
ENSAYO DE APTITUD

Aguas – Análisis de elementos traza en solución acuosa

PRQ-02 / 2023

INFORME FINAL

Fecha de emisión: 29 de septiembre de 2023

INTI

Lic. Fernando Kornblit
Director
Departamento de Calidad en
las Mediciones

ÍNDICE

1. OBJETIVO	5
2. ALCANCE	5
3. DECLARACIÓN DE CONFIDENCIALIDAD	5
4. REFERENCIAS	5
5. RESPONSABILIDADES	6
6. ÍTEMS DE ENSAYO ENVIADOS	6
6.1 Preparación de los ítems de ensayo	6
6.2 Homogeneidad y estabilidad	7
7. RESULTADOS ENVIADOS POR LOS PARTICIPANTES	7
7.1. Datos enviados	7
7.2. Método de ensayo	7
8. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS	8
9. EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DE LOS LABORATORIOS	8
10. COMENTARIOS	9

INTI

LISTA DE PARTICIPANTES

Participante	Dirección
Administración Provincial del Agua - Dirección Laboratorio de Aguas	Ruta Nicolás Avellaneda Km 12,5. Resistencia, Chaco, Argentina
Aguas Santafesinas S.A. Laboratorio Santa Fe	Ituzaingó 1501. Santa Fe Capital, Santa Fe, Argentina
CIATI	Calle 20 Junio 54. Villa Regina, Rio Negro, Argentina
Funesil/Laboratorio de Control de Calidad	Guillermo Rawson 1899. Villa María, Córdoba, Argentina
Greenlab - Servicios Ecológicos Rosario SRL	Bv. Rondeau 304. Rosario, Santa Fe, Argentina
INCITAP-UNLPam / Laboratorio de Espectrometrías Atómicas	Uruguay 151. Santa Rosa, La Pampa, Argentina
Induser	Castelli 1761. Lomas de Zamora, Buenos Aires, Argentina
Instituto Nacional del Agua (INA) - Laboratorio Experimental de Calidad de Aguas (LECA)	Autopista Ezeiza-Cañuelas, tramo Jorge Newbery, km. 1,620. Ezeiza, Buenos Aires, Argentina
INTA EEA Pergamino - Laboratorio de Calidad de Alimentos, Suelos y Agua - Sector Absorción Atómica	Ruta 32, Km 4,5. Pergamino, Buenos Aires, Argentina

Participante	Dirección
INTI - Centro Oriental. Laboratorio de Espectrometría	Ruta 14 km 124. Concepción del Uruguay, Entre Ríos, Argentina
INTI - Metales, Envases, Inmunología y Productos Apícola.	Araoz 1511, Mayor Drummond, Lujan De Cuyo, Mendoza, Argentina
INTI-Departamento de Tecnología para la Producción de Cuero y Calzado	Camino Centenario entre 505 y 508, M.B.Gonnet (Parque Tecnológico CIC). La Plata, Buenos Aires, Argentina
LABCA	Av 526, Nro 1510. Tolosa, La Plata, Buenos Aires, Argentina
Laboratorio PRAXIS	Mitre 1136. General Roca, Rio Negro, Argentina
LAQEI de Russo Ana Teresita	Calle 36 Nro 105. Mercedes, Buenos Aires, Argentina
Obras Sanitarias Sociedad del Estado de San Juan	Av. José Ignacio de la Roza - oeste 272. San Juan Capital, San Juan, Argentina
Proanálisis S.A.	Ángel Justiniano Carranza 1945. CABA, Argentina
Servicio Geológico Minero Argentino - SEGEMAR	Colectora Av. Gral Paz 5445 Edificio 14. San Martín, Buenos Aires, Argentina
Unión Agrícola de Avellaneda Coop Ltda - Laboratorio Agroindustrial	Av. Circunvalación 150. Avellaneda, Santa Fe, Argentina
Xpert International S.A.	Buenos Aires 1100. General Deheza, Córdoba, Argentina

1. OBJETIVO

Los ensayos de aptitud brindan al laboratorio la posibilidad de iniciar acciones de mejora y fomentar la eficacia de sus procesos, y demostrar competencia técnica en la realización de sus ensayos.

El objetivo del presente ensayo de aptitud es mostrar el desempeño individual de los participantes en la determinación de elementos traza en solución acuosa. El presente informe detalla el desarrollo del proceso de organización, las metodologías estadísticas aplicadas, la evaluación de los datos y las conclusiones obtenidas.

2. ALCANCE

Se analizaron los siguientes parámetros:

- **Arsénico, cadmio, cromo y plomo** en concentraciones entre 20 y 100 µg/l
- **Mercurio** en concentración entre 10 y 50 µg/l.00 µg/l.

3. DECLARACIÓN DE CONFIDENCIALIDAD

El INTI preserva la confidencialidad de los participantes mediante la asignación de un código único elegido en forma aleatoria, el cual es sólo conocido por el propio participante. El tratamiento de los resultados y el informe de estos se realizan utilizando ese mismo número.

Se informa a cada participante el número que le fue asignado para el presente ensayo de aptitud.

El personal de INTI firma un compromiso de confidencialidad.

4. REFERENCIAS

1. ISO 13528:2015 Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.

2. International Vocabulary of Metrology (Basic and general concepts and associated terms (VIM 3rd version). JCGM 200:2008. BIPM

5. RESPONSABILIDADES

5.1 El grupo técnico ejecutor fue integrado de la siguiente manera:

- Coordinadora: Bioq. Laura Gattucci (INTI-SAI)
- Expertos técnicos: Lic. Ariel Galli y Lic. Osvaldo Acosta (INTI- Depto. Metrología en Ambiente y Salud)
- Experta estadística: Prof. Silvina Forastieri (INTI-SAI)

6. ÍTEMS DE ENSAYO ENVIADOS

6.1 Preparación de los ítems de ensayo

Se envió a cada participante 1 (una) solución acuosa sintética por 500 ml en medio ácido conteniendo arsénico, cadmio, cromo y plomo, y 1 (una) unidad de solución acuosa sintética por 100 ml en medio ácido oxidante conteniendo mercurio.

