados de 10 ítems de ensayo en la medición de Calcio realizada por el CIRA/UNAN-Managua, en mg.l^{-1} .

Identificación del ítem de ensayo	Réplica 1	Réplica 2
AN-01	28,12	28,14
AN-10	28,28	28,13
AN-16	28,11	28,11
AN-26	28,13	28,29
AN-32	28,11	28,29
AN-38	28,30	28,09
AN-42	28,08	28,14
AN-53	28,12	28,11
AN-59	28,14	28,13
AN-62	28,28	28,31

Prueba de homogeneidad: Criterio: $S_s \leq 0,36_{pt}$

$$\sigma_{pt} = 2,71 \text{ g/kg}$$

$$s_s = 0,02 \text{ g/kg}$$

$$0,3 \cdot \sigma_{pt} = 0,81 \text{ g/kg}$$

$$0,02 < 0,81$$

Tabla 9. Resultados duplicados de 10 ítems de ensayo en la medición de Calcio realizada por el LACOMET.

Identificación del ítem de ensayo	Réplica 1	Réplica 2
AN-02	28,13	28,39
AN-18	28,04	28,17
AN-28	28,06	28,16
AN-23	28,06	28,17
AN-47	28,04	28,18
AN-39	28,06	28,16
AN-06	28,14	28,17
AN-34	28,11	28,13

AN-49	28,19	28,12
AN-29	28,23	28,16

FUENTE: CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN LACOMET 15801317.

Prueba de homogeneidad: Criterio: $S_s \leq 0,36_{pt}$

$$\sigma_{pt} = 2,71 \text{ g/kg} \quad s_s = 0,03 \text{ g/kg} \quad 0,3 \cdot \sigma_{pt} = 0,81 \text{ g/kg}$$

$$0,03 \leq 0,81$$

En la tabla 10 se exhiben los resultados obtenidos por CIRA/UNAN-Managua, en la medición de Magnesio por el Método Titrimétrico del EDTA, para determinar la homogeneidad del lote de ítems de ensayos, en mg.l^{-1} , en la tabla 11 se muestran los resultados obtenidos por LACOMET por el método por cromatografía iónica, expresados en (g.kg^{-1}) .

Tabla 10. Resultados duplicados de 10 ítems de ensayo en la medición de Magnesio realizada por el CIRA/UNAN.

Identificación del ítem de ensayo	Réplica 1	Réplica 2
AN-01	22,34	22,32
AN-10	22,22	22,32
AN-16	22,33	22,47
AN-26	22,31	22,37
AN-32	22,32	22,13
AN-38	22,22	22,36
AN-42	22,35	22,31
AN-53	22,46	22,34
AN-59	22,32	22,31
AN-62	22,37	22,24

Prueba de homogeneidad: Criterio: $S_s \leq 0,36_{pt}$

$$\sigma_{pt} = 2,21 \text{ g/kg} \quad s_s = 0,01 \text{ g/kg} \quad 0,3 \cdot \sigma_{pt} = 0,66 \text{ g/kg}$$

Tabla 11. Resultados duplicados de 10 ítems de ensayo en la medición de Magnesio realizada por el LACOMET.

Identificación del ítem de ensayo	Réplica 1	Réplica 2
AN-02	21,87	21,98
AN-18	21,76	21,95
AN-28	21,80	21,95
AN-23	21,82	21,96

AN-47	21,79	21,93
AN-39	21,83	21,88
AN-06	21,85	21,92
AN-34	21,90	21,85
AN-49	21,99	21,87
AN-29	21,89	21,89

FUENTE: CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN LACOMET 15801317.

Prueba de homogeneidad: Criterio: $S_s \leq 0,36_{pt}$

$$\sigma_{pt} = 2,21 \text{ g/kg}$$

$$s_s = 0,05 \text{ g/kg}$$

$$0,3 \cdot \sigma_{pt} = 0,66 \text{ g/kg}$$

$$0,05 < 0,66$$

Los resultados obtenidos establecen que la desviación típica por homogeneidad de los ítems de ensayo, contribuyen en menos del 10 % de la varianza para la evaluación de aptitud. Los ítems de ensayos para determinar conductividad eléctrica, dureza total, dureza cálcica, calcio y magnesio son lo suficientemente homogéneos para ser utilizados en el ensayo de aptitud.

