



Resultados de la prueba interlaboratorio de azufre total en diesel por FRX

PA-610-C008-0026/2005



Introducción



Actualmente el análisis de azufre en combustibles es muy importante debido a la necesidad de mejorar la calidad del aire.

Lo cual obliga a productores de combustible en todo el mundo a realizar procesos de refinación más eficientes y por consecuencia, es indispensable asegurar mediciones confiables, fidedignas y reconocidas que avalen la calidad de los procesos de medición.



Definición de prueba de aptitud

De acuerdo a la *ISO/IEC GUIDE 43-1:1997*, se define prueba de aptitud como la *determinación (evaluación) del desempeño* de un laboratorio (de pruebas) mediante pruebas de intercomparación.

El CENAM en un plan de apoyo a la mejora de las mediciones en metrología química, organiza una serie de pruebas de aptitud , dentro de las cuales los laboratorios pueden participar en forma abierta.

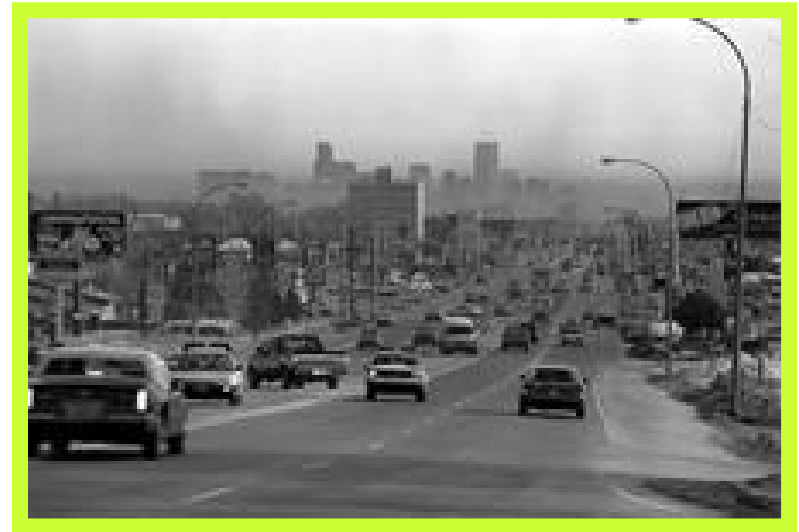


Objetivo de la Prueba

Dar la oportunidad a que cada laboratorio
vea su capacidad de medición.

Por esto mismo, no se fija un criterio de
aceptación o rechazo.

Únicamente se expone toda la
información, con el fin de que el
participante pueda rastrear las causas
de sus resultados.





Muestra utilizada en la prueba DMR 272a

Las ampollas son parte de un material de referencia certificado en el CENAM, de azufre en diesel con un valor certificado de

$0,398 \pm 0,004$ mg/g.

Este valor se encuentra soportado por los lineamientos de la guía ISO 34 "*Requisitos Generales para la competencia de productores de materiales de Referencia*".

Y ha sido evaluado por métodos analíticos aprobados y comprobados por autoridades metrológicas internacionales, a través de la prueba de intercomparación CCQM K35 y P26.1 (CCQM Comité Consultativo de la cantidad de materia) "Azufre en Diesel".



Muestra utilizada en la prueba DMR 272a



El DMR 272a fue evaluado en homogeneidad para el elemento azufre, de modo que cualquier resultado identificado posteriormente como valor extremo (atípico) no fuera atribuido a esta variable.

La muestra utilizada en esta prueba es de naturaleza similar a los materiales que en forma rutinaria son analizadas por los laboratorios participantes; matriz y concentración.



Diseño de la prueba

PA 610-C008-0026/2005

Debido a que actualmente, la participación en estas pruebas es un requisito indispensable para la acreditación de laboratorios de acuerdo a la norma NMX-EC-17025-IMNC-200, en su sección 5,9 "Aseguramiento de la calidad de los resultados de calibración y prueba", esta prueba tomo las recomendaciones de la siguientes normas para darle la solidez necesaria:

- ✚ ISO/IEC Guide 43 *Proficiency testing by interlaboratory comparisons. Part 1: Development and operation of proficiency testing schemes.*