Las soluciones se prepararon utilizando agua desmineralizada por ósmosis inversa con tratamiento final en equipo purificador, obteniendo una conductividad menor a 1,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$. La preparación de los ítems de ensayo se efectuó de acuerdo con el procedimiento interno PQAmet-06 Ed.:4, utilizando sales y soluciones comerciales de los diferentes analitos de la preparación.

La solución conteniendo arsénico, cadmio, cromo y plomo se acidificó con ácido nítrico hasta una concentración aproximada de 1%.

La solución conteniendo mercurio se acidificó con ácido nítrico hasta una concentración aproximada de 1% y se estabilizó con agregado de dicromato de potasio.

Las soluciones enviadas a los participantes se envasaron en frascos de polietileno de 500 cm^3 sin uso, lavados convenientemente y mantenidos en agua desmineralizada por una semana, con la excepción de las soluciones para análisis de mercurio, que fueron envasadas en frascos de vidrio de 100 cm^3 .

Las muestras se enviaron a través de Correo Argentino.

6.2 Homogeneidad y estabilidad

Se verificó la homogeneidad de las muestras realizando un muestreo aleatorio de los recipientes fraccionados. El desvío entre muestras obtenido para cada parámetro puede observarse en la siguiente tabla:

Parámetro	Desvío estándar entre muestras
Arsénico µg/l	0,39
Cadmio µg/l	0,05
Cromo µg/l	0,45
Plomo µg/l	0,43
Mercurio µg/l	0,52

Se verificó la estabilidad de las muestras realizando un muestreo aleatorio de los recipientes fraccionados.

Se aplicó la instrucción del SAI: “Evaluación de la homogeneidad y estabilidad de los ítems de ensayo – IT02 PS 02”.

7. RESULTADOS ENVIADOS POR LOS PARTICIPANTES

7.1. Datos enviados

Los datos enviados por los participantes figuran en la tabla 1 del anexo 1 y en los gráficos del anexo 2.

Las determinaciones fueron realizadas entre el 5 de julio y el 7 de agosto de 2023, período durante el cual pudo determinarse la estabilidad de las muestras.

7.2. Método de ensayo

En la tabla 2 del anexo 1 pueden observarse los métodos utilizados por los participantes.

8. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS

Se obtuvo el valor medio de consenso asignado a las muestras utilizando Algoritmo A que se describe en la norma ISO 13528 [1]. Para la estimación robusta de la desviación estándar interlaboratorio (s^*) se utiliza el Algoritmo A también descrito en la mencionada norma. La incertidumbre del valor medio asignado es:

$$u_x = 1,25 \frac{s^*}{\sqrt{p}}$$

donde p es el número de participantes. Los resultados del análisis estadístico pueden observarse a continuación:

Parámetro	Valor asignado	Desviación estándar interlab. del valor asignado	Desviación estándar relativa porcentual (%)	Incertidumbre del valor asignado
Arsénico ($\mu\text{g/l}$)	46,6	9,4	20,1%	5,9
Cadmio ($\mu\text{g/l}$)	31,3	4,1	13,1%	2,4
Cromo ($\mu\text{g/l}$)	49,4	4,5	9,1%	2,7
Plomo ($\mu\text{g/l}$)	54,8	10,8	19,8%	6,6
Mercurio ($\mu\text{g/l}$)	24,9	7,5	30,2%	5,4

En esta oportunidad debemos informar un valor de consenso para el parámetro de mercurio debido a un desvío detectado en el equipo de FIMS (Flow injection Mercury System) por el cual no se ha podido realizar la caracterización del valor de referencia asignado.

9. EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DE LOS LABORATORIOS

Para evaluar el desempeño de los laboratorios participantes, se utilizó el parámetro “z” definido de la siguiente manera:

$$z = \frac{(x - x_{as})}{s_L}$$

Donde:

x es el resultado promedio de cada laboratorio

x_{as} es el valor asignado a los parámetros del ítem de ensayo;

s_L es la desviación estándar (estimador de la reproducibilidad o variancia entre laboratorios), obtenido como la desviación estándar robusta obtenida como se describió en el ítem anterior.

Los valores del parámetro z así obtenidos pueden verse en los gráficos correspondientes en el Anexo 2 y en la Tabla 3 del Anexo 1.

Es posible clasificar el resultado obtenido por cada laboratorio de la siguiente forma:

$|z| \leq 2$ satisfactorio, $2 < |z| < 3$ cuestionable, $|z| \geq 3$ no satisfactorio

10. COMENTARIOS

En la tabla siguiente se resume el número de participantes con determinaciones satisfactorias, cuestionables y no satisfactorias, evaluadas mediante el parámetro z .

Parámetro	$ z \leq 2$	$2 < z < 3$	$ z \geq 3$
Arsénico	14	1	1
Cadmio	17	1	0
Cromo	14	0	3
Plomo	14	1	2
Mercurio	11	0	1

Aquellos participantes que hayan obtenido valores de $|z|$ mayores que 2 deberían revisar la metodología empleada.

Los participantes 5 y 11 manifestaron durante la revisión preliminar de los datos un error al documentar los valores en la planilla de resultados, por lo tanto, se sugiere tomar las acciones pertinentes para evitar su repetición.

Usted puede consultar el informe en <https://www.inti.gob.ar/areas/metrologia-y-calidad/interlaboratorios> , el que estará vigente por un tiempo limitado, de detectar alguna anomalía notificar a interlab@inti.gob.ar.

De requerir asistencia o asesoramiento posterior, o por apelaciones, dirigirse a interlab@inti.gob.ar.