Resultados de los valores asignados a los ítems de ensayo

En el Tabla 12 se resumen valores asignados y sus respectivas incertidumbres para cada ítem de ensayo.

Tabla 12. Valores asignados y sus incertidumbres correspondientes para los ítems de ensayo empleados en el ensayo de aptitud FPI-CIRA/UNAN-EA-01.

Característica evaluada	Unidades de medida	Valor asignado	Incertidumbre ^(a) expandida, U*
Conductividad eléctrica	μS/cm	645,24 ¹	8,03
Concentración de Dureza Total	mg/L como CaCO ₃	161,87 ¹	1,09
Concentración de Dureza Cálcica	mg/L como CaCO ₃	70,17 ¹	1,06
Concentración de Calcio	mg/L	28,10 ²	0,35
Concentración de Magnesio	mg/L	22,05 ²	0,46

^(a) La incertidumbre estándar de la medición se determinó conforme a la *Guide to Expression of Uncertainty in Measurement, BIPM-IEC-IFCC-ISO-IUPAC-IUPAP-OIML*, en la cual se toma en cuenta las fuentes de incertidumbres Tipo A (equipos, repetibilidad) y Tipo B (calibración del medidor de conductividad, SRM Metler Toledo, deriva del instrumento). *U se estima con un factor de cobertura de $k = 2$, para un 95 % de confianza aproximadamente. ¹ Obtenido del promedio de las mediciones de homogeneidad, incluye la incertidumbre de medida y la incertidumbre de estabilidad. ² Obtenido como el promedio del valor asignado por CIRA/UNAN-Managua y LACOMET.

Fuente: Certificado de calibración LACOMET 18201317-1 (para conductividad eléctrica).

Fuente: Certificado de calibración LACOMET 15801317.

En la Tabla 13 se exhibe la desviación típica.

Tabla 13. Desviación típica adecuada σ_{PT} utilizada para el presente ensayo de aptitud FPI-CIRA/ UNAN-EA-01.

Característica evaluada	Desviación típica para la evaluación de aptitud (σ_{pt})
Conductividad eléctrica	12,9 $\mu\text{S}/\text{cm}^1$
Concentración de Dureza Total	12,03 mg/L como CaCO_3
Concentración de Dureza Cálctica	5,90 mg/L como CaCO_3
Concentración de Calcio	2,71 mg/L
Concentración de Magnesio	2,21 mg/L

¹ Fuente: Certificado de calibración de LACOMET 18201317-1.

Resultados de la prueba de estabilidad de los ítems de ensayos

Resultados de la prueba de estabilidad

Tabla 14. Resultados duplicados de 2 ítems de ensayo en la medición de Conductividad eléctrica para evaluar la estabilidad del lote entregado a los participantes.

Identificación del ítem de ensayo	Réplica 1	Réplica 2
AN-11	644,78	646,54
AN-33	646,75	647,10

Prueba de estabilidad: Criterio: $|\bar{y}_1 - \bar{y}_2| \leq 0,3 \sigma_{PT}$

$$\sigma_{pt} = 12,9 \mu\text{S}/\text{cm} \quad 0,3 \cdot \sigma_{pt} = 3,87 \mu\text{S}/\text{cm} \quad \bar{y}_1 = 644,94 \mu\text{S}/\text{cm} \quad \bar{y}_2 = 646,29 \mu\text{S}/\text{cm}$$

$$|\bar{y}_1 - \bar{y}_2| = 1,35 \mu\text{S}/\text{cm} < 3,87 \mu\text{S}/\text{cm}$$

Tabla 15. Resultados duplicados de 2 ítems de ensayo para la Prueba de la estabilidad en la medición de Dureza Total realizada por el CIRA/UNAN-Managua.