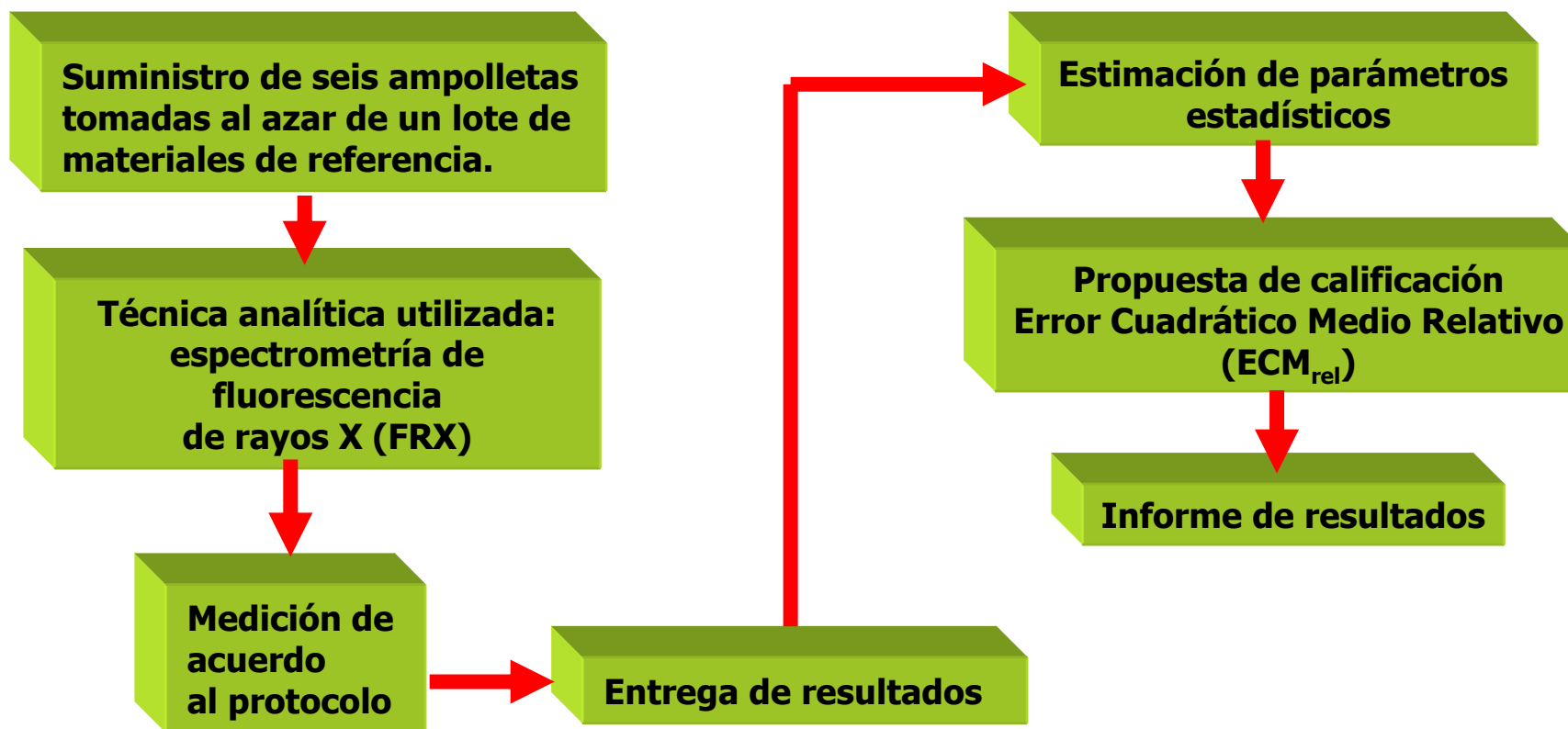
Y como complemento:

- ✚ ASTM E1301 "Development and operation of laboratory proficiency testing Programs"



Procedimiento de la prueba

Esta prueba fue diseñada como prueba interlaboratorio, donde:





Resultados Analíticos

Estimaciones de Exactitud

Sesgo

Estimaciones de precisión (dispersión)

Reproducibilidad

Resultados generales

Grafica general de resultados

ECM_{rel}



Resultados Analíticos

Estimación de Exactitud

Valor certificado = $0,398 \pm 0,004$ mg/g.

Resumen de las seis mediciones

Laboratorio Identificación	A	B	C	D	E	F	G	H	I
	Concentración de azufre (mg/g)								
<i>Media</i>	0,421	0,498	0,436	0,417	0,442	0,395	0,420	0,423	0,421
<i>Desviación estándar</i>	0,010	0,012	0,004	0,008	0,028	0,010	0,011	0,020	0,015
<i>% C.V.</i>	2,315	2,364	0,988	1,863	6,419	2,414	2,703	4,659	3,641



Resultados Analíticos

Estimación de Exactitud

Valor certificado = 0,398 ± 0,004 mg/g.