INTI



INTI

Tabla 1
Datos enviados por los participantes

N° Part	Arsénico µg/l		Cadmio µg/l		Cromo µg/l		Plomo µg/l		Mercurio µg/l	
	Dato	U exp k=2	Dato	U exp k=2	Dato	U exp k=2	Dato	U exp k=2	Dato	U exp k=2
1	42	5,34	27,1	6,04	50	7,54	52,4	9,43	20,9	6,74
2	43,7	26%	29,5	21%	50,4	24%	61,6	23%	22,5	19%
3	51	4	32,2	3,2	47,4	2,3	56,8	7,4	24,6	1
4	-	-	-	-	-	-	-	-	33	-
5	500	-	38	-	70	-	30	-	50	-
6	45	2	32	2	53	2	63	3	-	-
7	68,78	21%	34,03	15%	52,67	9%	58,75	6%	17,53	16%
8	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	-	-	27,7	-	48	0,06	39,4	-	-	-
11	51,8	10,4	29,6	5,9	12,9	2,6	59,8	12	16,8	3,4
12	-	-	29	3	-	-	-	-	22,0	1,0
13	43	-	29	-	50	-	54	-	24	-
14	-	-	31	3	48	3	48	5	-	-
15	32,11	0,0196	34,03	0,0334	53,84	0,0263	47,33	0,1901	-	-
16	49	4	33	6	50	5	65	9	-	-
17	44,6	0,08	35,2	0,03	45,1	0,05	60,5	0,01	-	-
18	32	± 0,1	26	± 0,1	5	± 0,1	5	± 0,2	-	-
19	44	-	42	-	54	-	59	-	23	-
20	40,01	1,13	25,87	1,65	51,19	0,57	93,56	3,65	21,69	1,62
21	55	3,4	34	4,2	45	5,8	58	3,6	37	11,2

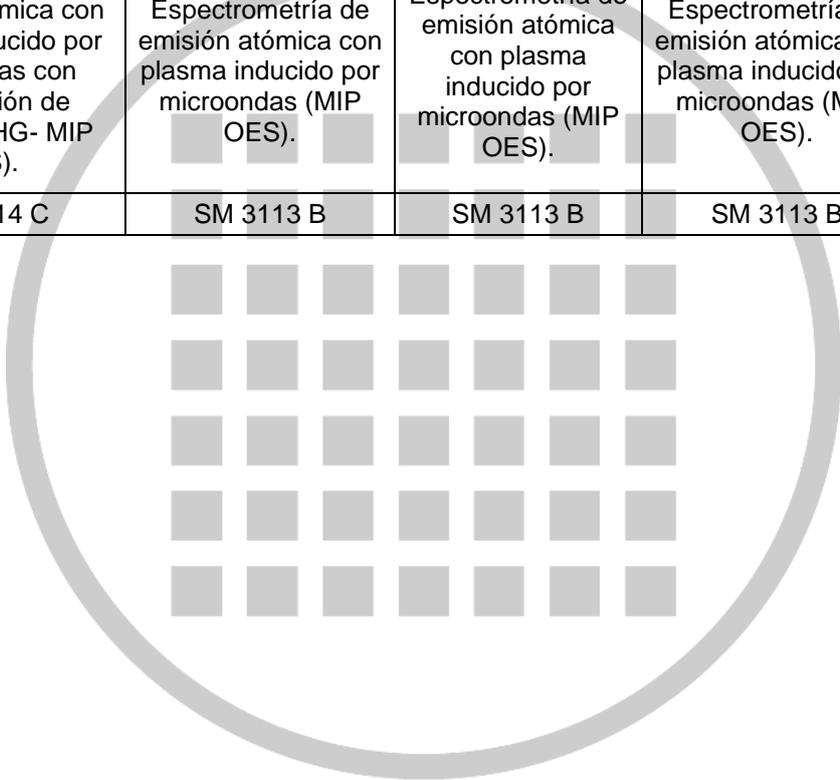
INTI

Tabla 2
Métodos utilizados por los participantes

Nº de Part.	Arsénico	Cadmio	Cromo	Plomo	Mercurio
1	Por Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS).	Por Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS).	Por Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS).	Por Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS).	Por Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS).
2	EPA 3015 / 6020 B	EPA 3015 / 6020 B	EPA 3015 / 6020 B	EPA 3015 / 6020 B	7470 A
3	APHA 3113 B Ed 23	APHA 3113 B Ed 23	APHA 3113 B Ed 23	APHA 3113 B Ed 23	EPA SW 846 M 7473 EAA-DMA
4	-	-	-	-	AAS - Standard Methods 3112- B Método de metales por absorción atómica - Vapor frío
5	SM 3114 AS B	SM 3111 CD D	SM 3111 CR D	SM 3111 PB D	SM 3112 HG B
6	Determinación de metales en agua por ICP-OES-Standard Methods- 3120 B	Determinación de metales en agua por ICP-OES-Standard Methods- 3120 B	Determinación de metales en agua por ICP-OES-Standard Methods- 3120 B	Determinación de metales en agua por ICP-OES-Standard Methods- 3120 B	-
7	SMEWW 24th-Method 3125 (ICP-MS)	SMEWW 24th-Method 3125 (ICP-MS)	SMEWW 24th-Method 3125 (ICP-MS)	SMEWW 24th-Method 3125 (ICP-MS)	SMEWW 24th-Method 3125 (ICP-MS)
8	Colorimétrico. La concentración de arsénico (III) y arsénico (V) se mide semicuantitativamente por comparación visual de la zona de reacción de la tira reactiva con los campos de una escala de colores.	-	-	-	-
10	-	SMWW 3500 CD-B 23TH ED	P32 (SMWW 3111B CR 23RD ED)	SMWW 3500 K-D23 TH ED	-
11	Espectrofotometría de Absorción Atómica por Generador de Hidruros.	Espectrofotometría de Absorción Atómica por Atomización Electrotérmica.	Espectrofotometría de Absorción Atómica por Atomización Electrotérmica.	-	Espectrofotometría de Absorción Atómica por Generador de Hidruros. Vapor Frío.
12	--	SM 23rd Edition. Método 3111 A y B, espectrometría absorcion atómica modo llama. Solución de calibración: 1000	--	--	SM 23rd Edition. Método 3112 B, espectrometría absorcion atómica modo vapor frío. Solución de calibración: 1000

