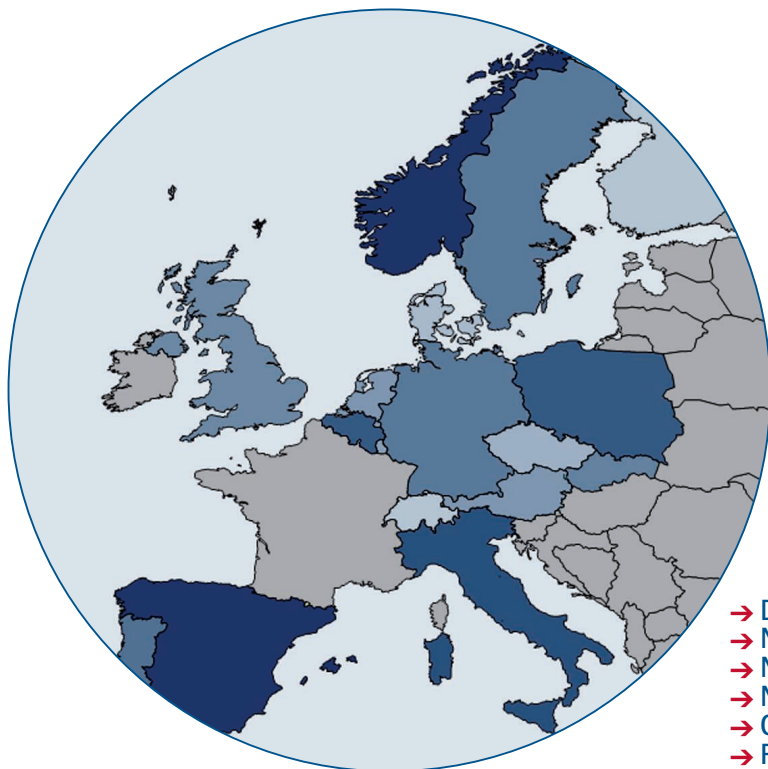




- DQO
- $\text{NH}_4\text{-N}$
- $\text{NO}_3\text{-N}$
- N total
- Orto $\text{PO}_4\text{-P}$
- P total

Ensayo interlaboratorio que confirma la calidad analítica

¡Más del 94 % de los resultados de medida presentados son correctos! Este es el excelente resultado de un **ensayo interlaboratorio internacional** llevado a cabo por el instituto holandés independiente Kiwa Water Research a finales de 2007, y en el que tomaron parte casi 300 usuarios de HACH LANGE de 18 países europeos. Cualquiera que fuera el sector – depuradoras municipales, laboratorios de investigación, instalaciones industriales – todos quedaron bien. Se analizaron los parámetros DQO, amonio-nitrógeno, nitrato-nitrógeno, nitrógeno total, ortofosfato y fosfato total utilizando **cubetas test de LANGE**. Los análisis se efectuaron y evaluaron de acuerdo con la **metodología de Youden**.



Autora: Petra Pütz
- Ing. Dipl., Química
- Aplicación de productos de laboratorio, HACH LANGE



LANGE 

Ensayo interlaboratorio 2007: Control de calidad a nivel internacional

Evaluación del ensayo interlaboratorio internacional 2007		
Parámetro	Número de valores medidos	Resultado correcto
Total	2.640	>94 %
DQO bajo	358	93 %
DQO alto	274	>95 %
NH ₄ -N*	430	85 %*
NO ₃ -N	402	>95 %
N total	382	>95 %
Orto PO ₄ -P	370	>93 %
P total	424	>95 %

Tabla 1: Calidad de los resultados de los usuarios de HACH LANGE que participaron en el ensayo interlaboratorio internacional de Kiwa Water Research en 2007

* El resultado para NH₄-N es un buen ejemplo de cómo con un ensayo interlaboratorio se pueden descubrir los errores de los usuarios. Como puede comprobarse, muchos usuarios realizaron los análisis con una cubeta-test con rango de medida incorrecto. Sus resultados de medida irregulares sobresalieron inmediatamente cuando se evaluó el ensayo interlaboratorio (véase la página 6).