Sesgo

$$\Delta = \left| \bar{x} - \mu \right|$$

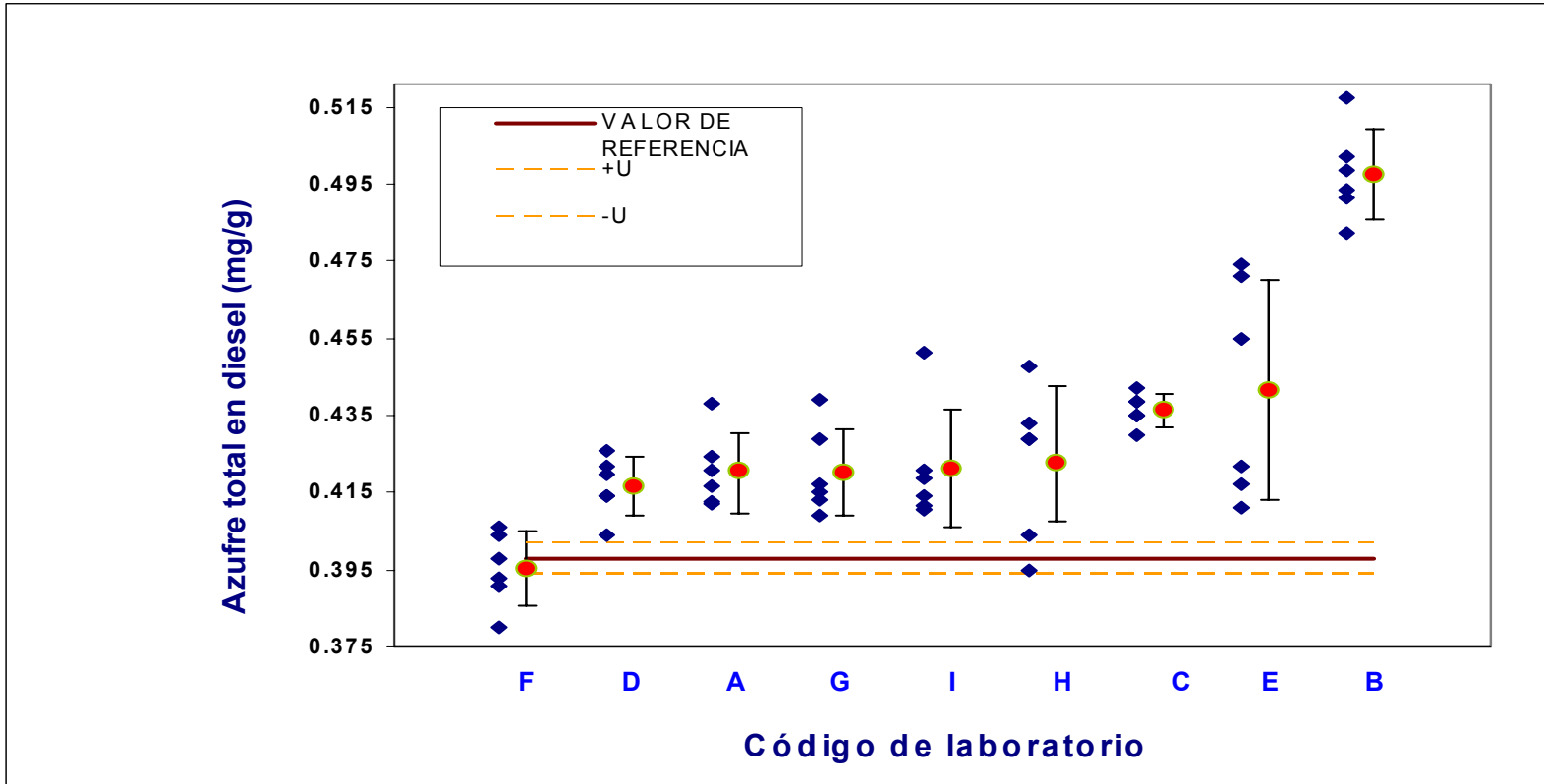
Donde;

