

	MINISTERIO DE INDUSTRIA, COMERCIO Y TURISMO	ÓRGANO DE SELECCIÓN PARA EL CUERPO DE INGENIEROS TÉCNICOS DEL SOIVRE
		Resolución de 16 de enero de 2019

CASO PRÁCTICO PARTE LABORATORIO

Nuestro laboratorio está interesado en participar en un ejercicio de intercomparación para evaluar su competencia técnica en la determinación de Plomo y Cadmio en materiales cerámicos.

El laboratorio participa en el ejercicio intercomparativo que organiza Netherlands Food Consumer and Product Safety Authority (NVWA) que se denomina *CHEK Proficiency study 649 (Migration of lead and cadmium from ceramic ware)*.

El organizador envió la muestra “ciega” para analizar. En el laboratorio se realizó su determinación y una vez obtenidos los resultados se enviaron al organizador para su estudio y cálculo de los parámetros correspondientes, respecto al conjunto de participantes.

Hemos recibido el informe final y de él vamos a obtener la información que se requiere a continuación:

1- ¿Cuántos laboratorios participan en la determinación de plomo? ¿ Y de cadmio?

2- ¿Cuál es el valor de z-Score para el laboratorio número 7 en la determinación del plomo? ¿y del cadmio? ¿Cómo crees que debería actuar ese laboratorio a la vista del resultado? Para un resultado cuyo valor de z-Score es >3 ¿Qué medidas se deben tomar?

Para un resultado cuyo valor de z-Score es >3 ¿Qué medidas se deben tomar?

3- ¿Qué parámetros importantes se evalúan de manera directa con los ensayos de aptitud interlaboratorio? Da una breve definición de ellos.

.

4- ¿Sabrías explicar porqué son importantes estos ejercicios para la evaluación de la competencia técnica de un laboratorio?

5- Nuestro laboratorio ha participado en este ejercicio interlaboratorio con el fin de evaluar su aptitud en la determinación de estos ensayos, ¿con qué otros fines se podría haber apuntado?

	MINISTERIO DE INDUSTRIA, COMERCIO Y TURISMO	ÓRGANO DE SELECCIÓN PARA EL CUERPO DE INGENIEROS TÉCNICOS DEL SOIVRE
		Resolución de 16 de enero de 2019

6- ¿Para implantar un sistema de calidad en el laboratorio bastaría solamente con la participación en este tipo de ejercicios? Explícalo.

7- En las Figuras III y VI se representan los valores de z- Score obtenidos por los laboratorios participantes. Indica cuántos y cuáles son los laboratorios que presentan un resultado diferente a “satisfactorio” según su z-Score en ambas imágenes.

Indica aquellos 5 laboratorios con mejores resultados obtenidos para cada analito.

8- Para realizar la migración de Pb y Cd en cerámicas se necesita verter en cada recipiente objeto de análisis una cantidad de ácido acético 0,1 M pero las especificaciones de la etiqueta de un frasco de ácido acético comercial son las siguientes: densidad 1,2 g/mL, riqueza 40% en peso y su masa molecular es 60 g/mol.

Calcula qué volumen de dicho ácido hay que tomar para preparar un litro de disolución 0,1 M.

	MINISTERIO DE INDUSTRIA, COMERCIO Y TURISMO	ÓRGANO DE SELECCIÓN PARA EL CUERPO DE INGENIEROS TÉCNICOS DEL SOIVRE
		Resolución de 16 de enero de 2019

DOCUMENTACIÓN

Final | CHEK proficiency study 649 | 7 November 2016

4 Statistical results

Results and Z-scores

The results of the laboratories and the Z-scores are given in tables I and II. Figures I to VI give graphical presentations of the results. One-way analysis of variance (ANOVA), preceded by checking for normality and outlier checking of the results (Cochran/Grubbs) is the statistical procedure for obtaining the estimates of within-laboratory and between laboratory variability.

Performance

The performance of a determination is assessed as following:

satisfactory = maximum allowable $RSD_R \leq 2$
questionable = $2 < \text{maximum allowable } RSD_R < 3$
unsatisfactory = maximum allowable $RSD_R \geq 3$

For the target standard deviation in most of the cases Horwitz shows a good maximum allowable RSD_R but does not include different levels of complexity of analytical method like migrations. If the target standard deviation is not chosen realistically the interpretation 'satisfactory', 'questionable' and 'unsatisfactory' is not valid. In this study it is more adequate to use the reproducibility standard deviation (s_R') as target standard deviation to calculate the Z-scores and maximum allowable RSD_R . This proficiency study provides precision data for this specific migration analysis.