Identificación del ítem de ensayo	Réplica 1	Réplica 2
AN-14	162,21	161,69
AN-51	162,57	161,99

Prueba de estabilidad: Criterio: $|\bar{y}_1 - \bar{y}_2| \leq 0,3 \sigma_{PT}$

$$\sigma_{pt} = 12,03 \text{ g}/\text{kg} \quad 0,3 \cdot \sigma_{pt} = 3,61 \text{ g}/\text{kg} \quad \bar{y}_1 = 162,13 \text{ g}/\text{kg} \quad \bar{y}_2 = 162,11 \text{ g}/\text{kg}$$

$$|\bar{y}_1 - \bar{y}_2| = 0,02 < 3,61$$

Item	Réplica 1	Réplica 2
AN-14	70,39	70,23
AN-51	70,29	70,32

Prueba de estabilidad: Criterio: $|\bar{y}_1 - \bar{y}_2| \leq 0,3 \sigma_{pt}$

$$\sigma_{pt} = 12,03 \text{ g/kg} \quad 0,3 \cdot \sigma_{pt} = 3,61 \text{ g/kg} \quad \bar{y}_1 = 162,13 \text{ g/kg} \quad \bar{y}_2 = 162,11 \text{ g/kg}$$

$$|\bar{y}_1 - \bar{y}_2| = 0,02 < 3,61$$

Los resultados de la prueba de estabilidad establecen que la diferencia entre los promedios de ambas mediciones contribuye en menos del 10 % de la varianza para la evaluación de aptitud, en todos los casos. Por lo tanto, se concluye que los ítems de ensayos son lo suficientemente estables para ser utilizados en el ensayo de aptitud.

Resultados reportados por los participantes

En la Tabla 17 se presentan los resultados de los participantes con la incertidumbre asociada a la medición.

Tabla 17. Resultados de la conductividad eléctrica, Dureza Total, Dureza cálcica, Calcio y Magnesio de cada participante con la incertidumbre asociada a la medición.

Código del Lab.	Valor reportado CE ($\mu\text{S/cm}$)	U^* ($\mu\text{S/cm}$)	Valor reportado Dureza Total (mg/L)	U^* (mg/L)	Valor reportado Dureza Cálcica (mg/L)	U^* (mg/L)	Valor reportado Calcio (mg/L)	U^* (mg/L)	Valor reportado Magnesio (mg/L)	U^* (mg/L)
A	649,00	5	159,84	2	62,6	2	25,09	2	23,63	2
B	669	16	163,8	1,1	-	-	22,2	2,2	17,5	1,8
C	674	0	165,95	1,12	75,35	1,11	29,68	1,08	21,75	1,42
D	675	24,98	-	-	-	-	-	-	-	-
F	649	4	172,0	0,1	75,3	0,1	30,10	0,01	23,51	0,01
G	642	1,3520	164,9	0,1226	67,33	0,1226	29,9	0,1226	21,9	0,1226
H	639,89	0,78	-	-	-	-	-	-	-	-
J	644	2	159,7	1,6	-	-	27	1,8	24,29	0,35
K	649,67	-	156,789	-	65,676	-	26,302	-	22,125	-
L	510	32	164	5	62	2	24,8	0,2	24,6	0,5
M	663	-	235,0	4,9	58,3	2,9	23,3	1,1	42,5	1,2
N	624	1	156	17	-	-	28	3	21	1
O	641	1	-	-	-	-	30,1	0,1	23,4	0,1
P	661	7,9	144,9	2,6	26,7	1,1	-	-	-	-
Q	658,1	2,2	157,91	3,3	70,4	1,16	28,16	0,47	21,29	1,02
R	654	7	161	2	70	1	28	0,5	22,1	0,5
S	628	16	162,23	1,13	69,06	0,80	27,6	0,35	22,65	0,33

U	-	-	164	-	70		28	-	23	-
V	650	3,9	151,68	0,17	64,50	0,17	25,83	0,08	21,05	0,03
W	601	1	-	-	-	-	23,13	0,33	20,48	0,06
AA	662,6	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
BB	665	-	166,32	-	69,3	-	27,78	-	23,58	-
CC	643	-	160	-	70	-	28,06	-	21,87	-
DD	641	5,9	164,24	5,7	69,25	2,9	27,73	1,3	22,95	1,0

* La incertidumbre mostrada corresponde a la incertidumbre expandida reportada por los participantes, con un $k = 2$ para un 95 % de confianza a proxímadamente.