\bar{x} = Media de las seis mediciones

μ = Valor certificado

Δ = Sesgo

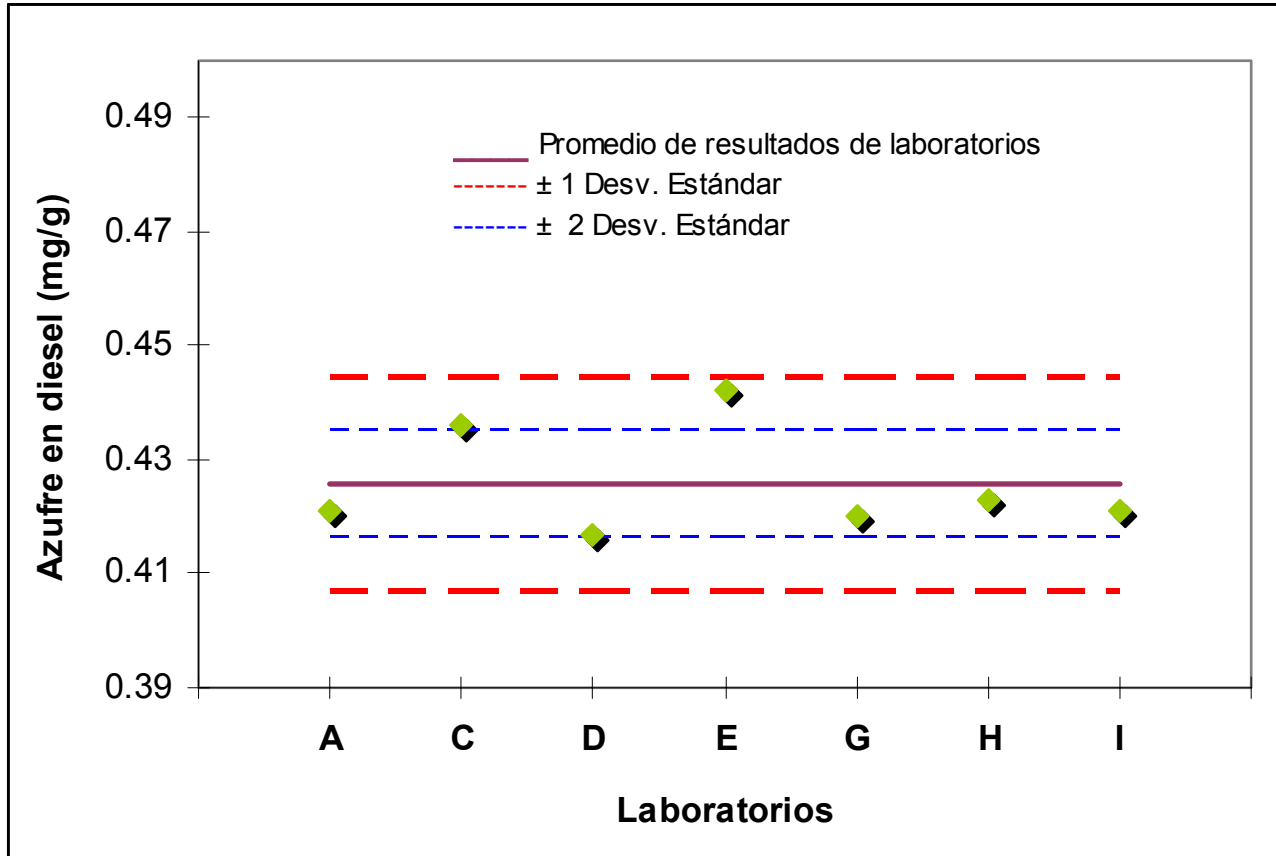
Laboratorio Identificación	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Sesgo	0,023	0,100	0,039	0,019	0,044	0,003	0,022	0,025	0,023
% Sesgo	5,8	25,2	9,6	4,8	11,1	0,7	5,6	6,3	5,8



Se muestran los resultados de cada laboratorio comparados contra el valor certificado del material, que es representado por la línea central continua (0,398 mg/g). Las líneas punteadas que aparecen a los lados, corresponden a su incertidumbre expandida ($\pm 0,004$ mg/g).

Los valores de cada laboratorio aparecen graficados como un punto que representa la media de las seis mediciones y una barra, que es la desviación estándar de las mismas.

En un lado de cada punto están graficados individualmente las seis mediciones de cada laboratorio.



Tomando el conjunto de resultados de los laboratorios se realizaron pruebas estadísticas de valores atípicos (Modelo de Dixon), quedando excluidos los laboratorios B y F.

Valor promedio = 0,426 mg/g
Desv. Estándar = 0,009



Error Cuadrático Medio

Solo como una propuesta, para observar el desempeño de cada laboratorio se utilizó el criterio del error cuadrático Medio relativo (ECM_{rel}).

Se debe considerar que cada laboratorio tiene requisitos particulares de calidad y que esta prueba no estableció criterios de aceptación o rechazo de resultados.

