



**Instituto Nacional de  
Tecnología industrial**



**Comisión Nacional de  
Energía Atómica**

**SEGEMAR**

**Servicio Geológico Minero  
Argentino**

## ***PROGRAMA PARA LA CALIDAD DE LAS MEDICIONES QUÍMICAS***

### **Resultados del Ejercicio Interlaboratorio “Aguas 2002”**

---

INTI – Parque Tecnológico Miguelete – CC 157 –(1650) San Martín – Prov. de Bs. As. - Tel. 54-11-4713 - 5311

CNEA – Av. Libertador 8250 – (1429) Ciudad de Bs. As. Tel. 54 -11 – 4704-1080

SEGEMAR - Parque Tecnológico Miguelete – CC 149 – (1650) San Martín – Prov. de Bs. As. – 4754 - 4070

## **Lista de participantes**

AGUAS ARGENTINAS S.A.  
Laboratorio Central  
Av. Figueroa Alcorta 6081  
(1426) Ciudad de Buenos Aires, Argentina.

AGUAS CORDOBESAS  
Laboratorio Central  
Camino a la Calera Km. 13,5 - Planta Suquía  
(5151) Córdoba, Argentina.

AGUAS DE LOS ANDES S.A.  
División Laboratorio Aguas  
Antenor Sajama 390  
(4600) San Salvador de Jujuy, Argentina.

AGUAS Y PROCESOS  
Mitre 673  
(2322) Sunchales, Santa Fe, Argentina.

ARGENTAGUAS S.R.L.  
Warnes 354  
(1414) Ciudad de Buenos Aires, Argentina.

CEMCUYO - CITEF  
Araoz 1511 y Acceso Sur  
Chacras de Coria  
(5507) Lujan de Cuyo, Mendoza, Argentina.

CEMRAF – CITIL  
Ruta Nacional 34 km 227,6  
(2300) Rafaela, Santa Fe, Argentina.

CEMSUR –CITEP  
Marcelo T. de Alvear 1168  
(7600) Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina.

CENTRO DE ANALISIS  
CLINICOS Y ESPECIALIZADOS  
Laboratorio de Toxicología  
Monteagudo 368  
(4000) San Miguel de Tucumán

CENTRO DE PESQUISAS E DESENVOLVIMENTO – CEPED  
Km 0, BA-512  
CEP: 40.800-000 Camaçari, Bahía, Brasil

CERIDE (Centro Regional de Investigación y Desarrollo)  
Güemes 3450  
(3000) Santa Fe, Argentina.

CIATI AC  
Av. Mitre y 20 de Junio  
CC N° 548  
(8363) Villa Regina, Río Negro, Argentina.

CEQUIPE - INTI  
Laboratorio Tecnología de Aguas  
Av. Gral Paz entre Albarelos y Constituyentes Edificio 38  
(1650) San Martín, Buenos Aires, Argentina.

CEQUIPE - INTI  
Laboratorio de Análisis de Trazas  
Av. Gral Paz entre Albarelos y Constituyentes Edificio 38  
(1650) San Martín, Buenos Aires, Argentina.

CNEA  
▪ Laboratorio Absorción Atómica  
▪ Laboratorio Cromatografía Iónica  
Av. del Libertador 8250  
(1429) Ciudad de Buenos Aires, Argentina.

CONSEJO PCIAL. DE SALUD PUBLICA  
Lab. Regional de Salud Ambiental Viedma  
Estrada y Lamadrid  
(8500) Viedma, Río Negro, Argentina.

CROMAQUIM S.R.L.  
Rep. Argentina 2815  
(1822) Valentín Alsina, Buenos Aires, Argentina.

DIRECCION PROVINCIAL DE MEDIO AMBIENTE Y ECOLOGIA  
Patricio Cullen 6161  
(3000) Santa Fe, Santa Fe, Argentina.

EMPRESA DE SERVICIOS SANITARIOS ANTOFAGASTA - ESSAN S.A.  
Carrera 1701  
Antofagasta, Chile

EMPRESA SERVICIOS SANITARIOS LOS LAGOS S.A. - ESSAL S.A.  
Av. Pte. Ibañez 700  
Puerto Montt, Chile

EMPRESA DE SERVICIOS SANITARIOS DE TARAPACÁ S.A. - ESSAT S.A.  
Juan Antonio Rios N°355  
Arica, I Región, Chile

FOOD CONTROL S.A.  
Santiago del Estero 1154  
(1075) Ciudad de Buenos Aires, Argentina.

FUNDACION DE APOYO AL INSTITUTO INDUSTRIAL LUIS A. HUERGO  
Perú 753  
(1068) Ciudad de Buenos Aires, Argentina.

FUNDAÇÃO CENTRO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS- CETEC  
Setor de Medições Ambientais - SAM  
Setor de Análises Química STQ  
Av. José Cândido da Silveira 2000  
CEP: 31170-000 Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil

FUNESIL  
Rawson 1899  
(5900) Villa María, Córdoba, Argentina.

GRUPO INDUSER S.R.L.  
Caseros 1613  
(1832) Lomas de Zamora, Buenos Aires, Argentina.

INSTITUTO DOMINICANO DE TECNOLOGIA INDUSTRIAL  
Av. Nuñez de Cáceres esq. Oloff Palme, San Gerónimo, Santo Domingo, Rep. Dominicana

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGETICAS E NUCLEARES  
CENTRO DE QUIMICA E MEIO AMBIENTE  
Av. Prof. Lineu Prestes 2242, Cidade Universitaria  
CEP: 05508-000 São Paulo, Brasil

INSTITUTO DE TECNOLOGIA DO PARANA – TECPAR  
Laboratório de Química Ambiental, Atividade de Espectrometria Atômica  
Rua Prof. Algacyr Munhoz Mader 3775 Cidade Industrial CEP: 81350010 Curitiba, Brasil

INTEMIN - SEGEMAR  
Laboratorio de Análisis Químicos  
Av. Gral Paz entre Albarelos y Constituyentes  
(1650) San Martín - Buenos Aires, Argentina.

ISETA  
H. Irigoyen 931  
(6500) 9 de Julio, Buenos Aires, Argentina.

LABORATORIO C&D  
Calle 65 N°1312  
(1900) La Plata, Buenos Aires, Argentina.

LABORATORIO EMISION Y CONTROL  
Maipú 4169  
(1702) Ciudadela, Buenos Aires, Argentina.

LABORATORIO MANUEL RUIZ Y CÍA LIMITADA  
Santa Elena 1209  
Santiago de Chile, Chile

LABORATORIO MERCOTEC S.R.L.  
Hernán Cortés 104  
(1872) Avellaneda, Buenos Aires, Argentina.

LABORATORIO RAFFO ARIAS  
Lavalle 910 piso 2° of. D  
(1047) Ciudad de Buenos Aires, Argentina.

LABORATORIO TECNOLÓGICO DEL URUGUAY – LATU  
Av. Italia 6201  
(11500) Montevideo, Uruguay

MASTERQUIM S.H.  
San Martín 3150  
(3016) Santo Tomé, Santa Fe, Argentina.

MUNICIPALIDAD DE COMODORO RIVADAVIA  
Moreno 815  
(9000) Comodoro Rivadavia, Chubut, Argentina.

OBRAS SANITARIAS MAR DEL PLATA - BATAN  
Laboratorio de Aguas  
Brandsen n° 6650  
(7600) Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina.

PROANALISIS S.A.  
Angel J. Carranza 1947  
(1414) Ciudad de Buenos Aires, Argentina.

SANCOR COOPERATIVAS UNIDAS LTDA.  
Laboratorio Tratamiento de Agua L-346  
Tte. General Ricchieri 15  
(2322) Sunchales, Santa Fe, Argentina.

SERVICIOS PUBLICOS S.E.  
Gcia. de Saneamiento  
Laboratorio de Aguas  
Roca 669 - 4° piso  
(9400) Río Gallegos, Santa Cruz, Argentina.

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES  
INQUIMAE  
Laboratorio de Análisis de Trazas  
Ciudad Universitaria – Pabellón II – 3° piso  
Ciudad de Buenos Aires, Argentina.

UNIVERSIDAD DE CORDOBA  
FACULTAD DE QUIMICA  
CEQUIMAP  
Medina Allende y Haya de la Torre - Ciudad Universitaria  
(5016) Córdoba, Argentina.

UNIVERSIDAD DE PLAYA ANCHA  
Laboratorio de Toxicología Humana y Ambiental  
González de Hontaneda 897, Sector Playa Ancha, Valparaíso, Chile

UNIVERSIDAD NACIONAL DE SALTA  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS  
Cátedra de Química Analítica  
Buenos Aires 177  
(4400) Salta, Argentina.

## 1. INTRODUCCION

El objetivo fundamental de este estudio es el de ofrecer a los laboratorios interesados la posibilidad de controlar los resultados de ensayo obtenidos mediante la utilización de métodos analíticos rutinarios y de tener una evidencia objetiva de su desempeño técnico.

Esta actividad permite, si se realiza en forma continua, identificar las posibles causas de error en los métodos y por lo tanto perfeccionar los procedimientos de ensayo a fin de disminuir dichos errores, así como también desarrollar nuevos métodos y evaluar la comparabilidad de los mismos.

El primer ensayo de este tipo realizado en 1994 contó con 23 participantes y hubo una importante cantidad de resultados no aceptables.

En los ejercicios de 1996, 1998 y 2000 se incrementó el número de participantes y también el grado de acuerdo alcanzado. A lo largo de estos ejercicios se fue aumentando el número de parámetros a determinar. Cabe destacar la gran participación de países latinoamericanos en el presente ejercicio.

La organización y evaluación de este estudio fueron realizadas en el marco del Programa para la Calidad en las Mediciones Químicas (PCQM) del Polo Tecnológico Constituyentes conformado a partir del el grupo de trabajo constituido en 1993 entre la Comisión Nacional de Energía Atómica, el Instituto Nacional de Tecnología Minera y el INTI.

Los profesionales que participaron en este trabajo son:

Lic. Ana Hernández (INTI - CEQUIPE)

Dra. Celia Puglisi (INTI - DPNM)

Lic. Liliana Castro (INTI - DPNM)

Lic. Ricardo Crubellati (INTEMIN - SEGEMAR)

Lic. Patricia Claramunt (INTEMIN – SEGEMAR)

Lic. Roberto Servant (CNEA)

## 2. MUESTRAS ENVIADAS

### 2.1 Preparación de las muestras

Se enviaron dos soluciones, una para el análisis de aniones y otra para el análisis de cationes. La solución de aniones contiene los siguientes analitos: cloruro, nitrato, fluoruro y sulfato. La solución de cationes contiene los siguientes analitos: calcio, magnesio, potasio, hierro y cinc.

Las soluciones se prepararon utilizando agua desmineralizada por resinas de intercambio iónico con tratamiento final de pulido, de conductividad  $1,3 \mu\text{ S/cm}$ .

La solución de aniones se preparó pesando cantidades adecuadas de:

Cloruro de potasio p.a., marca Merck, art.476.04936, lote 049657.

Nitrato de potasio p.a., marca Merck, art.5061, lote 8615988.

Sulfato de potasio p.a., marca Merck, art. 5153, lote 895030124.

Fluoruro de sodio p.a., marca Carlo Erba, lote 1870.

Se agregó la cantidad de agua necesaria por pesada.

La solución de cationes pesando cantidades adecuadas de:

Carbonato de calcio p.a. marca Anedra, art. 6451, lote 5251.