Existen muchas buenas razones para participar en un ensayo interlaboratorio:

- La verificación externa de los análisis es un componente importante del aseguramiento de la calidad analítica.
- Cada usuario tiene la oportunidad de comparar la calidad de sus resultados de medida con la de los demás participantes.
- Las diferencias entre los resultados revelan errores que pueden evitarse en el futuro.

“Los usuarios de HACH LANGE trabajan de modo profesional y correctamente.”

Esta es la principal conclusión del reconocido instituto holandés Kiwa Water Research después de un ensayo interlaboratorio internacional llevado a cabo a finales de 2007. Casi 300 usuarios de HACH LANGE, de toda Europa, tomaron parte en el mismo y obtuvieron un resultado magnífico. Más del 94 % de los resultados de medida remitidos estaban dentro del intervalo de confianza y, por lo tanto, eran correctos (véase la Tabla 1).

Organización y realización

El ensayo interlaboratorio estaba basado en la metodología de Youden, lo que significa que Kiwa Water Research adicionó muestras de agua residual reales con dos concentraciones diferentes del parámetro a analizar (DQO, N total, NH₄-N, NO₃-N, Orto PO₄-P y P total). Los participantes, por lo tanto, determinaron para cada parámetro dos concentraciones distintas, que diferían en una cantidad conocida. Este concepto permite realizar más tarde un rápido análisis de los errores; por ejemplo, para

determinar si los resultados irregulares de los distintos participantes se debieron a errores sistemáticos o aleatorios. Las soluciones de los ensayos interlaboratorio preparadas se conservaron y después se enviaron por correo urgente a los diversos países al mismo tiempo. Los participantes tenían que efectuar los análisis dentro de los tres días posteriores a la recepción de las muestras, y después enviar los resultados al instituto, a más tardar, 14 días después de recibir las muestras.

Evaluación y representación de los resultados

Tras recibir los resultados, Kiwa Water Research evaluó los datos por parámetros (véanse las Figuras siguientes). Como se conocían las diferencias de concentración entre las dos muestras de cada par de Youden, se pudo chequear la precisión de los valores. No se comprobaron la reproducibilidad de los resultados individuales en el laboratorio y/o la repetibilidad.

Participantes	Sectores	Parámetros analizados
300 participantes de 18 países europeos (Bélgica, Dinamarca, Alemania, Finlandia, Gran Bretaña, Italia, Liechtenstein, Luxemburgo, Países Bajos, Noruega, Austria, Polonia, Portugal, Suecia, Suiza, Eslovaquia, España, República Checa).	Depuradoras municipales Laboratorios de investigación Industria papelera Industria alimentaria Industria química Otros	DQO bajo (LCK314, LCI500) DQO alto (LCK514, LCI400) N total (LCK238) NH ₄ -N (LCK303) NO ₃ -N (LCK339) Orto PO ₄ -P (LCK349) P total (LCK349)

Tabla 2: Participantes y parámetros del ensayo interlaboratorio internacional de Kiwa Water Research

Evaluación de los métodos

Además, para obtener una impresión de la actuación de todo el grupo de participantes, se calcularon unas notas de evaluación alternativas para el análisis de cada parámetro. Estas notas van de 0 (muy malo) a 10 (excelente), por lo que se puede ver inmediatamente si es preciso tomar medidas para mejorar y/o armonizar los métodos analíticos. La nota se deriva de las puntuaciones de los siguientes factores: porcentaje de valores erróneos, eficacia con la que se detecta la diferencia de concentración entre las dos muestras de los pares de Youden (relación de recuperación), y coeficiente de variación.

Se volvió a demostrar con total claridad la gran eficacia de las cubetas-test de LANGE. Una comparación con los resultados del ensayo interlaboratorio de los métodos estándar (ISO) muestra que los usuarios de HACH LANGE obtuvieron también unos valores buenos (véase la Tabla 3).