Nº de Part.	Arsénico	Cadmio	Cromo	Plomo	Mercurio
		mg/L, Merck Certipur, F. Vto: 30/04/2026. Estándar Control: Quality Check QCI701A. Equipo Perkin Elmer, modelo AA800			mg/L, Merck Certipur, F. Vto: 28/02/2025. Equipo Perkin Elmer, modelo AA800, FIAS 100.
13	EPA 6020	EPA 6020	EPA 6020	EPA 6020	EPA 6020
14	-	Basado en Procedimiento CITEC-PE-QCO-08-01. Medición directa de la muestra con espectrómetro de emisión atómica de plasma inducida por microondas (LQI 021). La curva de calibración se realizó de acuerdo con el rango indicado (20, 40, 60, 80 y 100 ppb) partiendo de una solución patrón multielemento (INTI-QCA MCR011). Las diluciones se realizaron con agua bidestilada y ácido nítrico al 2%.	Basado en Procedimiento CITEC-PE-QCO-08-01. Medición directa de la muestra con espectrómetro de emisión atómica de plasma inducida por microondas (LQI 021). La curva de calibración se realizó de acuerdo con el rango indicado (20, 40, 60, 80 y 100 ppb) partiendo de una solución patrón multielemento (INTI-QCA MCR011). Las diluciones se realizaron con agua bidestilada y ácido nítrico al 2%.	Basado en Procedimiento CITEC-PE-QCO-08-01. Medición directa de la muestra con espectrómetro de emisión atómica de plasma inducida por microondas (LQI 021). La curva de calibración se realizó de acuerdo con el rango indicado (20, 40, 60, 80 y 100 ppb) partiendo de una solución patrón multielemento (INTI-QCA MCR011). Las diluciones se realizaron con agua bidestilada y ácido nítrico al 2%.	-
15	IRAM 29031 Equipo utilizado: espectrómetro 240 FSAА Agilent con accesorio VGA 77. Con cinco puntos en la curva de calibrado. A una longitud de ondad de: 193,7 nm con corrección de fondo activado. Espectroscopía de Absorción Atómica por Generación de Hidruros	Standard Methods 3111-B. Equipo utilizado: espectrómetro 240 FSAА Agilent. Con tres puntos en la curva de calibrado. A una longitud de ondad de: 228,8 nm con corrección de fondo activado. Espectroscopía de Absorción Atómica con atomización con llama (FAAS)	IRAM 29013-2 Equipo utilizado: espectrómetro 240 FSAА Agilent. Con tres puntos en la curva de calibrado. A una longitud de ondad de: 357,9 nm. Espectroscopía de Absorción Atómica con atomización con llama (FAAS)	Standard Methods 3111-B. Equipo utilizado: espectrómetro 240 FSAА Agilent. Con tres puntos en la curva de calibrado. A una longitud de ondad de: 217,0 nm con corrección de fondo activado. Espectroscopía de Absorción Atómica con atomización con llama (FAAS)	-
16	Standard Methods 3113. B. A.A. Horno de Grafito.	Standard Methods 3113. B. A.A. Horno de Grafito.	Standard Methods 3113. B. A.A. Horno de Grafito.	Standard Methods 3113. B. A.A. Horno de Grafito.	-
17	Absorción Atómica con horno de grafito	Absorción Atómica con horno de grafito	Absorción Atómica con horno de grafito	Absorción Atómica con horno de grafito	-

Nº de Part.	Arsénico	Cadmio	Cromo	Plomo	Mercurio
18	200.7 - EPA, ICP OES	200.7 - EPA, ICP OES	200.7 - EPA, ICP OES	200.7 - EPA, ICP OES	-
19	EPA SW 846-6010D-Rev 5-2018	EPA SW 846-6010D-Rev 5-2018	EPA SW 846-6010D-Rev 5-2018	EPA SW 846-6010D-Rev 5-2018	EPA SW 846-7470-REV 1-1994
20	S.M. 3500As-E HG. Espectrometría de emisión atómica con plasma inducido por microondas con Generación de Hidruros (HG- MIP OES).	S.M. 3500Cd-C. Espectrometría de emisión atómica con plasma inducido por microondas (MIP OES).	S.M. 3500Cr-C. Espectrometría de emisión atómica con plasma inducido por microondas (MIP OES).	S.M. 3500Pb-C. Espectrometría de emisión atómica con plasma inducido por microondas (MIP OES).	EPA 200.7CV. Espectrometría de emisión atómica con plasma inducido por microondas con Generación de Vapor Frio (CVG- MIP OES).
21	SM 3114 C	SM 3113 B	SM 3113 B	SM 3113 B	SM 3112 B