Oxido de magnesio p.a. marca Merck, art. 105865, lote TA 640565 – 529.

Cloruro de potasio p.a., marca Merck, art.476.04936, lote 049657.

En el caso del hierro y el cinc se tomó, utilizando material volumétrico calibrado, volúmenes adecuados de las siguientes soluciones:

Hierro (1000 ppm) marca Titrisol (Merck) art. 1.09972, lote 00419732.

Zinc (solución preparada de nitrato de cinc en ácido nítrico  $0,5 \text{ mol/l}$  –  $1000 \text{ mg/l}$ ) marca Merck, art.1.19806.0500, lote OC 062390, conc.  $1000 \pm 2 \text{ mg/l}$ .

Se agregó la cantidad de agua necesaria por pesada.

Se acidificó la solución resultante con ácido clorhídrico fumante 37% marca Merck, art. 1.00317.2500, lote K 29038217 112.

Se envasaron las muestras en frascos de polietileno de  $500 \text{ cm}^3$  sin uso, lavados convenientemente y mantenidos dos semanas en agua destilada. Se enjuagaron los frascos con la solución muestra y el fraccionamiento se realizó manualmente en campana de flujo laminar.

Las pesadas se realizaron en el Laboratorio de Masas del Centro de Investigación y Desarrollo en Física, del INTI. Se determinó la masa por comparación con pesas patrones con trazabilidad a los patrones nacionales.

### 2.2 Valores Nominales

#### Solución Aniones

Cloruro  $69,37 \pm 0,10 \text{ mg/l}$

Nitrato  $38,07 \pm 0,13 \text{ mg/l}$

Sulfato  $63,71 \pm 0,22 \text{ mg/l}$

Fluoruro  $0,99 \pm 0,09 \text{ mg/l}$

### **Solución Cationes**

Calcio	52,00 ± 0,16 mg/l
Magnesio	28,97 ± 0,24 mg/l
Hierro	0,42 ± 0,01 mg/l
Zinc	0,17 ± 0,01 mg/l
Potasio	16,47 ± 0,11 mg/l

La incertidumbre en el valor de cada concentración fue calculada teniendo en cuenta todos los pasos involucrados en la preparación de las soluciones, siguiendo las especificaciones de la guía "Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement" (Eurachem, Second edition, 2000).

## **3. RESULTADOS ENVIADOS POR LOS PARTICIPANTES**

### **3.1. Métodos de análisis.**

Las técnicas y los métodos de análisis utilizados fueron elegidos por los participantes y se mencionan a continuación.

#### 3.1.1. Análisis de aniones

##### 3.1.1.1. Determinación de cloruro.

- 1) Argentimetría. Laboratorios: 1, 5, 9, 10, 12, 13, 14, 17, 18, 20b, 21, 25, 28, 30, 31, 33, 35, 39, 40a, 41, 51, 52, 54.
- 2) Volumetría con nitrato mercúrico. Laboratorios: 16, 32, 36, 37.
- 3) Cromatografía iónica. Laboratorios: 2, 3, 7a, 8, 20a, 27, 44, 47, 49.
- 4) Colorimetría (con tiocianato mercúrico). Laboratorios: 15, 43.

##### 3.1.1.2. Determinación de nitrato.

- 5) Absorción molecular (UV). Laboratorios: 10, 13, 17, 19, 21, 25, 26, 31, 33, 37, 43, 52, 54.
- 6) Cromatografía iónica. Laboratorios: 2, 3, 7a, 8, 20a, 27, 44, 47, 49.
- 7) Electrodo ión selectivo. Laboratorios: 5, 14, 35, 51.
- 8) Colorimetría (reducción con cadmio). Laboratorios: 3, 15, 18.
- 9) Colorimetría (brucina). Laboratorios: 9, 12, 16, 28, 36, 40a, 40b, 41.
- 10) Otras colorimetrías. Laboratorios: 23, 30, 39, 53.

#### 3.1.1.3. Determinación de sulfato.

- 11) Turbidimetría (espectrofotómetro). Laboratorios: 1, 9, 11, 12, 14, 16, 28, 31, 33, 35, 36, 37, 39, 40a, 43, 52.
- 12) Turbidimetría (turbidímetro). Laboratorios: 5, 13, 15, 21, 23, 25, 30, 34, 38, 41.
- 13) Cromatografía iónica. Laboratorios: 2, 3, 7a, 8, 20a, 27, 44, 47, 49.
- 14) Gravimetría (secado o calcinación). Laboratorios: 10, 17, 18, 26, 32, 51, 53.

#### 3.1.1.4. Determinación de fluoruro.

- 15) Electrodo ión selectivo. Laboratorios: 9, 10, 14, 15, 18, 20b, 26, 28, 32, 38, 47, 51, 52.
- 16) Cromatografía iónica. Laboratorios: 3, 7a, 8, 20a, 27, 44, 49.
- 17) Colorimetría (SPANDS). Laboratorios: 1, 5, 12, 13, 17, 21, 30, 35, 37.
- 18) Colorimetría (Zr/Alizarina). Laboratorios: 25, 31, 34, 40a, 41.
- 19) Otras colorimetrías. Laboratorios: 23, 43, 50, 53.

#### 3.1.2. Análisis de cationes

##### 3.1.2.1. Determinación de calcio.

- 20) Volumetría (EDTA). Laboratorios: 11, 12, 14, 21, 23, 25, 27, 30, 31, 33, 34, 35, 36, 37, 40a, 41, 47, 53.
- 21) Espectrometría de absorción atómica. Laboratorios: 1, 2, 3, 5, 9, 13, 17, 18, 20a, 26, 28, 32, 43, 45, 48, 49, 50, 51, 54.
- 22) Espectrometría de emisión (plasma). Laboratorios: 7b, 8, 15, 20b, 38.
- 23) Otros métodos. Laboratorios: 7c, 44.

##### 3.1.2.2. Determinación de magnesio.

- 24) Volumetría (EDTA). Laboratorios: 11, 12, 14, 21, 23, 25, 27, 30, 31, 33, 35, 36, 37, 40a, 41, 47, 53.
- 25) Espectrometría de absorción atómica. Laboratorios: 1, 2, 3, 5, 9, 10, 13, 17, 18, 20a, 26, 28, 32, 43, 45, 48, 50, 51, 54.
- 26) Espectrometría de emisión (plasma). Laboratorios: 7b, 8, 15, 20b, 38, 49.

27) Otros métodos. Laboratorios: 7c, 44.

#### 3.1.2.3. Determinación de hierro.

28) Espectrometría de absorción atómica. Laboratorios: 1, 2, 3, 5, 9, 10, 13, 17, 18, 19, 20a, 23, 27, 28, 30, 32, 35, 40b, 43, 45, 48, 50, 51.

29) Colorimetría (o-fenantrolina). Laboratorios: 14, 16, 31, 33, 37.

30) Colorimetría (con tiocianato). Laboratorios: 12, 21, 25, 34, 40a, 41, 47.

31) Espectrometría de emisión (plasma). Laboratorios: 7b, 8, 15, 20b, 38, 49.

32) Otras colorimetrías. Laboratorio: 53.

#### 3.1.2.4. Determinación de cinc.

33) Espectrometría de absorción atómica. Laboratorios: 1, 2, 3, 5, 9, 10, 13, 17, 18, 19, 20a, 21, 23, 26, 27, 28, 30, 31, 32, 35, 40a, 43, 45, 48, 50, 51.

34) Espectrometría de emisión (plasma). Laboratorios: 7b, 8, 15, 20b, 38, 49.

35) Colorimetría. Laboratorios: 11, 16, 25, 53.

#### 3.1.2.5. Determinación de potasio.

36) Espectrometría de absorción atómica (llama). Laboratorios: 1, 2, 3, 9, 13, 17, 18, 19, 20a, 28, 40a, 43, 45, 48, 49, 50, 54.

37) Fotometría de llama. Laboratorios: 14, 23, 25, 30, 31, 35, 38, 41.

38) Espectrometría de emisión (plasma). Laboratorios: 7b, 8, 15.

39) Otros métodos. Laboratorios: 5, 7c, 21, 27, 44, 53.

### **3.2. Datos enviados**

Los datos enviados por los participantes pueden verse en las Tablas 1 y 2.

El número de cifras significativas y las unidades figuran tal como fueron informadas por los participantes.

En los gráficos 1 a 9 (anexo 1) se puede observar la desviación de todos los resultados respecto del valor de referencia para cada analito.

Se indica además, en los gráficos, el valor medio interlaboratorio obtenido aplicando el procedimiento estadístico descrito en el punto 5.

#### 4.- EVALUACION DEL DESEMPEÑO DE LOS LABORATORIOS

La evaluación del desempeño de los laboratorios participantes se realizó de acuerdo con los procedimientos aceptados internacionalmente y que se citan en la Bibliografía. Se utilizó como criterio el cálculo del parámetro “z” definido de la siguiente manera:

$$z = (x_i - x_{ref}) / s_L$$

Donde:  $x_i$  = promedio para cada laboratorio =  $\sum x_i / r$

$x_{ref}$  = valor asignado a la concentración de los analitos de la muestra enviada

$r$  = número de replicados informados (1, 2, 3)

y  $s_L$  = desviación estándar (estimador de la reproducibilidad o variancia entre laboratorios)

De acuerdo con la definición del parámetro z (anexo 3) el valor de la desviación estándar utilizada en este cálculo puede obtenerse de distintas maneras.

En ejercicios anteriores se utilizó la desviación estándar interlaboratorio obtenida según el tratamiento estadístico descrito en el punto 5.

Dado que en cada uno de los interlaboratorios realizados se fijaron pautas de desempeño, y considerando que la calidad de los resultados debiera ser mejorada o al menos mantenida, para esta evaluación se decidió calcular el parámetro z con la menor de las desviaciones estándar que figuran en la tabla siguiente.

	Cl	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	F	Ca	Mg	Fe	Zn	K
<b>s<sub>L</sub> Aguas 96</b>	2,7	<b>2,4</b>	4,6	--	4,1	3,1	0,07	--	--
<b>s<sub>L</sub> Aguas 98</b>	<b>2,3</b>	3,8	8,1	--	<b>1,4</b>	<b>1,6</b>	0,05	0,035	--
<b>s<sub>L</sub> Aguas 00</b>	4,0	3,0	<b>4,0</b>	0,1	2,5	2,0	0,05	0,029	--
<b>s<sub>L</sub> Aguas 02</b>	3,7	2,5	7,26	<b>0,1</b>	4,41	2,1	<b>0,05</b>	<b>0,017</b>	<b>1,46</b>

Los valores de los parámetros z para cada uno de los analitos así obtenidos pueden verse en los gráficos 10 a 18 (anexo 1).

De acuerdo con la definición dada en el anexo 3, es posible clasificar a los laboratorios de la siguiente forma:

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

## 5. TRATAMIENTO ESTADISTICO DE LOS RESULTADOS

En la primera etapa de la evaluación se procedió al examen crítico de los datos, descartándose aquellos que resultaban obviamente discordantes.

En la etapa siguiente se procedió al análisis estadístico. Para ello se tuvieron en cuenta los laboratorios que enviaron un número de replicados igual a tres (ref. 1).

A estos datos se los sometió a las pruebas de Cochran y Grubbs, que se describen en el anexo 3.

La secuencia de operaciones realizadas se describe en el diagrama que figura en el anexo 2.