Kiwa Water Research es un eminente instituto independiente para agua potable, agua residual y aspectos ecológicos asociados. Tiene su sede central en los Países Bajos y cuenta con tres laboratorios para análisis químicos, microbiología e investigación de materiales totalmente equipados.

Gonny de Jong (Coordinadora de las investigaciones de laboratorio) y Marieke ten Broeke (Asistente) trabajan en el laboratorio de Kiwa Water Research para la investigación de los materiales y la analítica inorgánica. Son responsables de investigación, de desarrollo de métodos y de llevar a cabo ensayos interlaboratorio.

Gonny de Jong: "El aseguramiento de la calidad es muy importante para los laboratorios. Se compone de varios pasos:

1. Análisis de soluciones standard de concentración conocida.
2. Ensayos interlaboratorio dentro de la empresa (otros departamentos proporcionan muestras desconocidas).
3. Ensayos interlaboratorio externos".

Marieke ten Broeke: "Además de los dos primeros pasos, es muy recomendable participar de forma regular en ensayos interlaboratorio externos, ya que estos proporcionan a los participantes todavía más información acerca de sus análisis".

Gonny de Jong: "La ventaja de un ensayo interlaboratorio externo es que los participantes pueden chequear la calidad de sus propios análisis utilizando muestras reales. A diferencia de las soluciones standard, estas muestras tienen una matriz de muestra real, exactamente igual que las muestras de agua residual normales".

Marieke ten Broeke: "La participación de forma regular en tales ensayos interlaboratorio proporciona una visión de conjunto continua de la calidad analítica".

Gonny de Jong: "Si los resultados de los ensayos interlaboratorio de un participante presentan una desviación, es debido normalmente a errores cometidos durante la determinación.

Los errores más comunes son:

- Confusiones de muestras
- Preparación de la muestra (temperatura, homogeneización)
- Pipetas mal ajustadas o uso incorrecto de las mismas
- La metodología de trabajo

Con los ensayos interlaboratorio, estos errores se descubren rápidamente y pueden evitarse en el futuro".

Marieke ten Broeke: "Los resultados de este ensayo interlaboratorio con usuarios de HACH LANGE son muy buenos; igual que los de dos ensayos interlaboratorio anteriores. Son una referencia para el trabajo de los participantes".

Parámetro	ISO 2005	ISO 2006	ISO 2007	HACH LANGE 2007
Matriz: Agua residual				
DQO	7,3	7,3	8,7	8,0
NH ₄ -N	5,5	5,0	6,7	6,0
NO ₃ -N	8,0	7,3	8,0	8,0
N total	7,7	6,7	7,3	8,0
Orto PO ₄ -P	8,7	8,0	8,0	8,0
P total	8,0	6,8	7,1	7,3

Tabla 3: Notas de evaluación alternativas (escala: 0 = muy malo a 10 = excelente) para los métodos ISO y las cubetas-test LANGE de diversos ensayos interlaboratorio de Kiwa Water Research.