La Representación gráfica del z-puntaje en relación a la conductividad eléctrica obtenido por los participantes con sus respectivos códigos se presenta en la Figura 1.

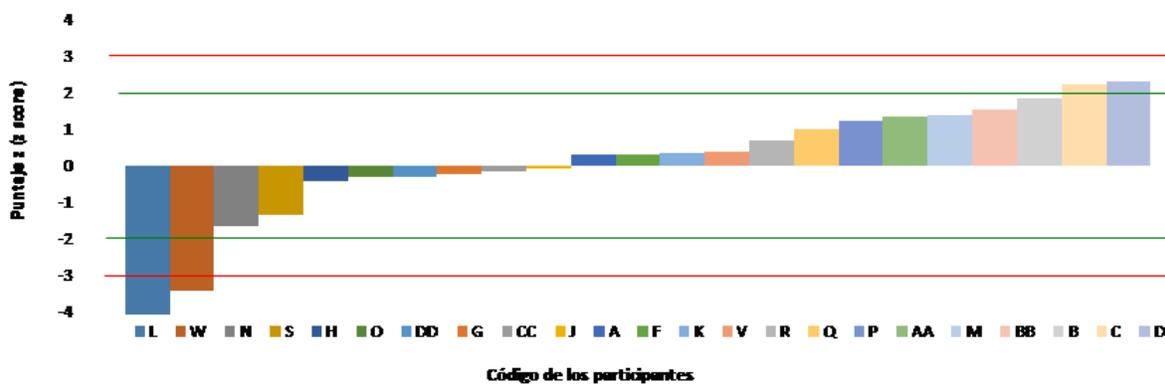


Figura 1. Resultados de z-puntaje obtenidos por los participantes para la medición de Conductividad eléctrica. (Nota: la flecha indica que el gráfico se sale de la escala)

Como puede observarse en la figura 1, para evaluar la medición de conductividad eléctrica reportaron resultados 23 de 24 laboratorios participantes. De estos, solamente 19 laboratorios con código A, B, F, G, H, J, K, M, O, R, S, V, DD, N, P, Q, AA, BB, CC obtuvieron z- puntaje entre -2 y 2, es decir las mediciones del 82,6% de los laboratorios participantes fueron satisfactorias para el estadístico evaluado. Los laboratorios con código C y D reportaron resultados cuestionables con z-puntaje entre los valores ± 2 y ± 3 (8,7%) y los laboratorios L y W reportaron resultados insatisfactorios para z-puntaje que corresponde al 8,7%.

La Representación gráfica del puntaje z obtenido para dureza total por los participantes con sus respectivos códigos en la Figura 2.