INTI

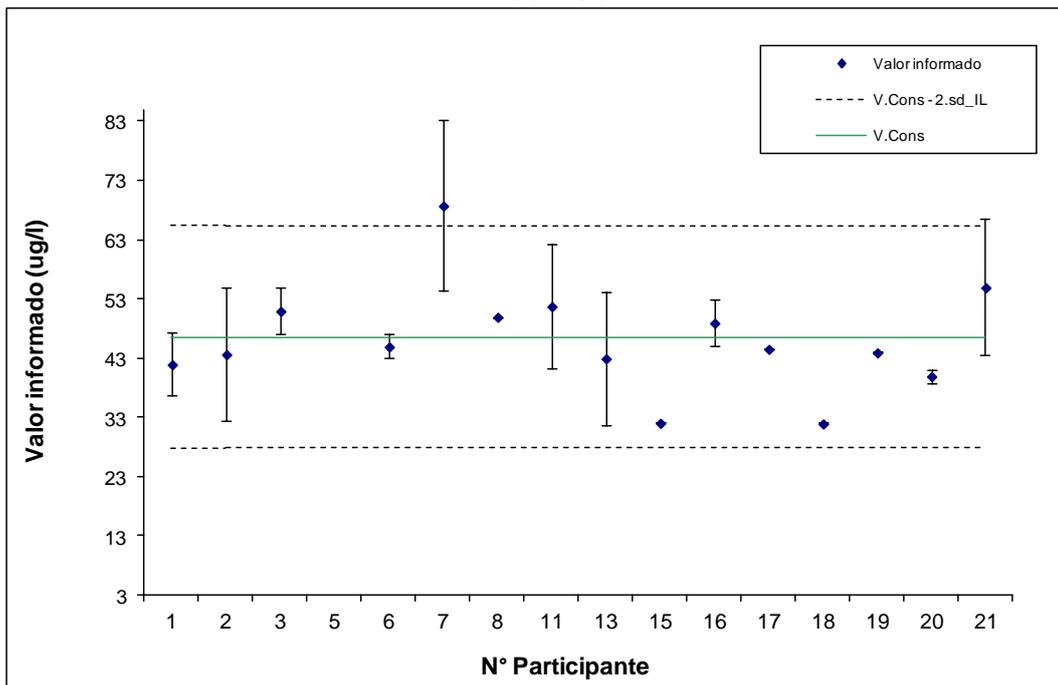
Tabla 3
Parámetro z

N° Part	Arsénico	Cadmio	Cromo	Plomo	Mercurio
1	-0,5	-1,0	0,1	-0,2	-0,5
2	-0,3	-0,4	0,2	0,6	-0,3
3	0,5	0,2	-0,4	0,2	0,0
4	-	-	-	-	1,1
5	48,4	1,6	4,6	-2,3	3,3
6	-0,2	0,2	0,8	0,8	-
7	2,4	0,7	0,7	0,4	-1,0
8	0,4	-	-	-	-
10	-	-0,9	-0,3	-1,4	-
11	0,6	-0,4	-8,1	0,5	-1,1
12	-	-0,6	-	-	-0,4
13	-0,4	-0,6	0,1	-0,1	-0,1
14	-	-0,1	-0,3	-0,6	-
15	-1,5	0,7	1,0	-0,7	-
16	0,3	0,4	0,1	0,9	-
17	-0,2	0,9	-1,0	0,5	-
18	-1,6	-1,3	-9,9	-4,6	-
19	-0,3	2,6	1,0	0,4	-0,2
20	-0,7	-1,3	0,4	3,6	-0,4
21	0,9	0,6	-1,0	0,3	1,6



INTI

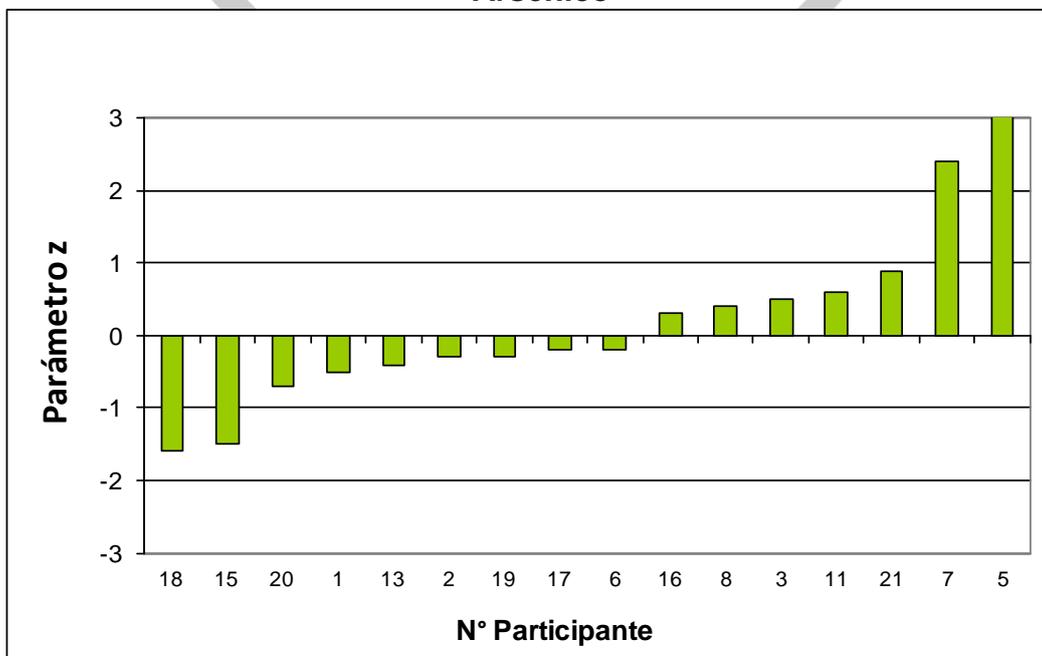
**Gráfico 1 - Datos enviados por los participantes
Arsénico**