Fuente: Kiwa Water Research

Ensayo interlaboratorio internacional 2007: Resultados

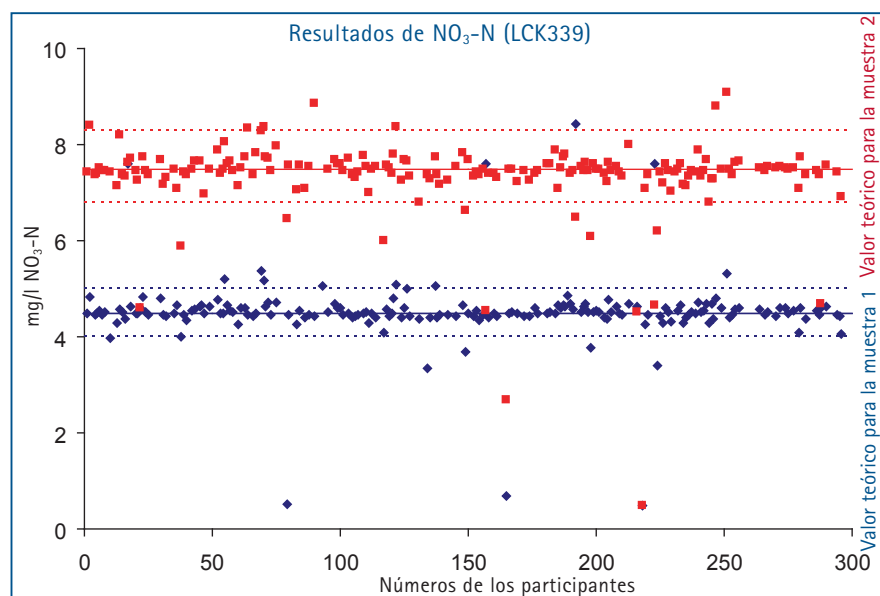


Fig. 1: Distribución de los resultados de nitrato-nitrógeno individuales alrededor de los valores teóricos: Muestra 1 = 4,5 mg/l NO₃-N, Muestra 2 = 7,5 mg/l NO₃-N. ¡Más del 95 % de los resultados son correctos!

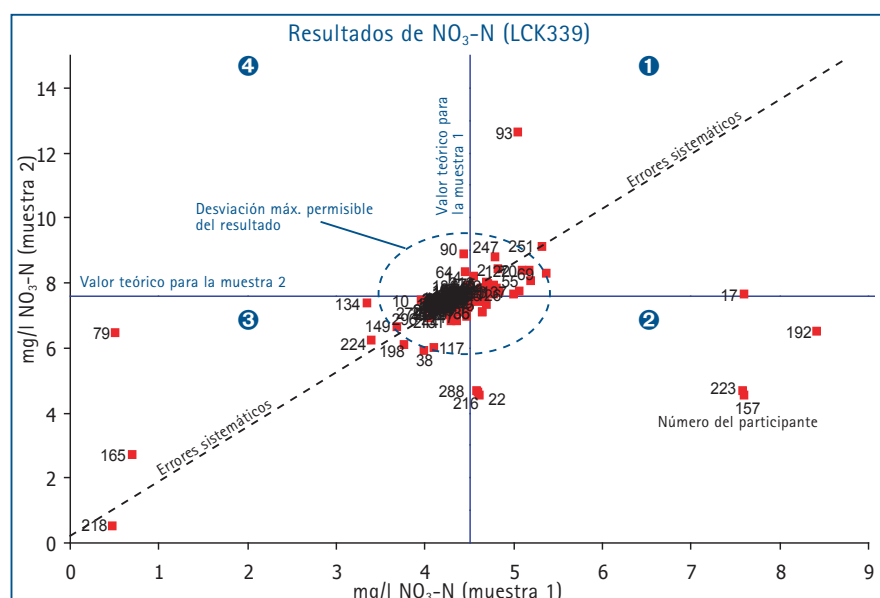


Fig. 2: Resultados de nitrato-nitrógeno en el diagrama de Youden

Representación de los resultados

Figs. 1 + 3: El diagrama de diente de sierra es una representación gráfica de los resultados obtenidos por todos los participantes para las dos muestras de un par de Youden. Las líneas continuas representan los valores teóricos y, las de trazos, las desviaciones superior e inferior máximas admisibles (o percentiles 95 y 5). Un diagrama de diente de sierra puede emplearse para comparar el resultado obtenido por cada uno de los participantes con los resultados de los otros participantes.

Figs. 2 + 4: El diagrama de Youden es un gráfico de los resultados de las dos muestras de un par de Youden. Por cada participante, el resultado obtenido de la primera muestra de un par se registra gráficamente en comparación con el resultado obtenido de la segunda muestra (eje de las x: muestra 1, eje de las y: muestra 2). La elipse alrededor de la intersección de los valores teóricos (medianas) indica la desviación admisible. El diagrama está dividido en 4 cuadrantes. Dependiendo de la posición del punto representado gráficamente, el participante puede extraer conclusiones directas acerca de cualquier error que se haya podido cometer:

- ❶ Resultado alto para las dos muestras; Si el punto representado gráficamente está en las líneas de trazos, es que se ha producido un error sistemático.
- ❷ Resultado alto para la muestra 1 y bajo para la muestra 2
- ❸ Resultado bajo para las dos muestras; Si el punto representado gráficamente se encuentra en las líneas de trazos, es que se ha producido un error sistemático.
- ❹ Resultado bajo para la muestra 1 y alto para la muestra 2.