	MINISTERIO DE INDUSTRIA, COMERCIO Y TURISMO	ÓRGANO DE SELECCIÓN PARA EL CUERPO DE INGENIEROS TÉCNICOS DEL SOIVRE
		Resolución de 16 de enero de 2019

Final | CHEK proficiency study 649 | 7 November 2016

4.1 Migration of lead from ceramic ware uniform level [mg/L]

4.1.1 *Migration of lead from ceramic ware samples A and B*
32 labs: Results laboratory 19 are removed by hand

	32 labs	Unit
Average	0.123	mg/L
Repeatability standard deviation (s_r')	0.016	mg/L
Repeatability rel. standard deviation (RSD_r')	13.1	%
Reproducibility standard deviation (s_R')	0.032	mg/L
Reproducibility rel. standard deviation (RSD_R')	26	%
Acceptable value for (RSD_R')	26	%
Repeatability r'	0.045	mg/L
Reproducibility R'	0.089	mg/L

4.1.2 *Summary migration of lead from ceramic ware samples A and B*
The results of this and an earlier proficiency study are summarised in the table below.

Prof. study	Number of labs	Average mg/L	RSD_R %	Acceptable RSD_R %
649	32	0.123	26	26
623	33	0.147	34	34
594	37	0.99	46	46

	MINISTERIO DE INDUSTRIA, COMERCIO Y TURISMO	ÓRGANO DE SELECCIÓN PARA EL CUERPO DE INGENIEROS TÉCNICOS DEL SOIVRE
		Resolución de 16 de enero de 2019

Final | CHEK proficiency study 649 | 7 November 2016

4.2 Migration of cadmium from ceramic ware uniform level [mg/L]

4.2.1 Migration of cadmium from ceramic ware samples A and B

33 labs: Results of all laboratories

	33 labs	Unit
Average	0.0576	mg/L
Repeatability standard deviation (s_r')	0.0048	mg/L
Repeatability rel. standard deviation (RSD_r')	8.3	%
Reproducibility standard deviation (s_R')	0.0130	mg/L
Reproducibility rel. standard deviation (RSD_R')	23	%
Acceptable value for (RSD_R')	23	%
Repeatability r'	0.013	mg/L
Reproducibility R'	0.0364	mg/L

4.2.2 Summary migration of cadmium from ceramic ware samples A and B

The results of this and an earlier proficiency study are summarised in the table below.

Prof. study	Number of labs	Average mg/L	RSD_R %	Acceptable RSD_R %
649	33	0.0576	23	23
623	34	0.0798	36	36
594	38	0.38	39	39

	MINISTERIO DE INDUSTRIA, COMERCIO Y TURISMO	ÓRGANO DE SELECCIÓN PARA EL CUERPO DE INGENIEROS TÉCNICOS DEL SOIVRE
		Resolución de 16 de enero de 2019

Final | CHEK proficiency study 649 | 7 November 2016

4.3 Summary migration of lead and cadmium from ceramic ware

The results of this proficiency study are summarised in the table below.

	Number of accepted results	Average [mg/L]	RSD_R¹ [%]
Lead	32	0.123	26
Cadmium	33	0.0576	23



**MINISTERIO
DE INDUSTRIA, COMERCIO
Y TURISMO**

**ÓRGANO DE SELECCIÓN
PARA EL CUERPO DE
INGENIEROS TÉCNICOS DEL
SOIVRE**

**Resolución de 16 de enero
de 2019**



8 Explanation of graphical presentations

Z-score

As a criterion for evaluation of the performance of an individual laboratory a so-called Z-score is used. The Z-score is given by the following equation:

$$Z = \frac{x - \mu}{\sigma}$$

Where:

x = an (average) laboratory result.

μ = the average result of all laboratories (calculated exclusive outliers).

σ = an assigned precision standard or fixed target value.