Dato que excede los valores del gráfico

Part	V.medio
5	500

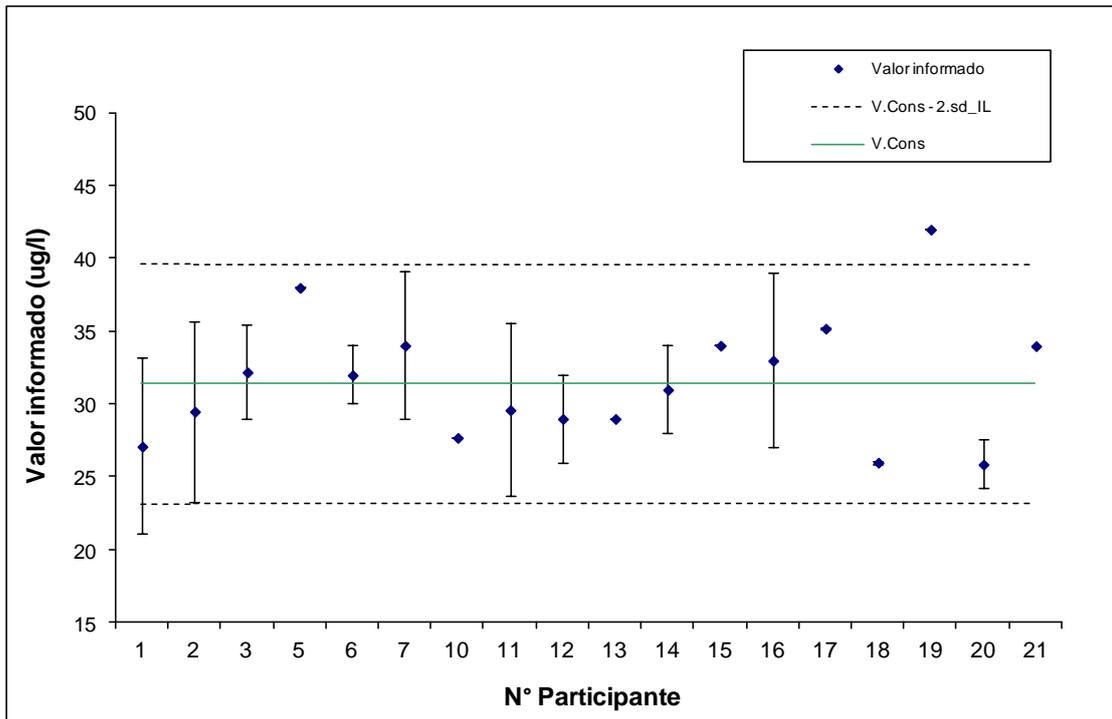
**Gráfico 2 – Parámetro z
Arsénico**



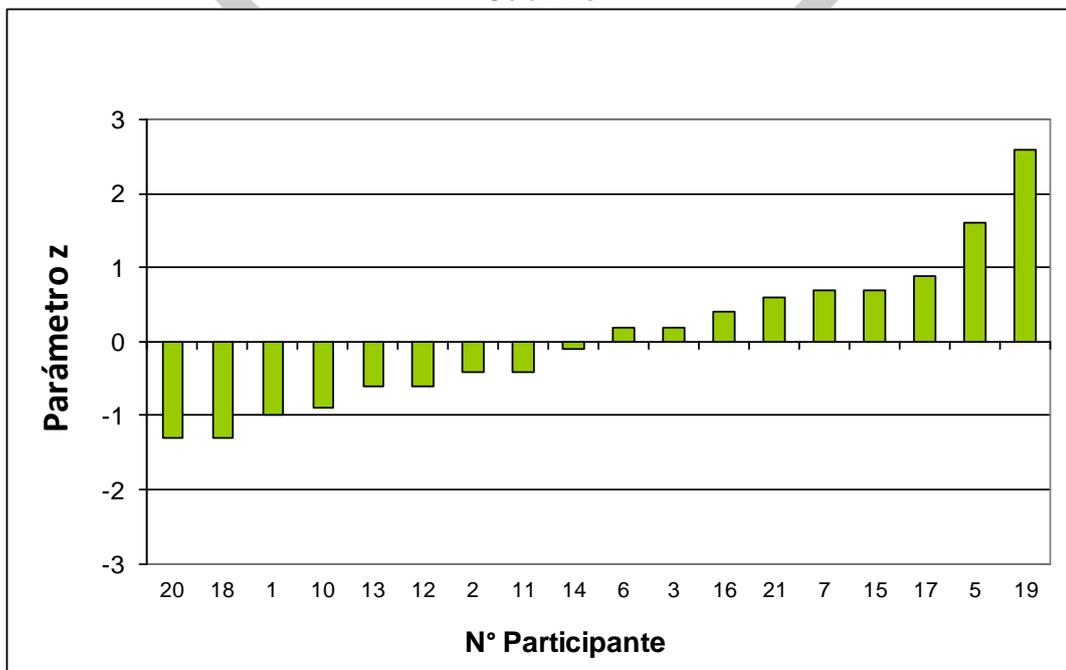
Dato que excede los valores del gráfico

Part	z
5	48,4

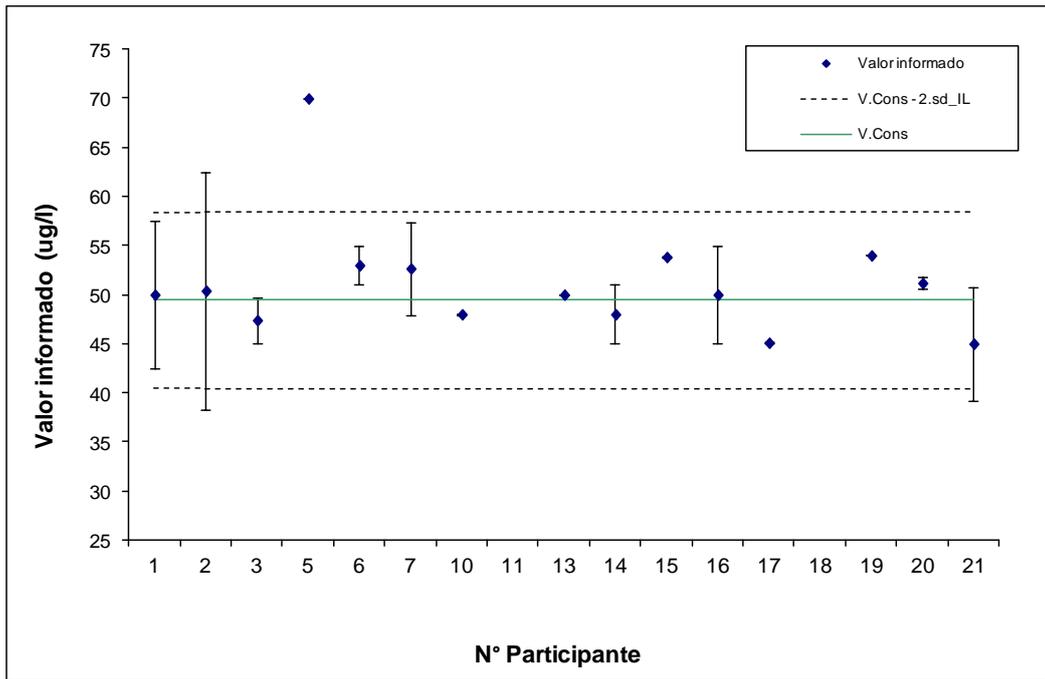
**Gráfico 3 - Datos enviados por los participantes
Cadmio**