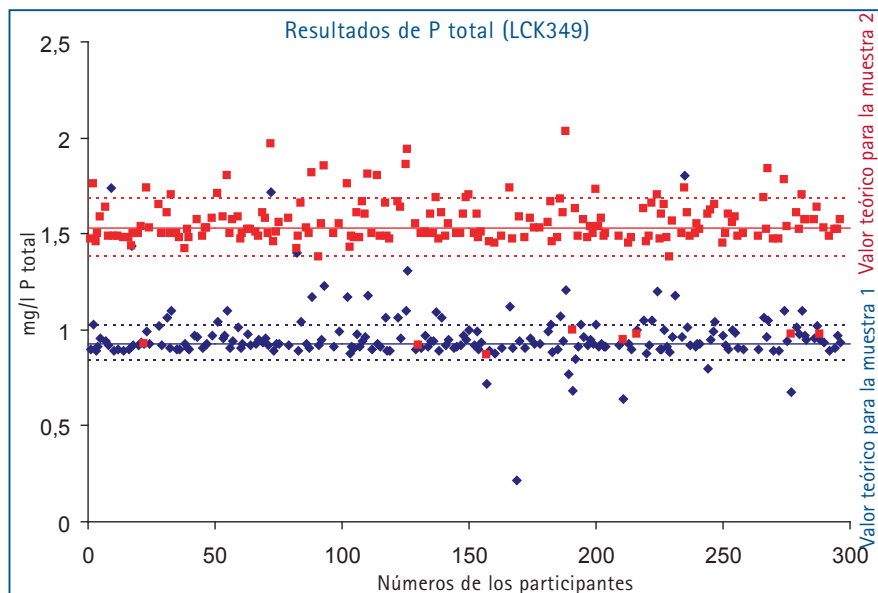


Fig. 3: Distribución de los resultados de $\text{PO}_4\text{-P}$ total individuales alrededor de los valores teóricos: Muestra 1 = 0,93 mg/l P total, Muestra 2 = 1,53 mg/l P total. ¡Más del 95 % de los valores medidos son correctos!



La intercomparación es una parte muy importante dentro de nuestro sistema de calidad ya que nos permite comparar nuestros resultados con los de otros laboratorios. Esto siempre es positivo porque nos indica si nuestros análisis se realizan correctamente. En nuestra primera participación en el evento organizado por HACH LANGE vemos que hemos obtenido unos resultados dentro de unos límites satisfactorios, lo cual nos indica que estamos en el camino correcto en la aplicación y desarrollo de nuestros métodos de trabajo.

Sabemos que la intercomparación conlleva una carga de trabajo adicional para el laboratorio pero pensamos que es muy conveniente para saber nuestro grado de precisión y exactitud. Asimismo nos informa de posibles errores sistemáticos en nuestros métodos de trabajo y así poder estar seguros de que los resultados obtenidos son correctos.