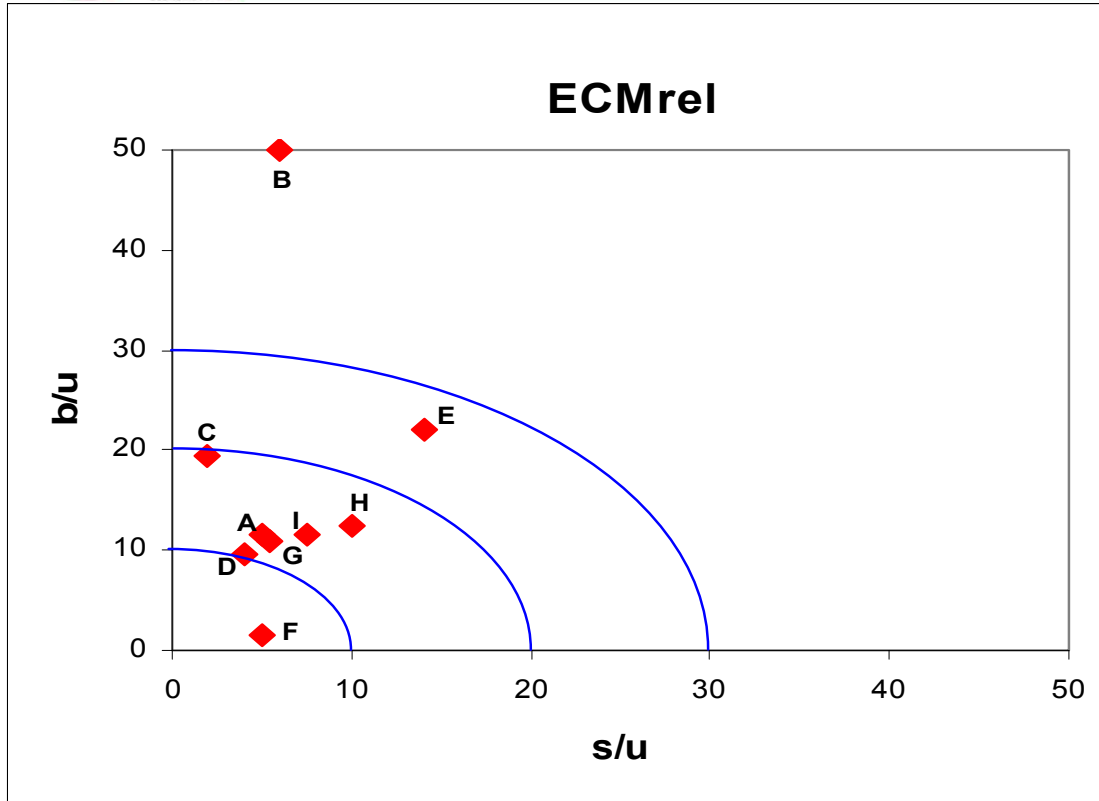
El criterio del ECM señala que un “buena” medición es aquella que se acerca más al valor cero en sesgo (exactitud b^2) y varianza (dispersión S^2).

$$ECM_{rel} = \sqrt{\left(\frac{s}{u}\right)^2 + \left(\frac{b}{u}\right)^2}$$

B
E

C
A
G
I
H

D
F



$$ECM_{rel} = \sqrt{\left(\frac{s}{u}\right)^2 + \left(\frac{b}{u}\right)^2}$$

Laboratorio	A	B	C	D	E	F	G	H	I
s	0.010	0.012	0.004	0.008	0.028	0.010	0.011	0.020	0.015
b	0.023	0.100	0.039	0.019	0.044	0.003	0.022	0.025	0.023
ECMrel	6.27	25.18	9.80	5.15	13.04	2.61	6.15	8.00	6.86



Conclusiones

- En evaluaciones de aptitud de medición es preferible enfocar la valoración hacia un punto de vista metrológico y no estadístico. Es decir, el peso que tiene la muestra utilizada es definitivo al tratarse de un MRC, y proporciona una apreciación mas objetiva y real de la competencia de medición de cada laboratorio.

- Se observa en forma general que el principal problema de medición es la ausencia de MRC confiables, debido a que el análisis por esta técnica analítica (FRX) se basa principalmente en una comparación de la muestra. Por lo que es imprescindible materiales de alto valor metrológico, que ayuden a obtener resultados exactos.



Agradecimientos

Agradecemos enormemente el amable interés de los laboratorios participantes a esta prueba de aptitud, y esperamos sinceramente que ésta sea una herramienta de mejora en sus resultados analíticos.