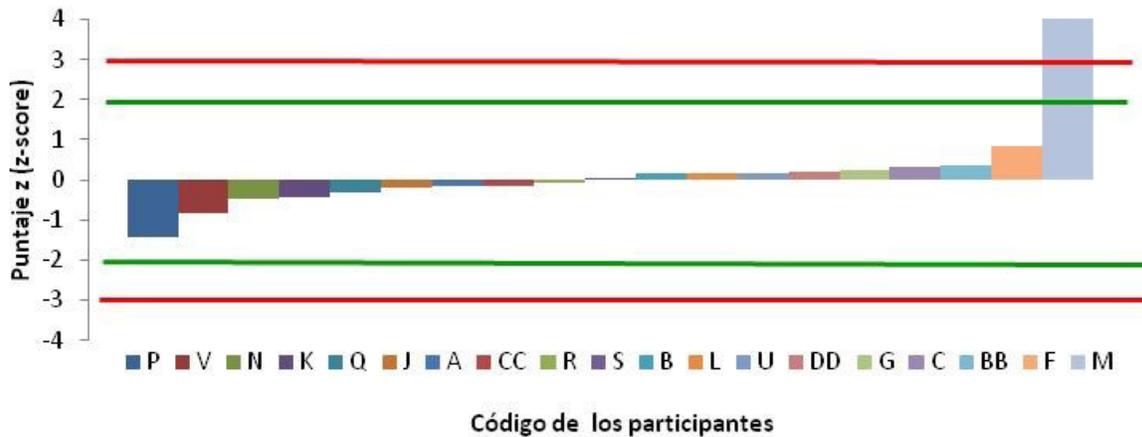


Figura 2. Resultados de z puntaje obtenidos por los participantes para la medición de Dureza Total. (Nota: la flecha indica que el gráfico se sale de la escala).

En relación a la dureza total solamente 19 laboratorios reportaron resultados. Los laboratorios A, B, C, F, G, J, K, L, N, P, Q, R, S, U, V, DD, BB, CC reportaron resultados satisfactorios correspondiente al 94,7% de los laboratorios. El laboratorio con código M reportó resultados insatisfactorios con el estadístico z-score correspondiente al 5,3% en relación al sesgo de medida.

En la figura 3 se muestra la Representación gráfica del puntaje z obtenido para dureza cálcica por los participantes con sus respectivos códigos.

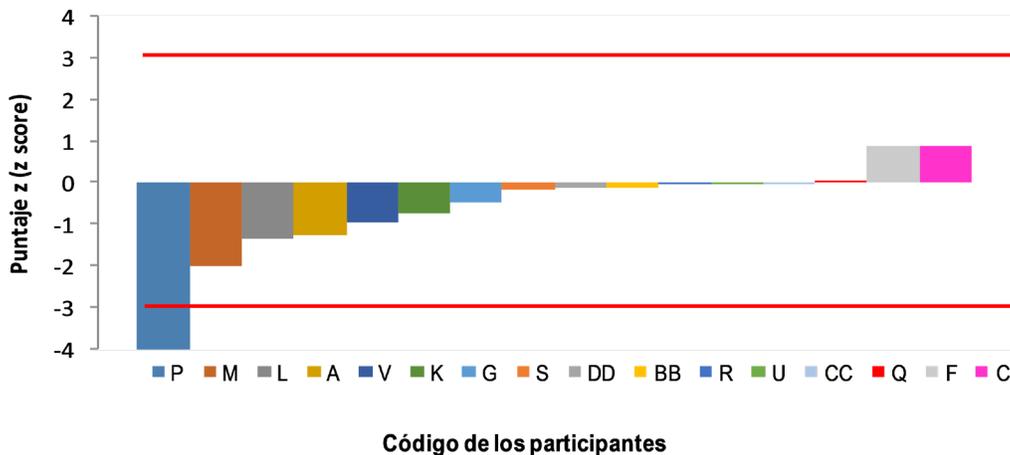


Figura 3. Resultados obtenidos por los participantes para la medición de Dureza Cálcica. (Nota: la flecha indica que el gráfico se sale de la escala).

Para evaluar la medición de dureza cálcica solamente 16 laboratorios participantes reportaron resultados. Los laboratorios A, C, F, G, K, L, Q, R, S, V, U, BB, CC, DD reportaron resultados satisfactorios, esto corresponde al 87,5% de los laboratorios que están midiendo bien a nivel de sesgo. El laboratorio con código M reportó resultados cuestionables (-2,01) para el z-puntaje correspondiente al 6,25% y el laboratorio con código P reportó resultados insatisfactorios, esto corresponde al 6,25%.

La Representación gráfica del z-puntaje en relación a la medición de calcio obtenido por los participantes con sus respectivos códigos se presenta en la Figura 4.