Leoncio de la Fuente
Jefe de Laboratorio
Confederación Hidrográfica del Duero

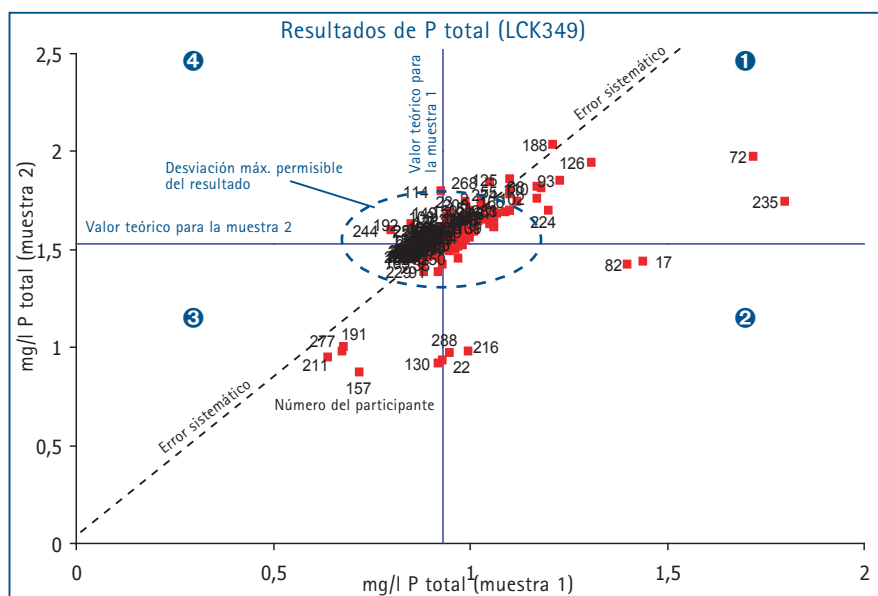


Fig. 4: Resultados de $\text{PO}_4\text{-P}$ total en el diagrama de Youden

Ensayo interlaboratorio internacional 2007: De los errores se aprende

Amonio-nitrógeno: ¿Por qué “sólo” el 85 % de los resultados fueron correctos?

Esta es la pregunta que se hicieron Kiwa Water Research y HACH LANGE una vez analizados los datos. En comparación con un resultado total de más de 94 % de valores medidos correctos, un 85 % era un porcentaje sorprendentemente bajo. Además existía un número desproporcionado de valores erróneos, especialmente en el caso de la muestra 2. Mediante una investigación dirigida, pronto se determinó el motivo. En lugar de la LCK303, muchos participantes utilizaron una cubeta-test con un rango de medida inapropiado para la concentración de la muestra, a menos que se procediera primero a diluir la misma. A consecuencia de ello, se obtuvieron algunos resultados erróneos que, por regla general, no fueron reconocidos como tales por los usuarios. Una evaluación corregida, en la que se dividieron los resultados en dos grupos (LCK303 y “no LCK303”), dio un resultado totalmente diferente:

¡Los participantes que utilizaron la LCK303 tuvieron una tasa de éxito del 94 %!

Optimización del método

El no reconocimiento de concentraciones superiores al rango de medida es, por desgracia, un problema asociado al método de determinación de amonio (azul de indofenol de acuerdo con DIN 38406 E5) y se produce independientemente del sistema analítico empleado. Cuando los valores medidos están muy por encima del rango de medida, se visualizan resultados normales, pero erróneos, demasiado bajos.

Para los usuarios de espectrofotómetros HACH LANGE existe ahora una solución para este “punto débil del azul de indofenol”: una posibilidad de evaluación adicional para cubetas-test de amonio de LANGE, con la que se reconoce y se indica inmediatamente que la concentración se encuentra por encima del rango de medida (Aplicación HACH LANGE DOC042.52.00812, descarga disponible en www.hach-lange.com).

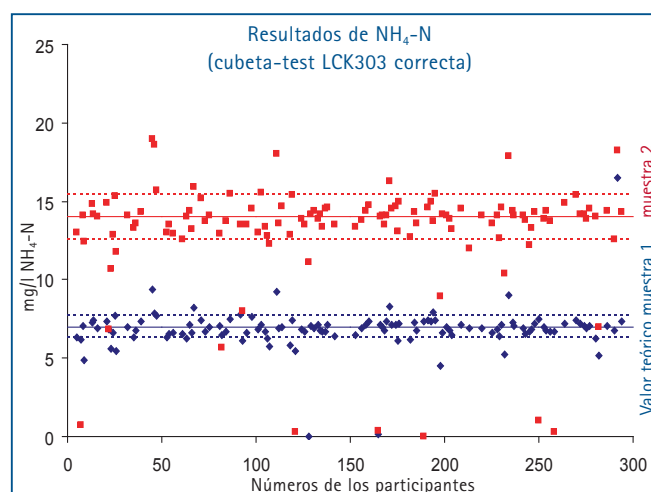


Fig. 5: Resultados del ensayo interlaboratorio internacional 2007, $\text{NH}_4\text{-N}$, medidos debidamente con LCK303. ¡El 94 % de los valores medidos son correctos!

