

OBJETIVOS

- Evaluar la calidad de las determinaciones de sílice cristalina en aire cuando se encuentra depositada en un filtro de policloruro de vinilo (PVC).
- Evaluar la variabilidad de las determinaciones por espectrofotometría de infrarrojos (IR) y difracción de rayos X (DRX) para cantidades de cuarzo en filtro inferiores a 40 µg.
- Determinar los parámetros de control en el intervalo de análisis comprendido entre 10 µg y 40 µg de cuarzo en filtro.
- Estudiar la posibilidad de ampliar el intervalo de evaluación del PICC-Sil para cubrir cantidades de cuarzo en filtro de PVC entre 10 µg y 160 µg.

INTRODUCCIÓN

El Programa Interlaboratorios de Control de Calidad de Sílice Cristalina, PICC-Sil, es un programa de ensayos de aptitud para evaluar la calidad de las determinaciones de cuarzo en el intervalo de 40 µg a 160 µg. El PICC-Sil, además de un incremento progresivo del número de inscritos, mantiene una regularidad en la participación que le ha permitido disponer de un grupo homogéneo de laboratorios y, con ello, consolidarse como una buena herramienta de contraste entre laboratorios para mejorar su capacidad y competencia técnica. Actualmente, se encuentran inscritos un total de 27 laboratorios, de los cuales 21 emplean IR, 5 DRX y únicamente uno utiliza colorimetría como método de análisis. El programa está ampliando su ámbito de actuación para incorporar, como muestras de control, filtros con cantidades inferiores a 40 µg de cuarzo y, en este momento, se está evaluando la variabilidad asociada a las determinaciones de cristobalita en filtro para su próxima incorporación al PICC-Sil.

PICC-Sil

Muestras de control: filtros de PVC de 37 mm y 5 µm de poro

2007 - 2013 →

- Depósitos de cuarzo: entre 40 µg y 160 µg (zona alta)
- Material de referencia: BCR nº 66
- Evaluación de los resultados: a través de puntuaciones Vz

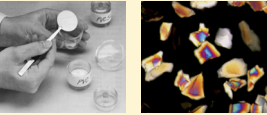


$$V_z = (x - V_d) / \sigma_p$$
 donde x es el resultado, Vd el valor asignado a la muestra de control y σ_p la desviación estándar aplicable en la evaluación de la aptitud

Estudio para la ampliación de los depósitos de cuarzo

2010 - 2013 →

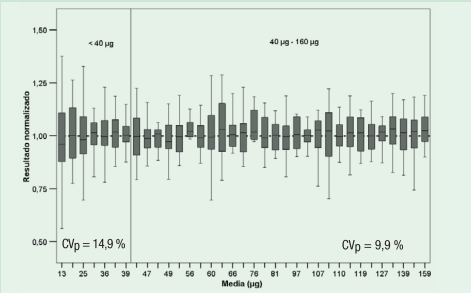
- Depósitos: entre 10 µg y 40 µg de cuarzo (zona baja)
- Nº de muestras distintas empleadas: 15 (conjuntos homogéneos de filtros cargados con la misma cantidad de cuarzo)
- Laboratorios participantes: 20 (IR y DRX)
- Grupo de referencia: 10 (IR)
- Nº de filtros enviados: 300



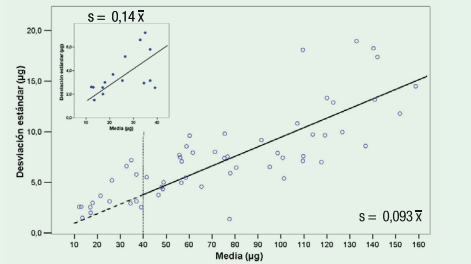
METODOLOGÍA

1 ESTADÍSTICA DESCRIPTIVA

Media (excluido anómalos según test de Grubbs) y desviación estándar de los resultados



Resultados normalizados respecto a la media de una selección aleatoria de muestras

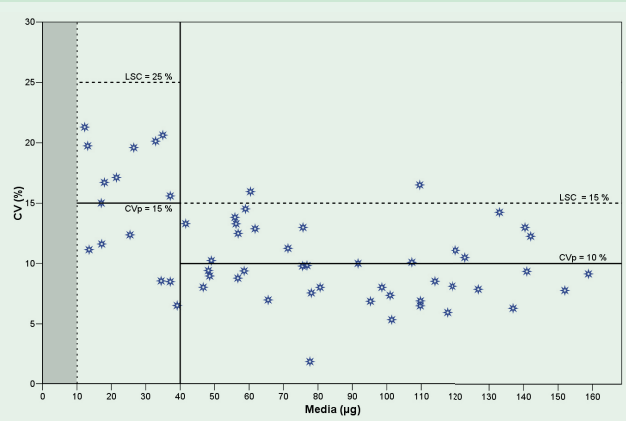


Dispersión de los resultados obtenidos frente al valor medio (una vez excluidos los resultados anómalos). El recuadro interior representa la ampliación para valores medios < 40 µg de cuarzo

2 PARÁMETROS DE CONTROL

No existen diferencias significativas entre las dispersiones de los resultados normalizados (Test de Levene de homogeneidad de varianzas)

Las muestras presentan una desviación estándar relativa constante



Límites de control aplicados (PICC-Sil) y propuestos para muestras de control comprendidas entre 10 µg y 160 µg de cuarzo