**Gráfico 4 – Parámetro z
Cadmio**



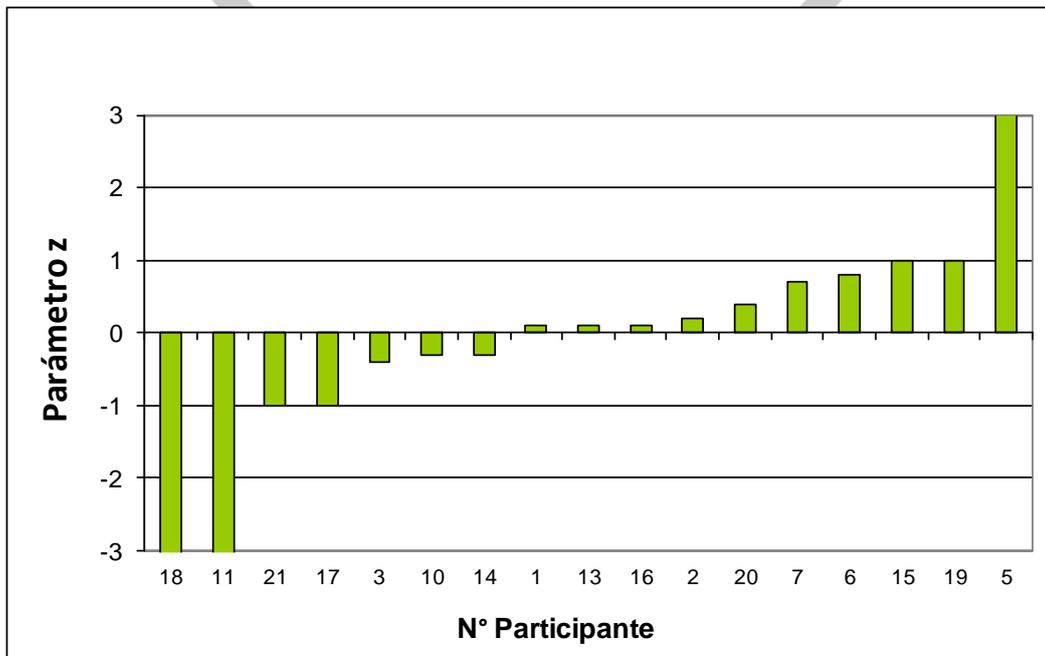
**Gráfico 5 - Datos enviados por los participantes
Cromo**



Dato que excede los valores del gráfico

Part	V.medio
11	12,9
18	5,0

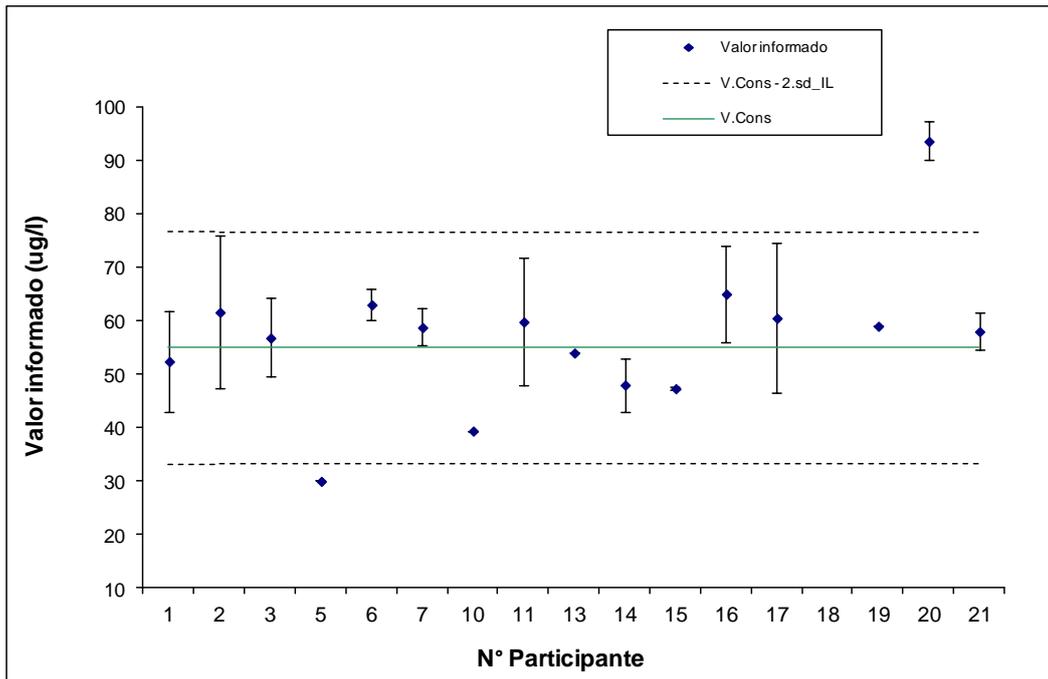
**Gráfico 6 – Parámetro z
Cromo**



Dato que excede los valores del gráfico

Part	z
18	-9,9
11	-8,1
5	4,6

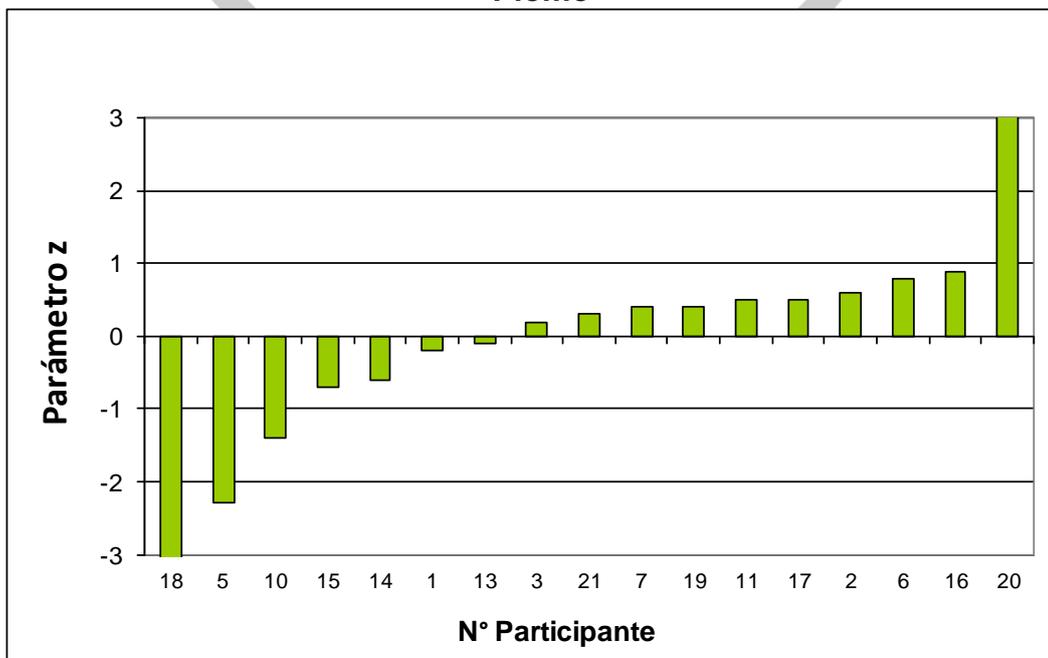
**Gráfico 7 - Datos enviados por los participantes
Plomo**