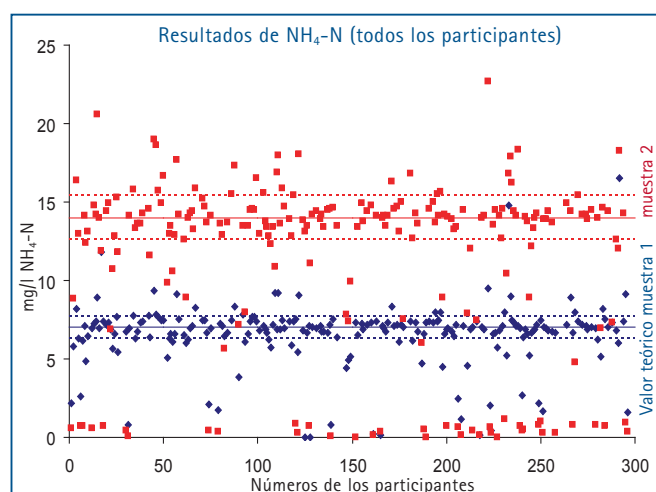


Fig. 6: Distribución de los resultados de $\text{NH}_4\text{-N}$ (todos los participantes) alrededor del valor teórico:

Muestra 1 = 7 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$, Muestra 2 = 14 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$.
El 85 % de los valores medidos son correctos.

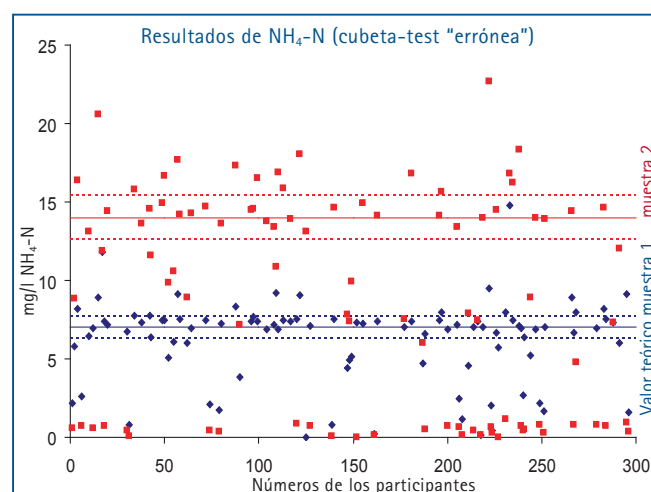


Fig. 7: Resultados del ensayo interlaboratorio internacional 2007, $\text{NH}_4\text{-N}$, utilizando una cubeta-test con rango de medida incorrecto: ¡Sólo el 66 % de los valores medidos son correctos!

Aseguramiento de la calidad analítica (ACA)

*El aseguramiento de la calidad y la analítica van unidos de forma **inexorable**. Sólo los valores medidos documentados y verificados son reconocidos oficialmente. Esto significa que las determinaciones standard, la participación en ensayos interlaboratorio y los controles de verosimilitud (dilución y/o adición de la muestra) son elementos fijos de todos los procedimientos analíticos.*

El propósito del ACA y el hecho de que vale la pena quedan demostrados por los resultados del ensayo interlaboratorio de amonio-nitrógeno. Los controles de verosimilitud hubieran revelado inmediatamente que las concentraciones estaban por encima del rango de medida. Si la medición se hubiera repetido después con una muestra diluida, se habrían obtenido los resultados correctos. De hecho, el error fue descubierto únicamente mediante el ensayo interlaboratorio de Kiwa e investigaciones encauzadas. ¿Pero qué pasa cuando tales mediciones erróneas permanecen sin ser detectadas, quizás incluso cuando se analiza una muestra de agua residual importante?