Este procedimiento permitió seleccionar los datos estadísticamente aceptables, a partir de los cuales se calculó el valor medio y la desviación estándar interlaboratorio para cada uno de los analitos.

El resumen de estos resultados se encuentra en la siguiente tabla:

<b>Analito</b>	<b>Valor de referencia (mg/l)</b>	<b>Valor medio interlab. (mg/l)</b>	<b>s<sub>L</sub> Aguas'02 Desv. estándar interlab. (mg/l)</b>	<b>s<sub>LR</sub>% Aguas'02 Desv. estándar interlab. relativa %</b>
Cloruro	69,51	69,89	3,69	5,3
Nitrato	38,07	38,35	2,46	6,4
Sulfato	63,71	63,27	7,26	11,5
Fluoruro	0,985	0,983	0,096	9,8
Calcio	51,99	52,87	4,41	8,3
Magnesio	28,97	27,92	2,15	7,7
Hierro	0,42	0,416	0,047	11,5
Cinc	0,17	0,173	0,017	9,8
Potasio	16,47	16,54	1,46	8,8

En las Tablas 3 y 4 se resumen los valores numéricos correspondientes a las desviaciones de todos los resultados enviados con respecto al valor medio interlaboratorio y al valor de referencia.

Los resultados del análisis estadístico se muestran en las Tablas 5 y 6.

Para el caso del analito Calcio se muestran parámetros estadísticos obtenidos a partir del conjunto de datos resultante de aplicar un criterio de selección donde inicialmente se descartan los datos que difieren en más de un 20% del valor de referencia. Puede observarse que el grado de acuerdo entre el valor de referencia y el valor medio interlaboratorio aumenta significativamente.

<b>Analito</b>	<b>Valor de referencia (mg/l)</b>	<b>Valor medio interlab. (mg/l)</b>	<b>Desv. estándar interlab. (mg/l)</b>	<b>Desv. estándar interlab. relativa %</b>
<b>Calcio</b>	51,99	52,21	3,5	6,7

Los datos excluidos por este método corresponden a los laboratorios 12, 17, 25, 30, 33 y 54.

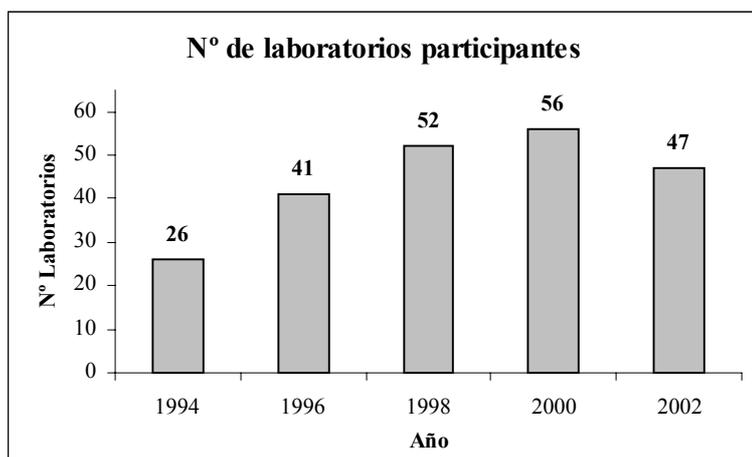
## 6. COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS SEGÚN EL MÉTODO UTILIZADO

En los gráficos 19 a 29 (anexo 1) se puede observar como varían los resultados obtenidos para un mismo analito utilizando distintas técnicas de análisis.

Se representó el valor medio obtenido con los métodos más utilizados para la determinación de cada analito y su correspondiente desviación estándar, comparándolos con el valor de referencia. Se hace notar que en cada caso se promediaron distintos números de datos.

## 7. COMENTARIOS

El número total de laboratorios participantes en los distintos ensayos interlaboratorio realizados hasta la fecha, se muestran en el siguiente gráfico:



Respecto de los laboratorios participantes, se consigna la siguiente información:

Cantidad de laboratorios participantes según el tipo de solución que analizan.

Año	nº laboratorios - Aniones	nº laboratorios - Cationes
1994	17	19
1996	36	37
1998	41	46
2000	52	51
2002	48	50

Participantes que intervinieron en todos los interlaboratorios: 5

Participantes que intervinieron en Aguas '96, Aguas '98, Aguas '00 y Aguas '02: 6

Participantes que intervinieron en Aguas '02 por primera vez: 14

Para el presente interlaboratorio, se observan en la siguiente tabla, para cada analito, el número de determinaciones satisfactorias, cuestionables y no satisfactorias evaluadas mediante el parámetro z.

<b>Analito</b>	<b>Satisfactorio</b>	<b>Cuestionable</b>	<b>No Satisfactorio</b>
Cloruro	35	5	5
Nitrato	34	2	5
Sulfato	34	3	5
Fluoruro	35	1	2
Calcio	25	3	17
Magnesio	34	4	5
Hierro	37	3	2
Cinc	30	---	6
Potasio	29	3	---

Llama la atención el alto número de participaciones no satisfactorias para el analito Calcio, teniendo en cuenta que la muestra no presenta dificultades de matriz. Analizando los métodos utilizados y los resultados informados no pudo encontrarse una relación entre los mismos que lo justifique (Dado que la determinación de calcio es muy frecuente y rutinaria existe la posibilidad de un exceso de confianza en la ejecución del ensayo).

El número de datos satisfactorios respecto del número total de datos recibidos en los distintos interlaboratorios fueron los siguientes (expresados como porcentaje):

<b>Año</b>	<b>% datos satisfactorios</b>
1994	68
1996	83
1998	81
2000	82
2002	76

Estos resultados son satisfactorios teniendo en cuenta el continuo aumento en la complejidad de la muestra en cada uno de los ensayos, la cantidad de participantes que intervienen por primera vez y la diversidad de las actividades que desarrollan los laboratorios.

Una dificultad, reiterada en cada uno de los ejercicios, para la evaluación de los resultados radica en la diferente cantidad de cifras significativas utilizadas por los laboratorios en los datos que enviaron. En este ejercicio se observa una mejora en la homogeneidad de la expresión de los resultados. También se solicita a los participantes leer las instrucciones al momento de confeccionar el informe de los resultados respetando las unidades y la forma de expresión de los mismos.

En sucesivos ejercicios interlaboratorios se ha encontrado que algunos participantes comenten errores al consignar los resultados.

En algunos casos los laboratorios solicitan cambiar el dato consignado luego de haber recibido el informe preliminar. Es obvio que una vez conocido el valor de la muestra recibida no es posible cambiar el resultado, aun cuando se reconozca que esta puede ser una corrección válida.

Los sistemas de calidad exigen prestar especial atención al informe de los resultados de una medición, como por ejemplo esta expresado en la norma IRAM 301:2000 en el punto 5.10.

La redacción y confección del informe deben estar incluidos dentro del sistema de la calidad. Si el resultado de un ensayo fue obtenido tomando todas las precauciones recomendadas por el sistema de la calidad y las buenas prácticas de laboratorio, pero luego se comete un error al transcribir el resultado en el informe, se invalida la calidad de la medición. Este aspecto es parte de la capacidad técnica del laboratorio y, por lo tanto, es evaluado en estos ejercicios de la misma forma que su capacidad de medición.

A fin de lograr un mecanismo de mejora continua, solicitamos a los laboratorios que nos envíen cualquier sugerencia o comentario que consideren oportuno.

Por otro lado, en caso de tener alguna duda sobre la ejecución de los métodos de ensayo o de las causas de diferencias en los resultados, rogamos nos consulten.

**ANEXO 1**  
**TABLAS Y GRAFICOS**

**TABLA 1**  
**Datos enviados por los participantes - Cationes**

Lab. n°	Muestra n°	Calcio (mg/l)			Magnesio (mg/l)			Hierro (mg/l)			Cinc (mg/l)			Potasio (mg/l)		
		Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor 1	Valor 2	Valor 3
1	SC-25	53	53	54	27	28	26	0,5	0,5	0,5	0,17	0,17	0,16	16	16	16
2	SC-9	43,8	44,9	44,9	24,9	24,7	25,8	0,40	0,43	0,44	0,15	0,15	0,14	14,6	14,6	14,5
3	SC-15	56,7	55,8	55,5	27,8	27,5	27,8	0,51	0,48	0,48	0,19	0,18	0,18	16,0	15,8	16,0
5	SC-8	53,4	54,0	53,8	27,0	27,0	27,5	0,43	0,41	0,42	0,17	0,17	0,17	16,7	16,7	16,5
6	SC-3	**	n.i	n.i.	n.i	n.i.	n.i.	n.i	n.i.	n.i.	n.i	n.i.	n.i.	n.i	n.i.	n.i.
7b	SC-4	56,9	57,1	57,2	30	30	30	0,45	0,45	0,45	0,19	0,19	0,19	17,4	17,4	17,4
7c	SC-4	55,9	49,2	55,8	32,5	31,4	31,4	n.i	n.i.	n.i.	n.i	n.i.	n.i.	15,4	12	12,7
8	SC-28	51	52	49	29	29	29	0,33	0,34	0,35	0,14	0,15	0,15	16	16	16
9	SC-31	52,5	52,9	52,2	28,6	28,5	28,5	0,56	0,53	0,52	0,18	0,20	0,18	17,7	17,8	17,8
10	SC-17	n.i	n.i.	n.i.	27,68	28,54	27,91	0,435	0,432	0,437	0,194	0,202	0,193	n.i.	n.i.	n.i.
11	SC-20	47,44	47,69	47,61	27,54	27,34	27,39	n.i.	n.i.	n.i.	0,3	0,3	0,3	n.i.	n.i.	n.i.
12	SC-23	25,5	25,5	25,4	40,36	40,36	40,37	0,35	0,36	0,365	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.
13	SC-19	58	58,8	59	24,4	25,8	25	0,37	0,35	0,35	0,154	0,156	0,156	15,83	15,8	15,79
14	SC-16	53,1	53,4	52,5	28	26,8	27,7	0,41	0,4	0,4	n.i.	n.i.	n.i.	14,7	15,3	14,9
15	SC-24	57,31	58,02	56,69	29,43	29,94	30,17	0,44	0,43	0,43	0,19	0,19	0,20	15,47	16,98	17,01
16	SC-29	55,2	54,4	54,2	n.i.	n.i.	n.i.	0,44	0,47	0,44	0,14	0,15	0,16	n.i.	n.i.	n.i.
17	SC-36	65,80	64,40	62,40	28,2	28,0	27,7	0,41	0,40	0,41	0,165	0,168	0,167	16,80	17,39	17,32
18	SC-32	56,15	55,75	55,55	26,94	27,1	26,9	0,38	0,37	0,40	0,16	0,16	0,16	16,36	15,96	15,88
19	SC-37	n.i	n.i.	n.i.	n.i	n.i.	n.i.	0,39	0,39	0,40	0,17	0,17	0,17	15	15	16
20a	SC-33	56,6	56,8	56,3	27,8	27,6	27,5	0,40	0,40	0,38	0,19	0,19	0,19	20,3	20,6	19,8
20b	SC-33	52,4	53,2	52,4	27,2	27,5	27,3	0,39	0,40	0,39	0,16	0,16	0,16	n.i	n.i.	n.i.
21	SC-34	47,3	49,2	51,1	29,8	30	30,1	0,55	0,53	0,49	0,25	0,26	0,24	17	16,9	17,3
23	SC-12	48,1	52,9	49,7	31,1	28,2	30,1	0,45	0,43	0,44	0,2	0,2	0,2	15,7	16,4	15,7
25	SC-18	6,48	6,52	6,5	n.i.	n.i.	n.i.	0,4	0,4	0,4	0,23	0,23	0,21	19,5	18,5	19,5
26	SC-27	49,2	47,2	47,8	25,9	26,4	26,4	n.i.	n.i.	n.i.	0,182	0,184	0,183	n.i.	n.i.	n.i.
27	SC-26	51	52	51	28	28	27	0,39	0,40	0,40	0,17	0,17	0,17	16	16	16
28	SC-6	51,5	51,8	51,2	28,8	28,8	28,5	0,55	0,45	0,55	0,17	0,20	0,19	17,5	17,8	17,7
30	SC-39	65,3	64,6	64,6	33,3	33,8	33,8	0,408	0,411	0,401	0,152	0,174	0,176	16,4	16,4	16,6
31	SC-42	52,9	52,8	52,3	27,9	28,0	28,3	0,45	0,45	0,44	0,179	0,169	0,167	15,7	15,6	15,4
32	SC-46	54	55	56	28	28	29	0,44	0,46	0,47	0,16	0,16	0,16	n.i.	n.i.	n.i.
33	SC-38	77,6	77,6	80,2	44,8	40,7	41,6	0,18	0,2	0,21	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.
34	SC-21	50,4	50,4	49,6	n.i.	n.i.	n.i.	0,4	0,4	0,4	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.
35	SC-1	50	49	51	29	30	28	0,40	0,41	0,41	0,17	0,18	0,19	17	17	17