As a fixed target value the maximum allowable standard deviation is used at a given concentration-level (in this study s_R is used, see explanation on page 2). The Z-score for an individual laboratory can be compared with those of previous proficiency studies to determine whether the laboratory performance has improved. Because Z is standardised, it is comparable for all analytes, testmaterials and analytical methods.

In general, an absolute value of Z greater than three suggests poor performance in terms of accuracy. When overall performance in a specific interlaboratory test is graded as "good", values of $|Z| < 1$ would be very common and values of $|Z| > 3$ would be very rare. It is possible to classify these scores:

satisfactory = $|Z| \leq 2$

questionable = $2 < |Z| < 3$

unsatisfactory = $|Z| \geq 3$

Saw-tooth plot

The results of the samples are presented in a so-called saw-tooth plot. In this figure individual results of two (nearly) identical individual results are plotted. The average of the sample, the 2s- and 3s-intervals of the target values and the 2s- and 3s-intervals after removal of outliers are also included (group s).

Youden-plot

Based on Youden statistics the calculated variance is split in a variance caused by systematic and random errors of the individual laboratories. It is necessary that the samples are similar. Generally the points form an elliptical pattern with the major axis of the ellipse running diagonally at an angle of 45° to the X-axis. The lengths of the perpendiculars drawn from the points to the 45° line are directly related to the random errors. Systematic errors will be presented along the 45° line. The perpendiculars intersect the 45° line at various distances from the point through which the 45° line was drawn. These distances are directly related to the systematic errors.



**MINISTERIO
DE INDUSTRIA, COMERCIO
Y TURISMO**

**ÓRGANO DE SELECCIÓN
PARA EL CUERPO DE
INGENIEROS TÉCNICOS DEL
SOIVRE**

**Resolución de 16 de enero
de 2019**



9 Tables and graphical presentations

Table I; Proficiency study 649: Migration of lead from ceramic ware [mg/L]

Lab	Screening ^a		Migration ^b			Lab	Screening ^a		Migration ^b		
	A	B	A	B	Z		A	B	A	B	Z
1	0.542	0.545	0.0990	0.119	-0.44	19	0.631	0.633	<0.2 ⁽³⁾	<0.2 ⁽³⁾	-
2	0.556	0.556	0.0750	0.0800	-1.43	20	0.633	0.634	0.113	0.162	0.45
3	0.557	0.560	0.1054	0.1211	-0.31	21	0.638	0.642	0.09	0.113	-0.68
4	0.564	0.568	0.116	0.0701	-0.94	22	0.644	0.648	0.156	0.150	0.94
5	0.573	0.573	0.127	0.139	0.31	23	0.652	0.653	0.112	0.111	-0.36
6	0.573	0.576	0.114	0.151	0.30	24	0.661	0.662	0.140	0.150	0.69
7	0.576	0.578	0.203	0.219		25	0.664	0.674	0.132	0.125	0.17
8	0.580	0.582	-	-	-	26	0.674	0.676	0.161	0.131	0.72
9	0.582	0.585	0.0715	0.0983	-1.20	27	0.679	0.679	0.120	0.120	-0.10
10	0.585	0.587	0.1041	0.1070	-0.55	28	0.679	0.679	-	-	-
11	0.588	0.591	0.180	0.157	1.43	29	0.683	0.690	0.079	0.091	-1.20
12	0.592	0.597	0.106	0.104	-0.57	30	0.691	0.694	0.127	0.144	0.39
13	0.598	0.601	0.111	0.115	-0.32	31	0.505	0.508	-	-	-
14	0.609	0.610	0.14	0.15	0.69	32	0.509	0.517	0.1168	0.1100	-0.30
15	0.610	0.611	0.0976	0.0742	-1.17	33	0.518	0.520	0.113	0.139	0.09
16	0.612	0.623	0.119	0.136	0.14	34	0.521	0.521	0.136	0.150	0.63
17	0.624	0.625	0.209	0.151	1.79	35	0.531	0.534	0.100	0.123	-0.36
18	0.627	0.628	0.086	0.075	-1.34	36	0.537	0.538	0.106	0.127	-0.21
μ	0.601		0.123								
σ	0.0535		0.032								

a. Results of the Netherlands Food and Consumer Product Safety Authority for screening samples