Fig. 8: ADDISTA con solución standard y dos soluciones para ensayos interlaboratorio, para chequear la precisión y exactitud de los resultados.

Conclusión

Participando en un ensayo interlaboratorio, los usuarios pueden chequear sus propias actuaciones y el método analítico en condiciones reales. Los errores sistemáticos o aleatorios se reconocen de inmediato por diferencias en los resultados y, por consiguiente, pueden evitarse al realizar medidas en el futuro. Los usuarios de HACH LANGE vienen participando en ensayos interlaboratorio con gran éxito desde hace más de 20 años (véase el Informe práctico DOC042.61.20019). Uno de éstos fue la primera comparación analítica internacional organizada por el acreditado instituto holandés Kiwa Water Research a finales de 2007.

Más del 94 % de los resultados remitidos por los casi 300 participantes de Europa fueron correctos, cualquiera que fuera el sector en el que trabajaban los usuarios (E.D.A.R., laboratorios, instalaciones industriales) y el parámetro (DQO, $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, N total, P total y Orto $\text{PO}_4\text{-P}$).

¿De los errores se aprende? Cuando se encontró la causa de las cantidades poco comunes de desviaciones de los resultados para $\text{NH}_4\text{-N}$, HACH LANGE reaccionó inmediatamente. Con una posibilidad de evaluación adicional, opcional, para LCK304, en los espectrofotómetros DR, se elimina esta fuente de error.



Bibliografía

- Kiwa Water Research "Küvetten-Test HACH LANGE", November 2007
- HACH LANGE informe práctico "Calidad contrastada: Ensayos interlaboratorio con cubetas-test", DOC042.61.20019.Jun08
- HACH LANGE Informe práctico "Resultados de medición basados en el Aseguramiento de la Calidad (ACA)", DOC040.61.10003.May07
- HACH LANGE Poster "Trabajamos juntos para asegurar la Calidad Analítica", DOC140.61.00450.Jan08



Fig. 9: Preparación de las muestras para el ensayo interlaboratorio internacional 2007 en el instituto holandés Kiwa Water Research.

Productos HACH LANGE utilizados en el ensayo interlaboratorio internacional

Cubetas-test LANGE

Parámetro	Cubeta-test LANGE	Rango de medida	Sustancia peligrosa
DQO	LCK314	15–150 mg/l	T, C
DQO	LCI500	0–150 mg/l	T, C
DQO	LCK514	100–2.000 mg/l	T, C
DQO	LCI400	0–1.000 mg/l	T, C
NH ₄ -N	LCK303	2–47 mg/l	Xn, N
NO ₃ -N	LCK339	0,23–13,5 mg/l	C
N total	LCK238	5–40 mg/l	C
PO ₄ -P (Orto + P total)	LCK349	0,05–1,5 mg/l	C, Xn



Fig. 10: Espectrofotómetro DR 3800 sc con pantalla táctil, identificación automática de cubetas-test, eliminación de valores erróneos y comparación opcional con datos de proceso



Fig. 11: Bloque termostático LT 200 para la etapa de digestión en la determinación de DQO, N total y P total



Fig. 12: Cubeta-test LCK349 Fosfato de LANGE, rango de medida 0,05–1,5 mg/l PO₄-P

Servicios de HACH LANGE



Llámenos para realizar un pedido, ampliar información o para solicitar asesoramiento.



Apoyo in situ mediante nuestro servicio de asistencia técnica y red comercial.



Aseguramiento de la calidad, con soluciones patrón, chequeo de los instrumentos y soluciones de referencia.



Seminarios y talleres: formación avanzada e intercambio de experiencias para situaciones analíticas prácticas.



Protección del medio ambiente mediante la recogida de los reactivos usados.



www.hach-lange.es
Actualizada y segura, con información y tienda on-line.

Símbolos de peligrosidad



Tóxico



Corrosivo



Nocivo



Peligroso para el medio ambiente



LANGE