\*\* informa dureza como CaCO<sub>3</sub>. Valor 314 mg/l

**TABLA 1 (Continuación)**  
**Datos enviados por los participantes - Cationes**

Lab. n°	Muestra n°	Calcio (mg/l)			Magnesio (mg/l)			Hierro (mg/l)			Cinc (mg/l)			Potasio (mg/l)		
		Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor 1	Valor 2	Valor 3
36	SC-35	48	47,2	47,6	27,5	27,8	27,8	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.
37	SC-13	52,5	52,5	52,5	28,4	28,4	28,4	0,406	0,409	0,405	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.
38	SC-10	51,7	51,9	52,4	27,4	27,3	27,9	0,38	0,39	0,38	0,16	0,16	0,16	16,0	15,7	15,7
39	SC-30	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.
40 a	SC-14	58,7	56,45	59,84	21,90	23,30	21,90	0,62	0,62	0,61	0,67	0,28	0,29	16,7	16,5	16,7
40b	SC-14	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	0,45	0,45	0,50	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.
41	SC-2	39,2	49,6	45,2	18,9	24,3	21,5	0,50	0,22	0,31	n.i.	n.i.	n.i.	12,4	14,0	13,1
43	SC-45	44,1	44,3	43,0	25,1	25,3	25,6	0,39	0,42	0,40	0,165	0,158	0,161	17,8	17,8	17,6
44	SC-41	51,9	51,3	52,7	31,6	30,0	29,5	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	15,5	15,0	15,3
45	SC-5	52,2	51,1	51,9	28,2	29,0	28,9	0,43	0,42	0,43	0,35	0,35	0,34	14,5	15,8	15
47	SC-11	51	51	51	23,5	23,0	23,5	0,44	0,43	0,39	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.
48	SC-50	51,0	51,7	52,8	28,45	28,38	28,30	0,415	0,418	0,418	0,173	0,175	0,160	16,68	16,52	16,70
49	SC-22	51,1	51,2	51,0	29,2	28,9	29,1	0,35	0,35	0,36	0,15	0,15	0,16	17,2	17,4	17,6
50	SC-40	45,1	41,4	49,3	25	25,9	26	0,34	0,37	0,36	0,16	0,20	0,18	20,8	21,9	21
51	SC-47	48,9	49,4	49,2	26,4	26,8	26,8	0,421	0,421	0,422	0,166	0,165	0,166	n.i.	n.i.	n.i.
53	SC-48	54,5	54,5	53,8	31,1	31,1	27,2	0,28	0,30	0,33	0,3	0,3	0,3	n.d.	n.d.	n.d.
54	SC-7	69,09	75,07	72,6	31,12	31,56	32,44	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	19,18	20,04	20,62

n.i.: no informa  
n.d.: no detecta

**TABLA 2**  
**Datos enviados por los participantes - Aniones**

Lab. n°	Muestra n°	Sulfato (mg/l)			Nitrato (mg/l)			Cloruro (mg/l)			Fluoruro (mg/l)		
		Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor 1	Valor 2	Valor 3
1	SA-10	67	68	68	34	35	36	66	66	66	1,7	1,7	1,7
2	SA-18	70,1	68,4	69,3	39,1	38,4	39,8	76,1	75,8	77,1	n.i.	n.i.	n.i.
3	SA-28	68,1	69,6	68,9	39,2	40,2	39,9	72,7	70,6	71,5	1,0	1,0	1,0
5	SA-1	61,7	63,4	63,3	42,9	44,2	41,9	71,9	71,4	71,4	1,09	1,12	1,13
6	SA-14	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	75	n.i	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.
7a	SA-30	65,5	66,3	65,1	52,8	54	53,9	68,1	67,9	67,3	0,88	0,89	0,88
8	SA-4	65,8	66,2	66,1	38,5	38,4	38,5	70,5	70,9	70,7	0,9	0,9	0,9
9	SA-22	76,6	74,2	77,8	38,6	39,2	39,4	71,4	70,4	71,0	1,01	1,08	1,01
10	SA-8	60,9	60,1	62,6	40,4	41,4	40,9	67,7	67,7	67,5	1,0	1,0	0,998
11	SA-37	64	63	63	n.i.	n.i.	n.i.	74,03	70,51	74,03	n.i.	n.i.	n.i.
12	SA-12	70	70	70,5	43	45	46	63,5	63,5	63	0,978	0,982	1,008
13	SA-3	63,3	65,5	62,9	38	38,6	38	67,8	67,1	67,8	1,14	1,02	1,03
14	SA-21	63,4	64	63,2	39,1	40,2	38,7	70,3	69	69,7	0,91	0,95	0,94
15	SA-13	62,1	62,7	65,5	38,56	38,95	38,27	62,57	66,15	66,21	1,02	0,97	1,00
16	SA-40	66,2	65,7	67	34,2	34,7	35	70	70,8	70,8	n.i.	n.i.	n.i.
17	SA-9	60,09	62,56	61,74	36,63	36,32	36,54	69,5	72,0	69,5	1,12	1,11	1,08
18	SA-6	54	56	n.i.	67	65	n.i.	69,2	68,8	n.i.	0,8	0,8	n.i.
19	SA-20	n.i.	n.i.	n.i.	40	40	39	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.
20a	SA-7	57,90	58,04	58,02	36,59	36,50	36,61	68,47	68,29	68,46	0,900	0,893	0,898
20b	SA-7	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	70,8	71,2	70,8	0,90	0,90	0,90
21	SA-23	66,7	68,3	69,5	35,8	39,3	37,1	72,9	73,3	74,6	1,21	1,15	1,12
23	SA-33	64	66	65	38,2	39,7	39	67,4	69,1	67,4	0,99	1,04	1,03
25	SA-35	66	65,5	n.i.	75,82	77,08	78,8	76	74,2	76	0,888	0,860	0,92
26	SA-5	74,91	76,56	74,91	8,72	8,74	8,72	74,15	74,15	74,04	1,08	1,09	1,05
27	SA-17	63	64	64	36	36	36	70	69	70	1,0	1,0	0,9
28	SA-16	75,1	76,2	74,5	39,1	39,2	39,4	69,7	70,4	69,7	0,99	1,06	1,03
30	SA-26	61,3	62,2	59,5	37,97	37,95	38,28	67,2	67,8	67,6	1,00	1,00	1,00
31	SA-19	63,7	64,9	63,7	40,7	41,5	41,5	70,0	70,0	70,8	0,86	0,74	0,77
32	SA-50	66	67	67	n.i.	n.i.	n.i.	71	71	71	1,00	1,00	1,02
33	SA-25	70,0	67,8	70,0	40,9	42,3	41,2	98,1	97	95,2	n.i.	n.i.	n.i.

**TABLA 2 (Continuación)**  
**Datos enviados por los participantes - Aniones**

Lab. n°	Muestra n°	Sulfato (mg/l)			Nitrate (mg/l)			Cloruro (mg/l)			Fluoruro (mg/l)		
		Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor 1	Valor 2	Valor 3
34	SA-36	51	51	51,5	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	1,1	1,1	1,2
35	SA-31	58	55	59	39	40	40	72	73	73	1,3	1,1	1,2
36	SA-24	62	60	61	40	39	38	64	65	67	n.i.	n.i.	n.i.
37	SA-32	40,6	41,1	40,5	37,0	37,0	37,0	71,0	71,0	71,0	1,07	1,07	1,07
38	SA-29	56,7	59,5	58,6	n.i.	n.i.	n.i.	66,8	69,2	71,2	0,8	0,8	0,9
39	SA-11	59,40	59,80	60,60	27,04	31,80	30,06	79,01	79,01	79,01	n.i.	n.i.	n.i.
40 a	SA-39	49,30	61,10	61,10	40,70	36,50	36,50	58,37	58,37	58,37	0,82	0,84	0,80
40 b	SA-39	n.i.	n.i.	n.i.	30,41	29,71	33,23	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.
41	SA-41	279,4	284,9	281,2	37,0	41,0	42,0	74,0	78,0	76,0	0,52	0,50	0,45
43	SA-42	59	63	63	37	39	38	42	41	43	1,2	1,1	1,1
44	SA-45	61,4	61,2	62,5	35,4	35,7	36,9	65,7	67,9	67,6	0,79	0,84	0,86
47	SA-2	60	60	60	36	36	36	69	68	69	1,0	1,0	1,1
49	SA-34	64,0	64,3	64,4	37,3	37,5	37,8	68,9	69,2	69,6	0,88	0,87	0,89
50	SA-44	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	21,1	20,7	21,9	0,93	0,94	0,93
51	SA-46	65	68	65	38,8	38,5	38,9	68	70	70	1,036	1,042	1,040
52	SA-47	60,53	59,70	n.i.	38,03	37,94	n.i.	69,63	70,07	n.i.	1,000	1,000	1,000
53	SA-27	44,4	41,2	42,3	37,8	38,0	39,0	70,9	70,9	70,9	0,56	0,59	0,50
54	SA-49	n.i.	n.i.	n.i.	37,86	38,46	38,62	68,87	68,87	67,45	n.i.	n.i.	n.i.