Dato que excede los valores del gráfico:

Part	V.medio
18	5.0

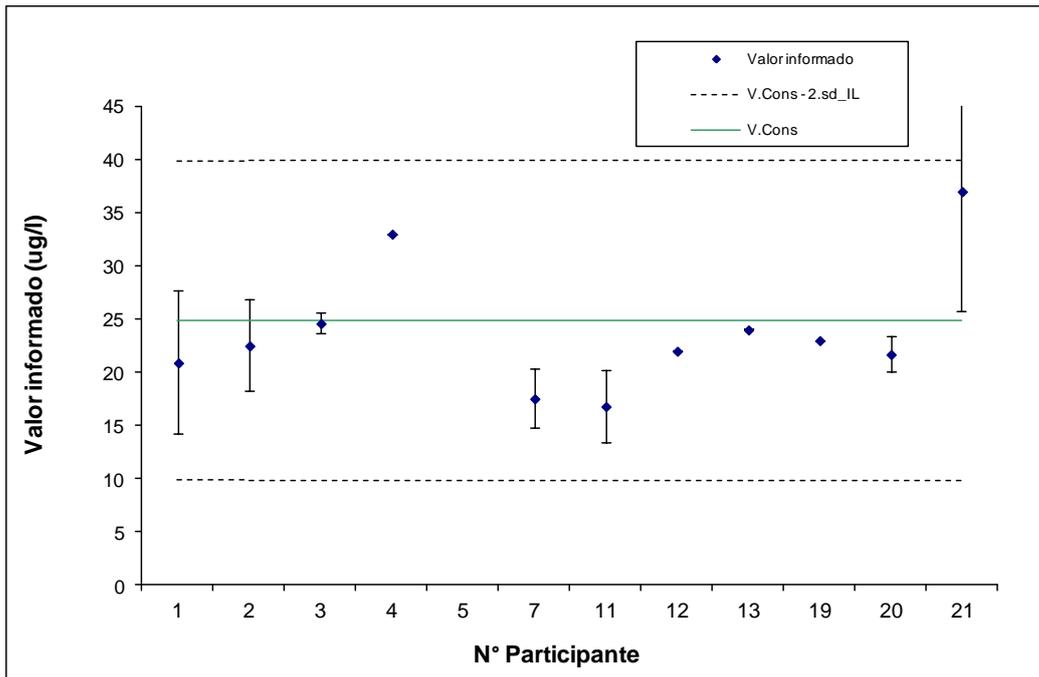
**Gráfico 8 – Parámetro z
Plomo**



Dato que excede los valores del gráfico:

Part	z
18	-4,6
20	3,6

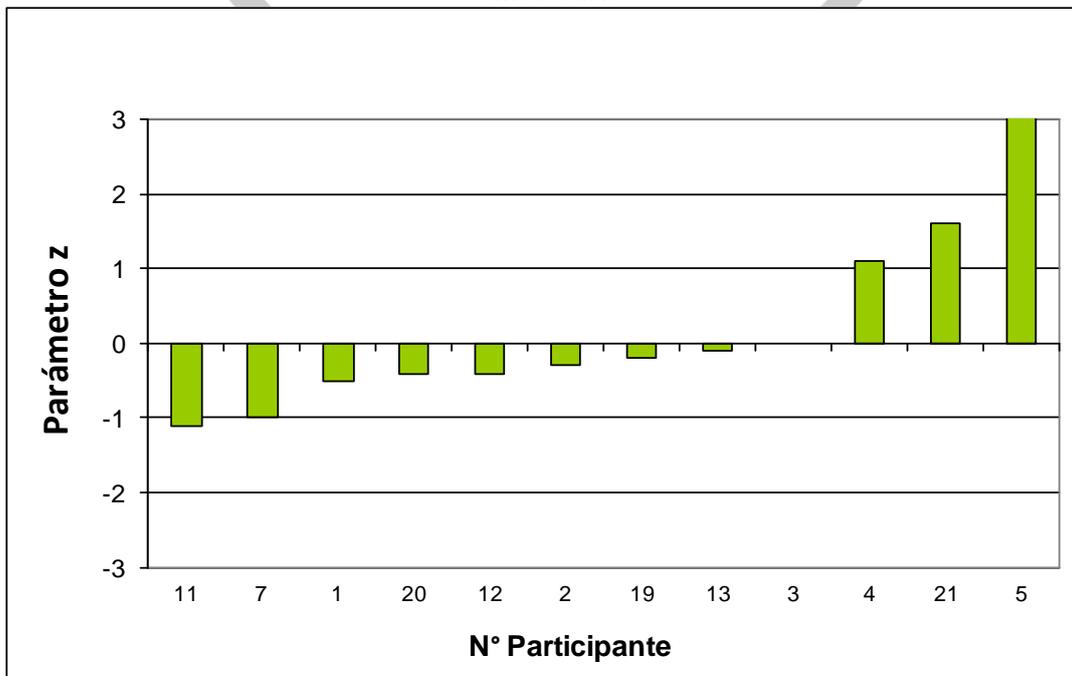
**Gráfico 9 - Datos enviados por los participantes
Mercurio**



Dato que excede los valores del gráfico:

Part	V.medio
5	50

**Gráfico 10 – Parámetro z
Mercurio**



Dato que excede los valores del gráfico:

Part	z
5	3,3



República Argentina - Poder Ejecutivo Nacional
1983/2023 - 40 AÑOS DE DEMOCRACIA

Hoja Adicional de Firmas
Informe gráfico firma conjunta

Número:

Referencia: INFORME FINAL ENSAYO DE APTITUD ANÁLISIS DE ELEMENTOS TRAZAS EN SOLUCIÓN
ACUOSA PRQ02/2023

El documento fue importado por el sistema GEDO con un total de 22 pagina/s.