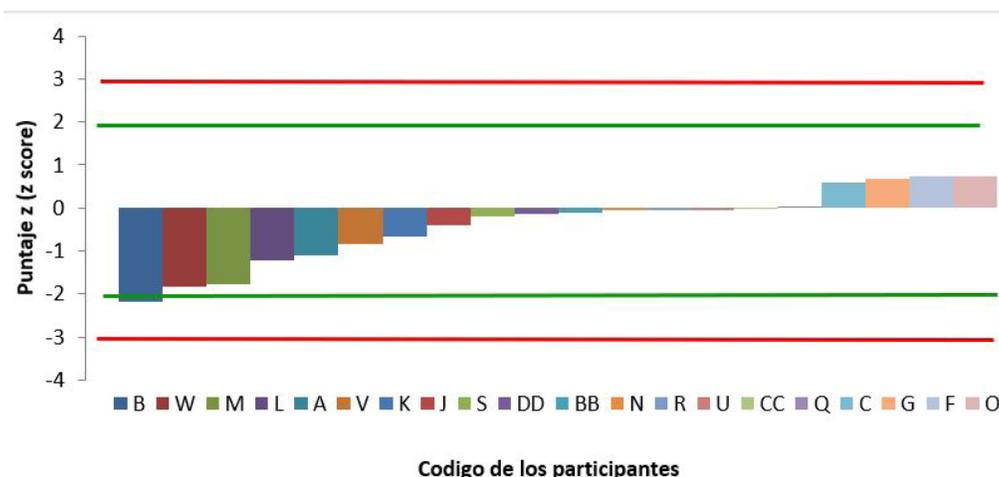


Figura 4. Resultados de z-puntaje obtenidos por los participantes para la medición de Calcio.

En lo que respecta a la medición de calcio reportaron resultados 20 laboratorios de 23 laboratorios participantes. Los laboratorios A, C, F, G, J, K, L, M, N, O, Q, R, S, U, V, W, BB, CC, DD reportaron resultados satisfactorios, correspondiente al 95% de los laboratorios que están midiendo excelentemente bien a nivel de sesgo. Un laboratorio con código B reportó resultados cuestionables para el estadístico z-score esto corresponde al 5%.

La Representación gráfica del z-puntaje en relación a la medición de magnesio obtenido por los participantes con sus respectivos códigos se presenta en la Figura 5.

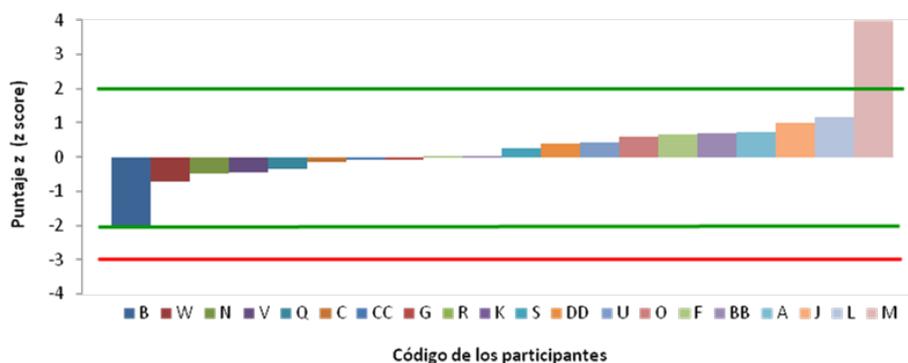


Figura 5. Resultados de z-puntaje obtenidos por los participantes para la medición de Magnesio. (Nota: la flecha indica que el gráfico se sale de la escala).

Para la medición de magnesio, 20 laboratorios reportaron resultados. Los laboratorios A, C, F, G, J, K, L, N, O, Q, R, S, V, W, U, BB, CC, DD reportaron resultados satisfactorios, esto corresponde al 90% de los laboratorios que están midiendo bien a nivel de sesgo. El laboratorio con código B reportó resultados cuestionables para el estadístico z-puntaje (-2,06) y el laboratorio con código M reportó resultados insatisfactorios, que corresponde al 5% respectivamente.