n.i.: no informa

**TABLA 3**  
**Desviación de los resultados - Cationes**

Lab. n°	Calcio (mg/l)			Magnesio (mg/l)			Hierro (mg/l)			Cinc (mg/l)			Potasio (mg/l)		
	v. medio	% desv. v.medio	% desv. v.ref.	v. medio	% desv. v.medio	% desv. v.ref.	v. medio	% desv. v.medio	% desv. v.ref.	v. medio	% desv. v.medio	% desv. v.ref.	v. medio	% desv. v.medio	% desv. v.ref.
1	53,3	0,9	2,6	27,0	-3,3	-6,8	0,50	20,2	19,0	0,17	-3,7	-2,0	16,0	-3,3	-2,9
2	44,5	-15,8	-14,3	25,1	-10,0	-13,2	0,42	1,8	0,8	0,15	-15,2	-13,7	14,6	-11,9	-11,6
3	56,0	5,9	7,7	27,7	-0,8	-4,4	0,49	17,8	16,7	0,18	6,0	7,8	15,9	-3,7	-3,3
5	53,7	1,6	3,4	27,2	-2,7	-6,2	0,42	1,0	0,0	0,17	-1,7	0,0	16,6	0,6	1,0
7b	57,1	7,9	9,8	30,0	7,4	3,6	0,45	8,2	7,1	0,19	9,8	11,8	17,4	5,2	5,6
7c	53,6	1,4	3,2	31,8	13,8	9,7	n. i.	---	---	n. i.	---	---	13,4	-19,2	-18,8
8	50,7	-4,2	-2,5	29,0	3,9	0,1	0,34	-18,3	-19,0	0,15	-15,2	-13,7	16,0	-3,3	-2,9
9	52,5	-0,6	1,0	28,5	2,2	-1,5	0,54	29,0	27,8	0,19	7,9	9,8	17,8	7,4	7,9
10	n. i.	---	---	28,0	0,4	-3,2	0,43	4,5	3,5	0,20	13,5	15,5	n. i.	---	---
11	47,6	-10,0	-8,5	27,4	-1,8	-5,3	n. i.	---	---	0,30	73,4	76,5	n. i.	---	---
12	25,5	-51,8	-51,0	40,4	44,6	39,3	0,36	-13,9	-14,7	n. i.	---	---	n. i.	---	---
13	58,6	10,8	12,7	25,1	-10,2	-13,5	0,36	-14,3	-15,1	0,16	-10,2	-8,6	15,8	-4,4	-4,0
14	53,0	0,2	1,9	27,5	-1,5	-5,1	0,40	-3,0	-4,0	n. i.	---	---	15,0	-9,5	-9,1
15	57,3	8,5	10,3	29,8	6,9	3,0	0,43	4,2	3,2	0,19	11,8	13,7	16,5	-0,3	0,1
16	54,6	3,3	5,0	n. i.	---	---	0,45	8,2	7,1	0,15	-13,3	-11,8	n. i.	---	---
17	64,2	21,4	23,5	28,0	0,2	-3,5	0,41	-2,2	-3,2	0,17	-3,7	-2,0	17,2	3,8	4,3
18	55,8	5,6	7,4	27,0	-3,4	-6,9	0,38	-7,9	-8,7	0,16	-7,5	-5,9	16,1	-2,9	-2,4
19	n. i.	---	---	n. i.	---	---	0,39	-5,4	-6,3	0,17	-1,7	0,0	15,3	-7,3	-6,9
20a	56,6	7,0	8,8	27,6	-1,0	-4,6	0,39	-5,4	-6,3	0,19	9,8	11,8	20,2	22,3	22,8
20b	52,7	-0,4	1,3	27,3	-2,1	-5,6	0,39	-5,4	-6,3	0,16	-7,5	-5,9	n. i.	---	---
21	49,2	-6,9	-5,4	30,0	7,3	3,4	0,52	25,8	24,6	0,25	44,5	47,1	17,1	3,2	3,6
23	50,2	-5,0	-3,4	29,8	6,7	2,9	0,44	5,8	4,8	0,20	15,6	17,6	15,9	-3,7	-3,3
25	6,5	-87,7	-87,5	n. i.	---	---	0,40	-3,8	-4,8	0,22	29,1	31,4	19,2	15,9	16,4
26	48,1	-9,1	-7,5	26,2	-6,0	-9,4	n. i.	---	---	0,18	5,8	7,6	n. i.	---	---
27	51,3	-2,9	-1,3	27,7	-0,9	-4,5	0,40	-4,6	-5,6	0,17	-1,7	0,0	16,0	-3,3	-2,9
28	51,5	-2,6	-0,9	28,7	2,8	-0,9	0,52	24,2	23,0	0,19	7,9	9,8	17,7	6,8	7,3
30	64,8	22,6	24,7	33,6	20,5	16,1	0,41	-2,2	-3,2	0,17	-3,3	-1,6	16,5	-0,4	0,0
31	52,7	-0,4	1,3	28,1	0,5	-3,1	0,45	7,4	6,3	0,17	-0,8	1,0	15,6	-5,9	-5,5
32	55,0	4,0	5,8	28,3	1,5	-2,2	0,46	9,8	8,7	0,16	-7,5	-5,9	n. i.	---	---
33	78,5	48,4	50,9	42,4	51,7	46,2	0,20	-52,7	-53,2	n. i.	---	---	n. i.	---	---
34	50,1	-5,2	-3,6	n. i.	---	---	0,40	-3,8	-4,8	n. i.	---	---	n. i.	---	---
35	50,0	-5,4	-3,8	29,0	3,9	0,1	0,41	-2,2	-3,2	0,18	4,0	5,9	17,0	2,8	3,2

**TABLA 3 (Continuación)**  
**Desviación de los resultados - Cationes**

Lab. n°	Calcio (mg/l)			Magnesio (mg/l)			Hierro (mg/l)			Cinc (mg/l)			Potasio (mg/l)		
	v. medio	% desv. v.medio	% desv. v.ref.	v. medio	% desv. v.medio	% desv. v.ref.	v. medio	% desv. v.medio	% desv. v.ref.	v. medio	% desv. v.medio	% desv. v.ref.	v. medio	% desv. v.medio	% desv. v.ref.
36	47,6	-10,0	-8,4	27,7	-0,8	-4,4	n. i.	---	---	n. i.	---	---	n. i.	---	---
37	52,5	-0,7	1,0	28,4	1,7	-2,0	0,41	-2,2	-3,2	n. i.	---	---	n. i.	---	---
38	52,0	-1,6	0,0	27,5	-1,4	-5,0	0,38	-7,9	-8,7	0,16	-7,5	-5,9	15,8	-4,5	-4,1
40a	58,3	10,3	12,2	22,4	-19,9	-22,8	0,62	48,2	46,8	0,41	138,9	143,1	16,6	0,6	1,0
40b	n. i.	---	---	n. i.	---	---	0,47	12,2	11,1	n. i.	---	---	n. i.	---	---
41	44,7	-15,5	-14,1	21,6	-22,8	-25,6	0,34	-17,5	-18,3	n. i.	---	---	13,2	-20,4	-20,1
43	43,8	-17,2	-15,8	25,3	-9,3	-12,6	0,40	-3,0	-4,0	0,16	-6,7	-5,1	17,7	7,2	7,7
44	52,0	-1,7	0,0	30,4	8,8	4,8	n. i.	---	---	n. i.	---	---	15,3	-7,7	-7,3
45	51,7	-2,1	-0,5	28,7	2,8	-0,9	0,43	2,6	1,6	0,35	100,4	103,9	15,1	-8,7	-8,3
47	51,0	-3,5	-1,9	23,3	-16,4	-19,5	0,42	1,0	0,0	n. i.	---	---	n. i.	---	---
48	51,8	-2,0	-0,3	28,4	1,6	-2,0	0,42	0,2	-0,7	0,17	-2,1	-0,4	16,6	0,6	1,0
49	51,1	-3,3	-1,7	29,1	4,1	0,3	0,35	-15,1	-15,9	0,15	-11,4	-9,8	17,4	5,2	5,6
50	45,3	-14,4	-12,9	25,6	-8,2	-11,5	0,36	-14,3	-15,1	0,18	4,0	5,9	21,2	28,4	28,9
51	49,2	-7,0	-5,4	26,7	-4,5	-8,0	0,42	1,3	0,3	0,17	-4,2	-2,5	n. i.	---	---
53	54,3	2,6	4,4	29,8	6,7	2,9	0,30	-27,1	-27,8	0,30	73,4	76,5	n. i.	---	---
54	72,3	36,7	39,0	31,7	13,6	9,4	n. i.	---	---	n. i.	---	---	19,9	20,6	21,1

**TABLA 4**  
**Desviación de los resultados - Aniones**

Lab. n°	Sulfato (mg/l)			Nitrito (mg/l)			Cloruro (mg/l)			Fluoruro (mg/l)		
	v. medio	% desv. v.medio	% desv. v.ref.	v. medio	% desv. v.medio	% desv. v.ref.	v. medio	% desv. v.medio	% desv. v.ref.	v. medio	% desv. v.medio	% desv. v.ref.
1	68	6,9	6,2	35,0	-8,7	-8,1	66,00	-5,6	-5,0	1,70	72,9	72,6
2	69	9,5	8,7	39,1	2,0	2,7	76,33	9,2	9,8	n. i.	---	---
3	69	8,8	8,1	39,8	3,7	4,5	71,60	2,4	3,0	1,00	1,7	1,5
5	63	-0,7	-1,4	43,0	12,1	12,9	71,57	2,4	3,0	1,11	13,3	13,0
6	n. i.	---	---	n. i.	---	---	75,00	7,3	7,9	n. i.	---	---
7a	66	3,7	3,0	53,6	39,7	40,7	67,77	-3,0	-2,5	0,88	-10,1	-10,3
8	66	4,4	3,6	38,5	0,3	1,0	70,70	1,2	1,7	0,90	-8,4	-8,6
9	76	20,4	19,6	39,1	1,9	2,6	70,93	1,5	2,0	1,03	5,1	4,9
10	61	-3,3	-3,9	40,9	6,6	7,4	67,63	-3,2	-2,7	1,00	1,7	1,5
11	63	0,1	-0,6	n. i.	---	---	72,86	4,2	4,8	n. i.	---	---
12	70	10,9	10,1	44,7	16,5	17,3	63,33	-9,4	-8,9	0,99	0,6	0,4
13	64	1,0	0,3	38,2	-0,4	0,3	67,57	-3,3	-2,8	1,06	8,2	8,0
14	64	0,4	-0,3	39,3	2,6	3,3	69,67	-0,3	0,2	0,93	-5,1	-5,2
15	63	0,3	-0,4	38,6	0,6	1,4	64,98	-7,0	-6,5	1,00	1,4	1,2
16	66	4,8	4,1	34,6	-9,7	-9,0	70,53	0,9	1,5	n. i.	---	---
17	61	-2,9	-3,5	36,5	-4,8	-4,1	70,33	0,6	1,2	1,10	12,2	12,0
18	55	-13,1	-13,7	66,0	72,1	73,4	69,00	-1,3	-0,7	0,80	-18,6	-18,8
19	n. i.	---	---	39,7	3,4	4,2	n. i.	---	---	n. i.	---	---
20a	58	-8,4	-9,0	36,6	-4,7	-3,9	68,41	-2,1	-1,6	0,90	-8,7	-8,9
20b	n. i.	---	---	n. i.	---	---	70,93	1,5	2,0	0,90	-8,4	-8,6
21	68	7,7	7,0	37,4	-2,5	-1,8	73,60	5,3	5,9	1,16	18,0	17,8
23	65	2,7	2,0	39,0	1,6	2,4	67,97	-2,8	-2,2	1,02	3,8	3,6
25	66	3,9	3,2	77,2	101,4	102,9	75,40	7,9	8,5	0,89	-9,5	-9,7
26	75	19,3	18,4	8,7	-77,2	-77,1	74,11	6,0	6,6	1,07	9,2	9,0
27	64	0,6	-0,1	36,0	-6,1	-5,4	69,67	-0,3	0,2	0,97	-1,7	-1,9
28	75	19,0	18,1	39,2	2,3	3,1	69,93	0,1	0,6	1,03	4,4	4,2
30	61	-3,6	-4,3	38,1	-0,7	0,0	67,53	-3,4	-2,8	1,00	1,7	1,5
31	64	1,3	0,6	41,2	7,5	8,3	70,27	0,5	1,1	0,79	-19,6	-19,8
32	67	5,4	4,6	n. i.	---	---	71,00	1,6	2,1	1,01	2,4	2,2
33	69	9,5	8,7	41,5	8,1	8,9	96,77	38,5	39,2	n. i.	---	---