COEFICIENTE DE VARIACIÓN PROMEDIADO (CVp)
Depósito < 40 µg de cuarzo: CVp = 15 %
Depósito entre 40 µg y 160 µg: CVp = 10 %

LÍMITE SUPERIOR DE CONFIANZA (LSC)
Depósito < 40 µg de cuarzo: LSC = 25 %
Depósito entre 40 µg y 160 µg: LSC = 15 %

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

VARIABILIDAD DE LOS LABORATORIOS Y CLASIFICACIÓN DE LOS RESULTADOS

Dispersión de un laboratorio:
DESVIACIÓN ESTÁNDAR DE SUS VALORES NORMALIZADOS (Vn)
Test de Cochran: No existen diferencias entre laboratorios ($\alpha = 0,05$)
ANOVA de un factor de los Vn: CVintra y CVinter
VARIABILIDAD INTRALABORATORIO (CVintra) e INTERLABORATORIOS (CVinter) para $\alpha = 0,05$:
Depósito < 40 µg de cuarzo: CVintra = 12,7 %; CVinter = 7,6 %
Depósitos entre 40 µg y 160 µg: CVintra = 8,5 %; CVinter = 3,7 %

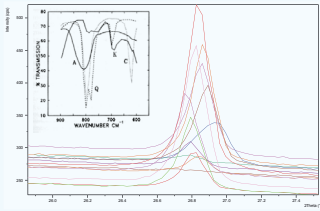
	GRUPO IR		GRUPO DRX	
	ZONA BAJA	ZONA ALTA	ZONA BAJA	ZONA ALTA
IVzI ≤ 2	165 (85 %)	488 (86 %)	63 (75 %)	194 (78 %)
IVzI ≤ 3	178 (91 %)	517 (91 %)	72 (86 %)	216 (87 %)
IVzI > 6	10 (5 %)	17 (3 %)	3 (4 %)	15 (6 %)
N	195	568	84	248

ZONA BAJA: Depósitos de cuarzo entre 10 µg y 40 µg
ZONA ALTA: Depósitos de cuarzo entre 40 µg y 160 µg

Clasificación de los resultados por grupo de participación en el PICC-Sil, como número y porcentaje de valores Vz

CONCLUSIONES

1. Un coeficiente de variación del 15 % puede ser un buen indicador de la dispersión del conjunto de resultados < 40 µg de cuarzo en filtro de PVC.
2. Más del 85 % de los resultados < 40 µg de cuarzo recogidos del grupo IR se clasifican satisfactorios con los nuevos criterios.
3. Posibilidad de aplicar el coeficiente de variación obtenido en el grupo IR a los resultados procedentes del grupo de DRX.
4. Los resultados obtenidos permiten ampliar el intervalo de trabajo del PICC-Sil entre 10 µg y 160 µg de cuarzo en filtro de PVC.
5. El PICC-Sil se consolida como una buena herramienta de contraste entre laboratorios que analizan sílice cristalina en aire para mejorar su capacidad y competencia técnica.



La evaluación continua de los resultados del PICC-Sil con más de 50 muestras de control y más de 900 resultados, procedentes de IR y DRX, ha confirmado la robustez de los límites de control actualizados en el 2010 para muestras con depósitos superiores a 40 µg de cuarzo, desviación típica aplicable del 10 %, y ha permitido proponer nuevos parámetros de control para depósitos inferiores a 40 µg de cuarzo, CV = 15 %.

agradecimientos

Los autores agradecen a todos los laboratorios inscritos en el PICC-Sil por su colaboración desinteresada en todos los estudios propuestos por el INSHT para mejorar esta herramienta de verificación y control de la calidad de las determinaciones de sílice cristalina.

PICC-Sil



www.insht.es/picc

El tratamiento estadístico de los resultados sigue las recomendaciones del documento IUPAC 2006 "The international harmonized protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories"

- Valor diana (Vd): Corresponde al promedio del total de resultados (excluidos los valores anómalos).
- N: Número de resultados utilizados para el cálculo del valor diana.
- Valores anómalos: Valores cuya distancia de los percentiles 25 y 75 es superior a 1,5 veces la amplitud intercuartil.
- Valor z (Vz): Indica la desviación de un resultado respecto de su valor diana en unidades de desviación típica. Corresponde a la expresión:

$$V_z = (x - V_d) / \sigma_p$$
 donde x es el resultado o valor individual y σ_p es la desviación típica aplicable

Los valores σ_p corresponden a una desviación típica relativa diana del 10 %.

Valor apropiado para controlar la variabilidad de este tipo de análisis

Índice de valores z (IVz): Combinación de Vz que indica la calidad de los laboratorios. Los IVz tienen una distribución chi-cuadrado con n grados de libertad. Cuanto menor sea el IVz mejor es la calidad de los resultados. Se calcula mediante la expresión:

$$IV_z = \sum (V_z)^2 / n$$
 siendo n el número de valores incluidos en el cálculo



PROTOCOLO ESTADÍSTICO

Evaluación de los resultados como Vz:
IVzI ≤ 2: resultados aceptables
IVzI > 3: resultados no aceptables
2 < IVzI ≤ 3: resultados dudosos

NOTA: Se proporcionan los IVz del laboratorio para cada envío junto con los IVz mediana para el total de laboratorios. Permite a los laboratorios obtener una comparación de la calidad de sus resultados respecto del conjunto de participantes. Se incluye, como información complementaria, el IVz mediana por técnica.