CONCLUSIONES

La medición de conductividad eléctrica presentó un buen desempeño por parte de los participantes relativo al sesgo de medida, del 82,6% satisfactorios (19 de 23 laboratorios participantes), un 8,7% cuestionables (2 de 23 laboratorios participantes) y un 8,7% insatisfactorios (2 de 23 laboratorios participantes). La medición de Dureza Total presentó un excelente desempeño por parte de los participantes relativo al sesgo de medida, siendo un 94,7% de éstos satisfactorios (18 de 19 laboratorios participantes) y solo un 5,3% insatisfactorios (1 de 19 laboratorios participantes). La medición de Dureza Cálctica presentó un buen desempeño por parte de los participantes relativo al sesgo de medida, siendo un 87,5% de éstos satisfactorios (14 de 16 laboratorios participantes), un 6,3% cuestionables (1 de 16 laboratorios participantes) y un 6,3% insatisfactorios (1 de 16 laboratorios participantes). La medición de Calcio presentó excelente desempeño por parte de los participantes relativo al sesgo de medida, siendo un 95% de éstos satisfactorios (19 de 20 laboratorios participantes), un 5% cuestionables (1 de 20 laboratorios participantes) y un 0% insatisfactorios (0 de 20 laboratorios participantes). La medición de magnesio presentó un excelente desempeño por parte de los participantes relativo al sesgo de medida, siendo un 90 % de éstos satisfactorios (18 de 20 laboratorios participantes), un 5% cuestionables (1 de 20 laboratorios participantes) y un 5% insatisfactorios (1 de 20 laboratorios participantes).

El CIRA/UNAN–Managua, ha desarrollado la competencia científica y técnica, que le permitirá establecerse como un laboratorio proveedor de Ensayos de aptitud en un mediano plazo.

El CIRA/UNAN-Managua, logró adquirir la experiencia necesaria para la organización y el desarrollo de un ensayo de aptitud, además de lograr el reconocimiento por parte de los laboratorios participantes.

A continuación se citan algunas posibles causas que pudieran influir en un desempeño No satisfactorio:

Errores analíticos

- Calibración de equipos de medición involucrados en la marcha analítica.
- Pureza y estabilidad de los materiales de referencia utilizados para los controles internos.
- Imprecisiones en la cadena de dilución, al momento de preparar las soluciones de trabajo, en los métodos que requieren de estándares de comparación para relacionar la señal analítica de la muestra a una concentración.
- Problemas instrumentales (software, longitud de onda, sistema óptico, etc)
- Eliminación de interferencias.
- Experiencia del analista en la aplicación del método (errores sistemáticos o aleatorios o una combinación de ambos).

Errores no-analíticos

- Cálculos
- Unidades
- Transcripción al formato de reporte de resultados

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- INTE-ISO/IEC 13528:2016. Métodos estadísticos para utilizar en ensayos de aptitud mediante comparaciones interlaboratorio.
- INTE-ISO/IEC 5725-2:2006. Exactitud (veracidad y precisión) de resultados y métodos de precisión – Parte 2: Método básico para la determinación de la repetibilidad y la reproductibilidad de un método de medición normalizado.
- CIRA/UNAN-Managua. (2016). Prueba Interlaboratorial: MIFIC-PTB-CIRA/UNAN-EA-02-2016. Protocolo de ensayo de aptitud para aniones en solución acuosa.
- Kardash, E., Kuselman, I., Pankratov, I., & Elhanan, S. (2013). Proficiency testing of pH and electrolytic conductivity measurements of groundwater: a case study of the difference between consensus and metrologically traceable values. *Accreditation and Quality Assurance*, 18(5), 373-381.
- INTE-ISO/IEC 17043:2010. Evaluación de la conformidad – Requisitos Generales para los ensayos de aptitud.
- Hernández García, Xinia & Venegas Padilla, Jimmy. (2017). *Certificado de Calibración LACOMET 15801317*. LACOMET, Costa Rica.
- Molina Castro, Gabriel & Venegas Padilla, Jimmy. (2017) Informe de Ensayo *LACOMET 18201317-1*. LACOMET, Costa Rica.
- Molina Marcia, Junette (2018). *Informe Final FPI-CIRA/UNAN-EA-01-2017. Determinación de Conductividad Eléctrica, Dureza Total, Dureza Cálctica, Calcio y Magnesio en solución acuosa*. CIRA/UNAN-Managua, Nicaragua.