**TABLA 4 (Continuación)**  
**Desviación de los resultados - Aniones**

Lab. n°	Sulfato (mg/l)			Nitrate (mg/l)			Cloruro (mg/l)			Fluoruro (mg/l)		
	v. medio	% desv. v.medio	% desv. v.ref.	v. medio	% desv. v.medio	% desv. v.ref.	v. medio	% desv. v.medio	% desv. v.ref.	v. medio	% desv. v.medio	% desv. v.ref.
34	51	-19,1	-19,7	n. i.	---	---	n. i.	---	---	1,13	15,3	15,1
35	57	-9,4	-10,0	39,7	3,4	4,2	72,67	4,0	4,5	1,20	22,1	21,8
36	61	-3,6	-4,3	39,0	1,7	2,4	65,33	-6,5	-6,0	n. i.	---	---
37	41	-35,6	-36,1	37,0	-3,5	-2,8	71,00	1,6	2,1	1,07	8,9	8,6
38	58	-7,9	-8,5	n. i.	---	---	69,07	-1,2	-0,6	0,83	-15,2	-15,4
39	60	-5,3	-5,9	29,6	-22,7	-22,2	79,01	13,0	13,7	n. i.	---	---
40 a	57	-9,6	-10,3	37,9	-1,2	-0,4	58,37	-16,5	-16,0	0,82	-16,6	-16,8
40 b	n. i.	---	---	31,1	-18,9	-18,3	n. i.	---	---	n. i.	---	---
41	282	345,4	342,4	40,0	4,3	5,1	76,00	8,7	9,3	0,49	-50,2	-50,3
43	62	-2,5	-3,2	38,0	-0,9	-0,2	42,00	-39,9	-39,6	1,13	15,3	15,1
44	62	-2,5	-3,2	36,0	-6,1	-5,4	67,07	-4,0	-3,5	0,83	-15,6	-15,7
47	60	-5,2	-5,8	36,0	-6,1	-5,4	68,67	-1,8	-1,2	1,03	5,1	4,9
49	64	1,5	0,8	37,5	-2,1	-1,4	69,23	-0,9	-0,4	0,88	-10,5	-10,7
50	n. i.	---	---	n. i.	---	---	21,23	-69,6	-69,5	0,93	-5,1	-5,2
51	66	4,3	3,6	38,7	1,0	1,7	69,33	-0,8	-0,3	1,04	5,7	5,5
52	60	-5,0	-5,6	38,0	-1,0	-0,2	69,85	-0,1	0,5	1,00	1,7	1,5
53	43	-32,6	-33,1	38,3	-0,2	0,5	70,90	1,4	2,0	0,55	-44,0	-44,2
54	n. i.	---	---	38,3	-0,1	0,6	68,40	-2,1	-1,6	n. i.	---	---

**TABLA 5**  
**Resultados luego del tratamiento estadístico - Cationes**

Lab. n°	Calcio (mg/l)				Magnesio (mg/l)				Hierro (mg/l)				Cinc (mg/l)				Potasio (mg/l)			
	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R
1	53	53	54		27	28	26		0,5	0,5	0,5		0,17	0,17	0,16		16	16	16	
2	43,8	44,9	44,9		24,9	24,7	25,8		0,40	0,43	0,44		0,15	0,15	0,14		14,6	14,6	14,5	
3	56,7	55,8	55,5		27,8	27,5	27,8		0,51	0,48	0,48		0,19	0,18	0,18		16,0	15,8	16,0	
5	53,4	54,0	53,8		27,0	27,0	27,5		0,43	0,41	0,42		0,17	0,17	0,17		16,7	16,7	16,5	
6	n.i	n.i	n.i.		n.i	n.i.	n.i.		n.i	n.i.	n.i.		n.i	n.i.	n.i.		n.i	n.i.	n.i.	
7b	56,9	57,1	57,2		30	30	30		0,45	0,45	0,45		0,19	0,19	0,19		17,4	17,4	17,4	
7c	55,9	49,2	55,8	C	32,5	31,4	31,4		n.i	n.i.	n.i.		n.i	n.i.	n.i.		15,4	12	12,7	C
8	51	52	49		29	29	29		0,33	0,34	0,35		0,14	0,15	0,15		16	16	16	
9	52,5	52,9	52,2		28,6	28,5	28,5		0,56	0,53	0,52		0,18	0,20	0,18		17,7	17,8	17,8	
10	n.i	n.i.	n.i.		27,68	28,54	27,91		0,435	0,432	0,437		0,194	0,202	0,193		n.i.	n.i.	n.i.	
11	47,44	47,69	47,61		27,54	27,34	27,39		n.i.	n.i.	n.i.		0,3	0,3	0,3	I	n.i.	n.i.	n.i.	
12	25,5	25,5	25,4	I	40,36	40,36	40,37	G	0,35	0,36	0,365		n.i.	n.i.	n.i.		n.i.	n.i.	n.i.	
13	58	58,8	59		24,4	25,8	25		0,37	0,35	0,35		0,154	0,156	0,156		15,83	15,8	15,79	
14	53,1	53,4	52,5		28	26,8	27,7		0,41	0,4	0,4		n.i.	n.i.	n.i.		14,7	15,3	14,9	
15	57,31	58,02	56,69		29,43	29,94	30,17		0,44	0,43	0,43		0,19	0,19	0,20		15,47	16,98	17,01	
16	55,2	54,4	54,2		n.i.	n.i.	n.i.		0,44	0,47	0,44		0,14	0,15	0,16		n.i.	n.i.	n.i.	
17	65,80	64,40	62,40		28,2	28,0	27,7		0,41	0,40	0,41		0,165	0,168	0,167		16,80	17,39	17,32	
18	56,15	55,75	55,55		26,94	27,1	26,9		0,38	0,37	0,40		0,16	0,16	0,16		16,36	15,96	15,88	
19	n.i	n.i.	n.i.		n.i	n.i.	n.i.		0,39	0,39	0,40		0,17	0,17	0,17		15	15	16	
20a	56,6	56,8	56,3		27,8	27,6	27,5		0,40	0,40	0,38		0,19	0,19	0,19		20,3	20,6	19,8	
20b	52,4	53,2	52,4		27,2	27,5	27,3		0,39	0,40	0,39		0,16	0,16	0,16		n.i	n.i.	n.i.	
21	47,3	49,2	51,1		29,8	30	30,1		0,55	0,53	0,49		0,25	0,26	0,24	G	17	16,9	17,3	
23	48,1	52,9	49,7	C	31,1	28,2	30,1	C	0,45	0,43	0,44		0,2	0,2	0,2		15,7	16,4	15,7	
25	6,48	6,52	6,5	I	n.i.	n.i.	n.i.		0,4	0,4	0,4		0,23	0,23	0,21		19,5	18,5	19,5	
26	49,2	47,2	47,8		25,9	26,4	26,4		n.i.	n.i.	n.i.		0,182	0,184	0,183		n.i.	n.i.	n.i.	
27	51	52	51		28	28	27		0,39	0,40	0,40		0,17	0,17	0,17		16	16	16	
28	51,5	51,8	51,2		28,8	28,8	28,5		0,55	0,45	0,55	C	0,17	0,20	0,19		17,5	17,8	17,7	
30	65,3	64,6	64,6		33,3	33,8	33,8		0,408	0,411	0,401		0,152	0,174	0,176		16,4	16,4	16,6	
31	52,9	52,8	52,3		27,9	28,0	28,3		0,45	0,45	0,44		0,179	0,169	0,167		15,7	15,6	15,4	
32	54	55	56		28	28	29		0,44	0,46	0,47		0,16	0,16	0,16		n.i.	n.i.	n.i.	
33	77,6	77,6	80,2	I	44,8	40,7	41,6	C	0,18	0,2	0,21	I	n.i.	n.i.	n.i.		n.i.	n.i.	n.i.	
34	50,4	50,4	49,6		n.i.	n.i.	n.i.		0,4	0,4	0,4		n.i.	n.i.	n.i.		n.i.	n.i.	n.i.	
35	50	49	51		29	30	28		0,40	0,41	0,41		0,17	0,18	0,19		17	17	17	

**TABLA 5 (Continuación)**  
**Resultados luego del tratamiento estadístico - Cationes**

Lab. n°	Calcio (mg/l)				Magnesio (mg/l)				Hierro (mg/l)				Cinc (mg/l)				Potasio (mg/l)			
	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R
36	48	47,2	47,6		27,5	27,8	27,8		n.i.	n.i.	n.i.		n.i.	n.i.	n.i.		n.i.	n.i.	n.i.	
37	52,5	52,5	52,5		28,4	28,4	28,4		0,406	0,409	0,405		n.i.	n.i.	n.i.		n.i.	n.i.	n.i.	
38	51,7	51,9	52,4		27,4	27,3	27,9		0,38	0,39	0,38		0,16	0,16	0,16		16,0	15,7	15,7	
39	n.i.	n.i.	n.i.		n.i.	n.i.	n.i.		n.i.	n.i.	n.i.		n.i.	n.i.	n.i.		n.i.	n.i.	n.i.	
40 a	58,7	56,45	59,84		21,90	23,30	21,90		0,62	0,62	0,61	I	0,67	0,28	0,29	I	16,7	16,5	16,7	
40b	n.i.	n.i.	n.i.		n.i.	n.i.	n.i.		0,45	0,45	0,50		n.i.	n.i.	n.i.		n.i.	n.i.	n.i.	
41	39,2	49,6	45,2	C	18,9	24,3	21,5	C	0,50	0,22	0,31	C	n.i.	n.i.	n.i.		12,4	14,0	13,1	
43	44,1	44,3	43,0		25,1	25,3	25,6		0,39	0,42	0,40		0,165	0,158	0,161		17,8	17,8	17,6	
44	51,9	51,3	52,7		31,6	30,0	29,5		n.i.	n.i.	n.i.		n.i.	n.i.	n.i.		15,5	15,0	15,3	
45	52,2	51,1	51,9		28,2	29,0	28,9		0,43	0,42	0,43		0,35	0,35	0,34	I	14,5	15,8	15	
47	51	51	51		23,5	23,0	23,5		0,44	0,43	0,39		n.i.	n.i.	n.i.		n.i.	n.i.	n.i.	
48	51,0	51,7	52,8		28,45	28,38	28,30		0,415	0,418	0,418		0,173	0,175	0,160		16,68	16,52	16,70	
49	51,1	51,2	51,0		29,2	28,9	29,1		0,35	0,35	0,36		0,15	0,15	0,16		17,2	17,4	17,6	
50	45,1	41,4	49,3	C	25	25,9	26		0,34	0,37	0,36		0,16	0,20	0,18	C	20,8	21,9	21	
51	48,9	49,4	49,2		26,4	26,8	26,8		0,421	0,421	0,422		0,166	0,165	0,166		n.i.	n.i.	n.i.	
53	54,5	54,5	53,8		31,1	31,1	27,2	C	0,28	0,30	0,33		0,3	0,3	0,3	I	n.d.	n.d.	n.d.	
54	69,09	75,07	72,6	C	31,12	31,56	32,44		n.i.	n.i.	n.i.		n.i.	n.i.	n.i.		19,18	20,04	20,62	

R: resultado del tratamiento estadístico.