b. Results of participants

(1) Cochran outlier

(2) Grubbs outlier

(3) Results removed by hand



**MINISTERIO
DE INDUSTRIA, COMERCIO
Y TURISMO**

**ÓRGANO DE SELECCIÓN
PARA EL CUERPO DE
INGENIEROS TÉCNICOS DEL
SOIVRE**

**Resolución de 16 de enero
de 2019**



**MINISTERIO
DE INDUSTRIA, COMERCIO
Y TURISMO**

**ÓRGANO DE SELECCIÓN
PARA EL CUERPO DE
INGENIEROS TÉCNICOS DEL
SOIVRE**

**Resolución de 16 de enero
de 2019**

Final | CHEK proficiency study 649 | 7 November 2016

Table II; Proficiency study 649: Migration of cadmium from ceramic ware [mg/L]

Lab	Scening ^a		Migration ^b			Lab	Screening ^a		Migration ^b		
	A	B	A	B	Z		A	B	A	B	Z
1	0.948	1.04	0.0416	0.0449	-1.10	19	1.10	1.06	0.0507	0.0540	-0.40
2	1.05	1.06	0.0400	0.0411	-1.31	20	1.16	1.16	0.045	0.061	-0.35
3	1.06	1.07	0.053	0.063	0.03	21	1.13	1.20	0.05	0.06	-0.20
4	1.04	1.00	0.0451	0.0305	-1.52	22	1.15	1.28	0.074	0.060	0.73
5	1.00	1.02	0.0632	0.0575	0.21	23	1.11	1.06	0.0614	0.0606	0.26
6	1.19	1.01	0.0592	0.0686	0.49	24	1.19	1.16	0.060	0.064	0.34
7	1.06	1.04	0.085	0.092		25	1.20	1.11	0.0671	0.0650	0.65
8	1.01	0.992	-	-	-	26	1.59	1.19	0.0732	0.0670	0.96
9	1.06	1.01	0.0252	0.0336	-2.16	27	1.09	1.10	0.061	0.058	0.15
10	1.09	1.04	0.0632	0.0629	0.42	28	1.18	1.20	-	-	-
11	1.10	0.980	0.086	0.087	2.23	29	1.19	1.15	0.054	0.056	-0.20
12	1.03	1.04	0.056	0.0575	-0.06	30	1.12	1.28	0.050	0.052	-0.50
13	1.09	1.09	0.0587	0.0581	0.06	31	0.925	0.850	-	-	-
14	1.13	1.06	0.04	0.04	-1.35	32	0.873	0.857	0.0600	0.0520	-0.12
15	1.16	1.17	0.0483	0.0414	-0.98	33	0.941	1.00	0.066	0.070	0.80
16	1.10	1.04	0.070	0.072	1.03	34	0.980	1.02	0.062	0.066	0.50
17	1.21	1.02	0.064	0.065	0.53	35	0.973	1.00	0.042	0.049	-0.93
18	1.16	1.03	0.049	0.054	-0.47	36	1.05	0.947	0.051	0.060	-0.16
μ	1.08		0.0576								
σ	0.110		0.0130								

a. Results of the Netherlands Food and Consumer Product Safety Authority for screening samples