C: datos eliminados por aplicación de la prueba de Cochran

G: datos eliminados por aplicación de la prueba de Grubbs.

R< 3: laboratorio que envió menos de 3 datos.

I: laboratorio eliminado en el examen preliminar de los datos.

n.i.: no informa.

**TABLA 6**  
**Resultados luego del tratamiento estadístico - Aniones**

Lab. n°	Sulfato (mg/l)				Nitrate (mg/l)				Cloruro (mg/l)				Fluoruro (mg/l)			
	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R
1	67	68	68		34	35	36		66	66	66		1,7	1,7	1,7	I
2	70,1	68,4	69,3		39,1	38,4	39,8		76,1	75,8	77,1		n.i.	n.i.	n.i.	
3	68,1	69,6	68,9		39,2	40,2	39,9		72,7	70,6	71,5		1,0	1,0	1,0	
5	61,7	63,4	63,3		42,9	44,2	41,9		71,9	71,4	71,4		1,09	1,12	1,13	
6	n.i.	n.i.	n.i.		n.i.	n.i.	n.i.		75	n.i.	n.i.		n.i.	n.i.	n.i.	
7a	65,5	66,3	65,1		52,8	54	53,9	G	68,1	67,9	67,3		0,88	0,89	0,88	
8	65,8	66,2	66,1		38,5	38,4	38,5		70,5	70,9	70,7		0,9	0,9	0,9	
9	76,6	74,2	77,8		38,6	39,2	39,4		71,4	70,4	71,0		1,01	1,08	1,01	
10	60,9	60,1	62,6		40,4	41,4	40,9		67,7	67,7	67,5		1,0	1,0	0,998	
11	64	63	63		n.i.	n.i.	n.i.		74,03	70,51	74,03		n.i.	n.i.	n.i.	
12	70	70	70,5		43	45	46		63,5	63,5	63		0,978	0,982	1,008	
13	63,3	65,5	62,9		38	38,6	38		67,8	67,1	67,8		1,14	1,02	1,03	
14	63,4	64	63,2		39,1	40,2	38,7		70,3	69	69,7		0,91	0,95	0,94	
15	62,1	62,7	65,5		38,56	38,95	38,27		62,57	66,15	66,21		1,02	0,97	1,00	
16	66,2	65,7	67		34,2	34,7	35		70	70,8	70,8		n.i.	n.i.	n.i.	
17	60,09	62,56	61,74		36,63	36,32	36,54		69,5	72,0	69,5		1,12	1,11	1,08	
18	54	56	n.i.	R<3	67	65	n.i.	R<3	69,2	68,8	n.i.	R<3	0,8	0,8	n.i.	R<3
19	n.i.	n.i.	n.i.		40	40	39		n.i.	n.i.	n.i.		n.i.	n.i.	n.i.	
20a	57,90	58,04	58,02		36,59	36,50	36,61		68,47	68,29	68,46		0,900	0,893	0,898	
20b	n.i.	n.i.	n.i.		n.i.	n.i.	n.i.		70,8	71,2	70,8		0,90	0,90	0,90	
21	66,7	68,3	69,5		35,8	39,3	37,1		72,9	73,3	74,6		1,21	1,15	1,12	
23	64	66	65		38,2	39,7	39		67,4	69,1	67,4		0,99	1,04	1,03	
25	66	65,5	n.i.	R<3	75,82	77,08	78,8	I	76	74,2	76		0,888	0,860	0,92	
26	74,91	76,56	74,91		8,72	8,74	8,72	I	74,15	74,15	74,04		1,08	1,09	1,05	
27	63	64	64		36	36	36		70	69	70		1,0	1,0	0,9	
28	75,1	76,2	74,5		39,1	39,2	39,4		69,7	70,4	69,7		0,99	1,06	1,03	
30	61,3	62,2	59,5		37,97	37,95	38,28		67,2	67,8	67,6		1,00	1,00	1,00	
31	63,7	64,9	63,7		40,7	41,5	41,5		70,0	70,0	70,8		0,86	0,74	0,77	
32	66	67	67		n.i.	n.i.	n.i.		71	71	71		1,00	1,00	1,02	
33	70,0	67,8	70,0		40,9	42,3	41,2		98,1	97	95,2	G	n.i.	n.i.	n.i.	

**TABLA 6 (Continuación)**  
**Resultados luego del tratamiento estadístico - Aniones**

Lab. n°	Sulfato (mg/l)				Nitrate (mg/l)				Cloruro (mg/l)				Fluoruro (mg/l)			
	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R
34	51	51	51,5		n.i.	n.i.	n.i.		n.i.	n.i.	n.i.		1,1	1,1	1,2	
35	58	55	59		39	40	40		72	73	73		1,3	1,1	1,2	C
36	62	60	61		40	39	38		64	65	67		n.i.	n.i.	n.i.	
37	40,6	41,1	40,5		37,0	37,0	37,0		71,0	71,0	71,0		1,07	1,07	1,07	
38	56,7	59,5	58,6		n.i.	n.i.	n.i.		66,8	69,2	71,2		0,8	0,8	0,9	
39	59,40	59,80	60,60		27,04	31,80	30,06	C	79,01	79,01	79,01		n.i.	n.i.	n.i.	
40 a	49,30	61,10	61,10	C	40,70	36,50	36,50	C	58,37	58,37	58,37		0,82	0,84	0,80	
40 b	n.i.	n.i.	n.i.		30,41	29,71	33,23		n.i.	n.i.	n.i.		n.i.	n.i.	n.i.	
41	279,4	284,9	281,2	I	37,0	41,0	42,0	C	74,0	78,0	76,0		0,52	0,50	0,45	I
43	59	63	63		37	39	38		42	41	43	G	1,2	1,1	1,1	
44	61,4	61,2	62,5		35,4	35,7	36,9		65,7	67,9	67,6		0,79	0,84	0,86	
47	60	60	60		36	36	36		69	68	69		1,0	1,0	1,1	
49	64,0	64,3	64,4		37,3	37,5	37,8		68,9	69,2	69,6		0,88	0,87	0,89	
50	n.i.	n.i.	n.i.		n.i.	n.i.	n.i.		21,1	20,7	21,9	I	0,93	0,94	0,93	
51	65	68	65		38,8	38,5	38,9		68	70	70		1,036	1,042	1,040	
52	60,53	59,70	n.i.	R<3	38,03	37,94	n.i.	R<3	69,63	70,07	n.i.	R<3	1,000	1,000	1,000	
53	44,4	41,2	42,3		37,8	38,0	39,0		70,9	70,9	70,9		0,56	0,59	0,50	I
54	n.i.	n.i.	n.i.		37,86	38,46	38,62		68,87	68,87	67,45		n.i.	n.i.	n.i.	

R: resultado del tratamiento estadístico.

C: datos eliminados por aplicación de la prueba de Cochran

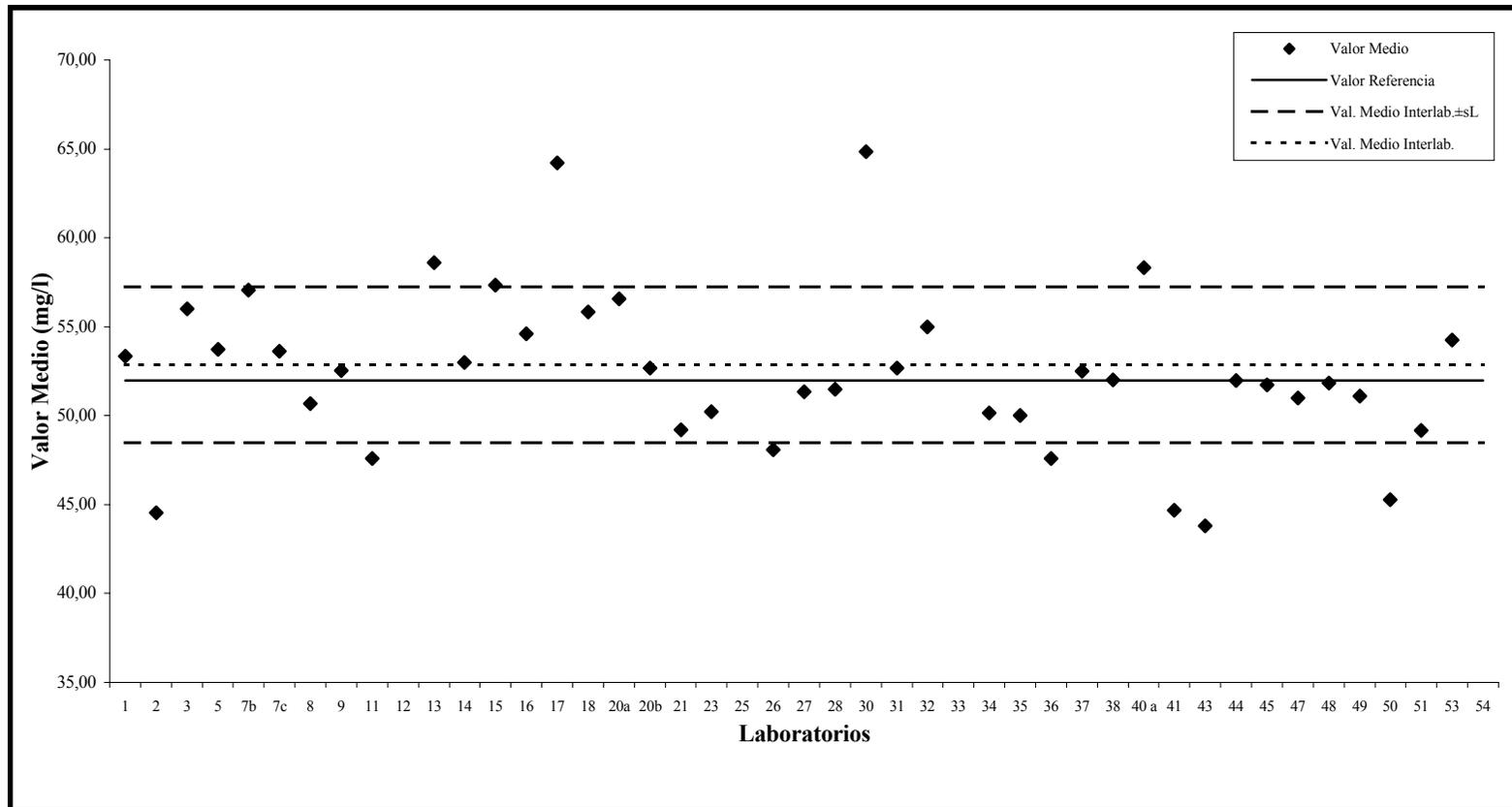
G: datos eliminados por aplicación de la prueba de Grubbs.

R< 3: laboratorio que envió menos de 3 datos.

I: laboratorio eliminado en el examen preliminar de los datos.

n.i.: no informa.