b. Results of participants

(1) Cochran outlier

(2) Grubbs outlier

(3) Results removed by hand



MINISTERIO
DE INDUSTRIA, COMERCIO
Y TURISMO

ÓRGANO DE SELECCIÓN
PARA EL CUERPO DE
INGENIEROS TÉCNICOS DEL
SOIVRE

Resolución de 16 de enero
de 2019

Final | CHEK proficiency study 649 | 7 November 2016

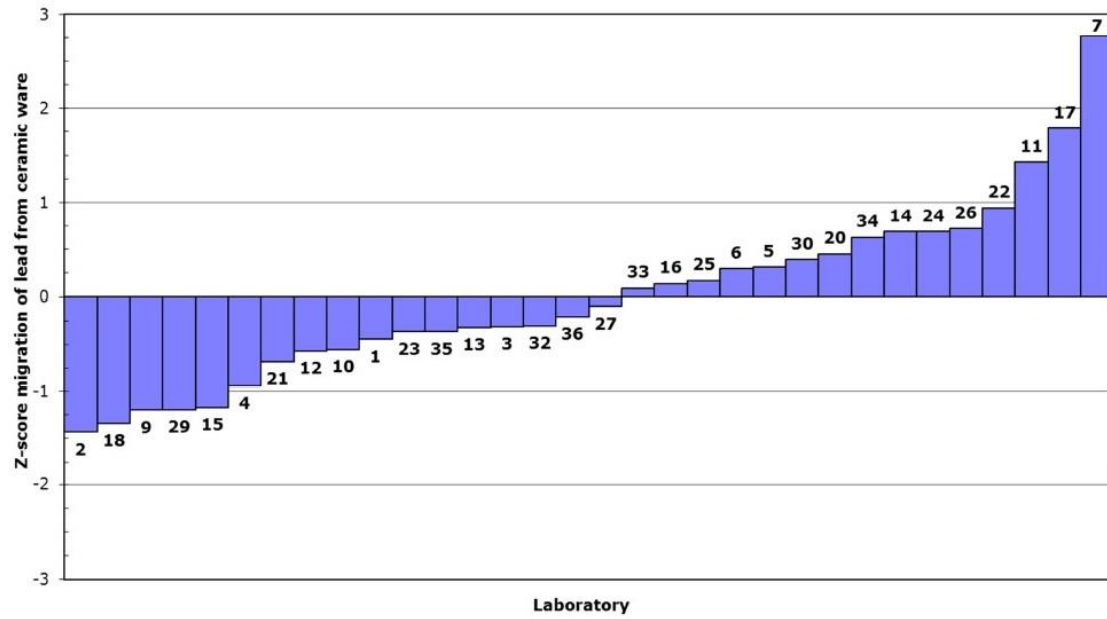


Figure III; Z-score migration of lead from ceramic ware.



MINISTERIO
DE INDUSTRIA, COMERCIO
Y TURISMO

ÓRGANO DE SELECCIÓN
PARA EL CUERPO DE
INGENIEROS TÉCNICOS DEL
SOIVRE

Resolución de 16 de enero
de 2019

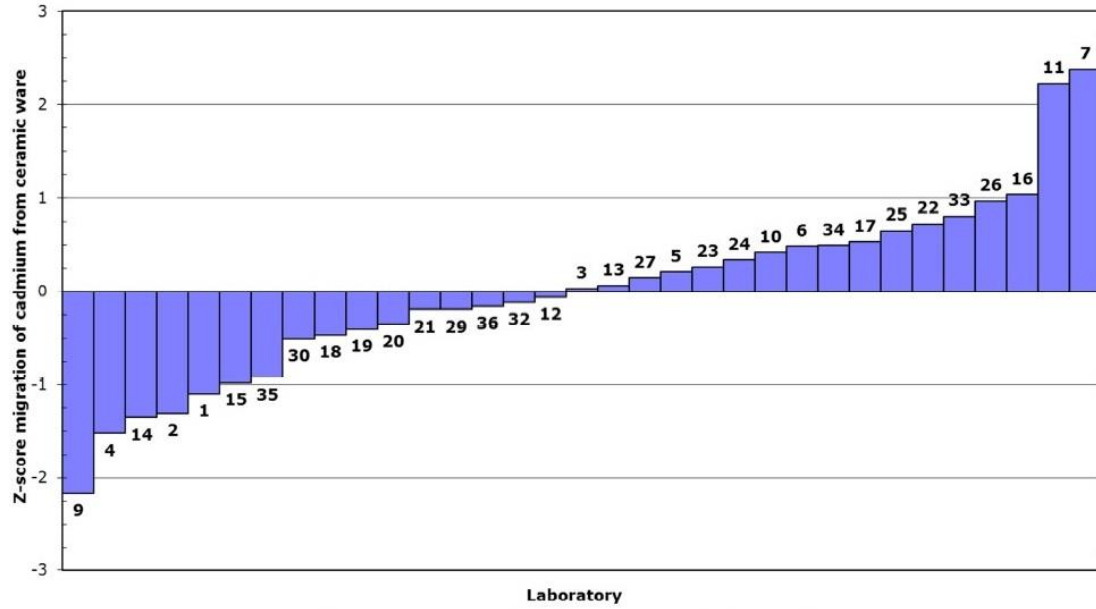


Figure VI; Z- migration of cadmium from ceramic ware.