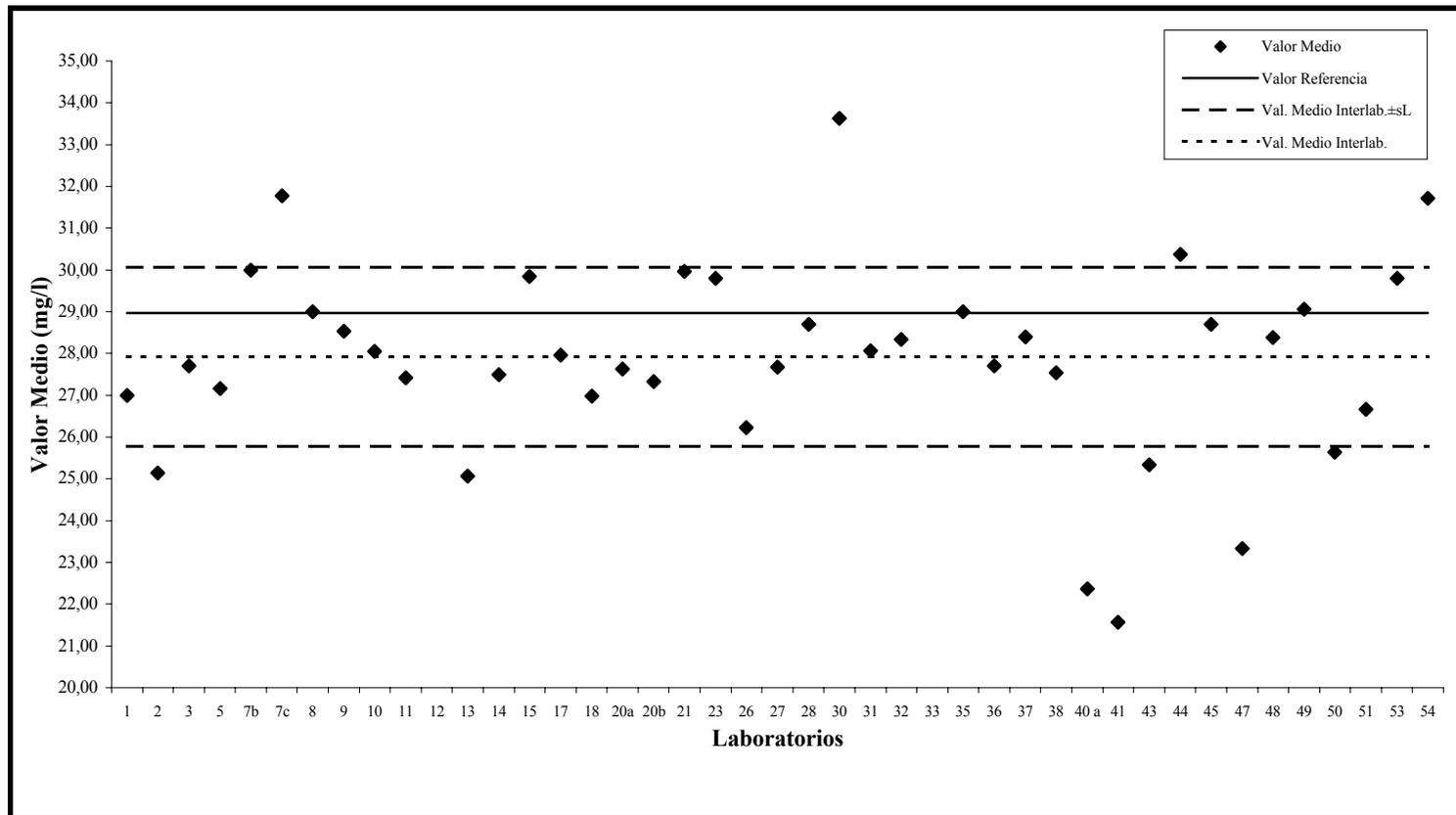
**Gráfico 1**  
**Datos enviados por los participantes - Calcio**



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico:

Laboratorio	V. medio (mg/l)
12	25,47
25	6,50
33	78,47
54	72,25

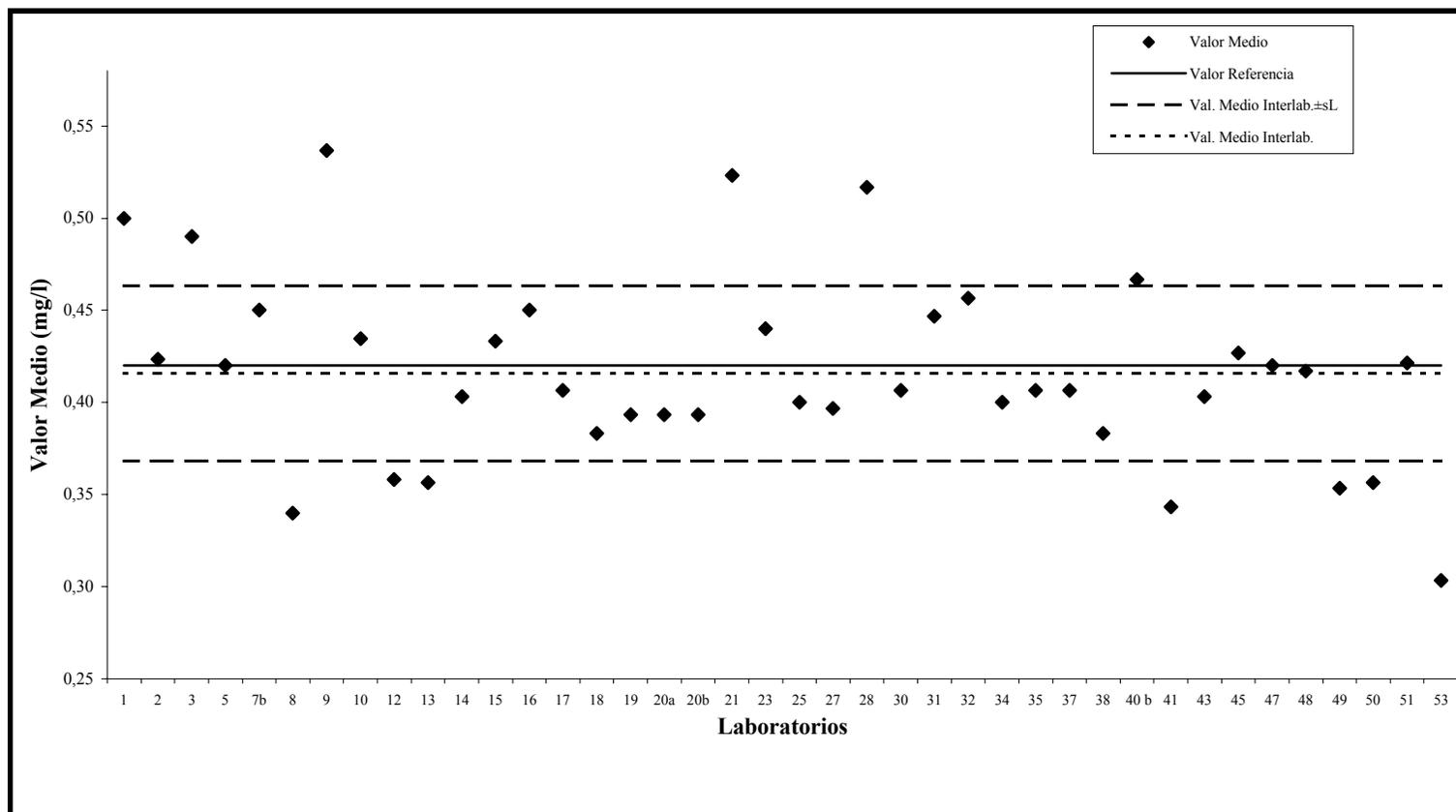
**Gráfico 2**  
**Datos enviados por los participantes - Magnesio**



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

Laboratorio	V. medio (mg/l)
12	40,36
33	42,37

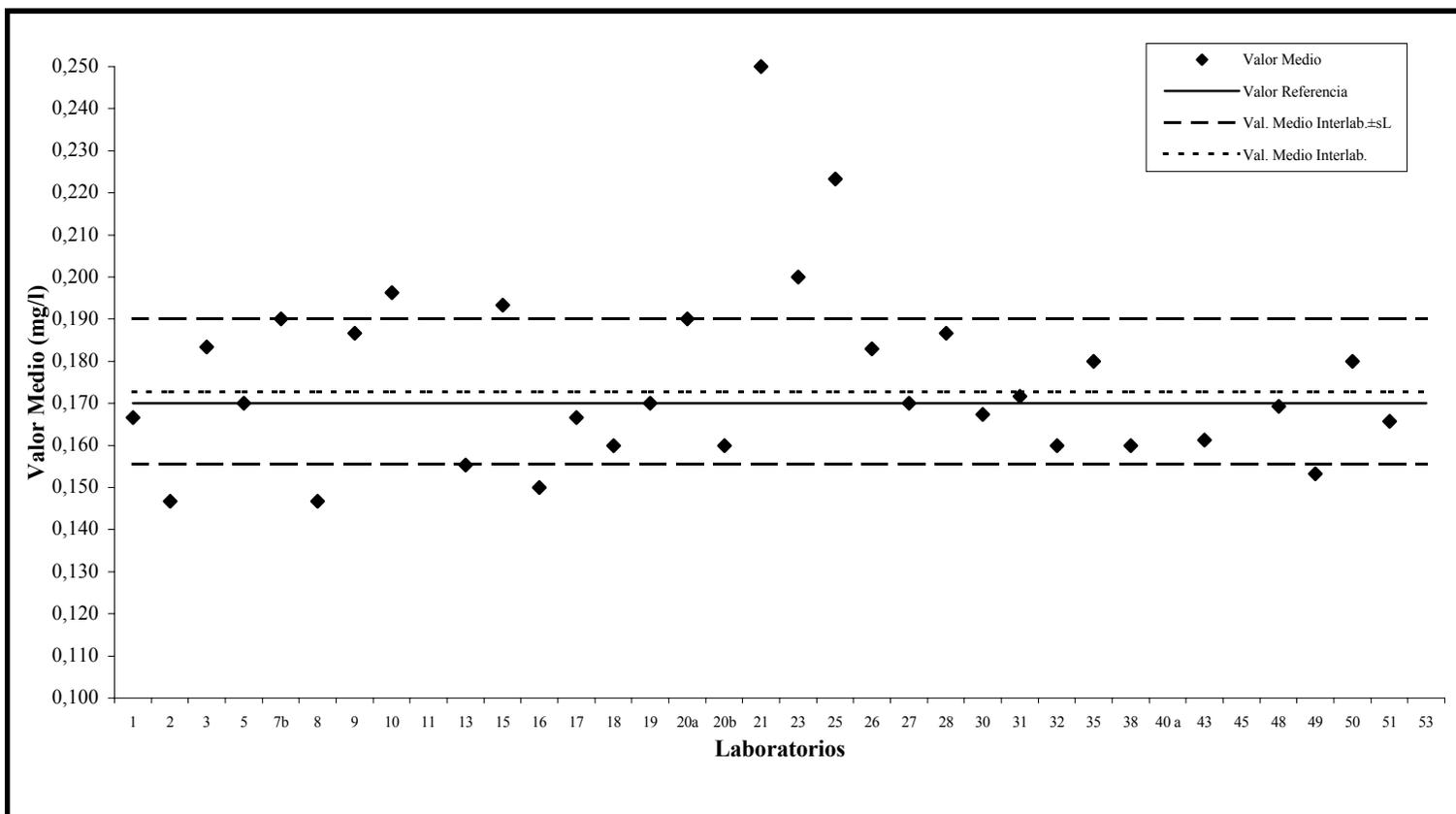
**Gráfico 3**  
**Datos enviados por los participantes - Hierro**



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico:

Laboratorio	V. medio (mg/l)
33	0,197
40a	0,617

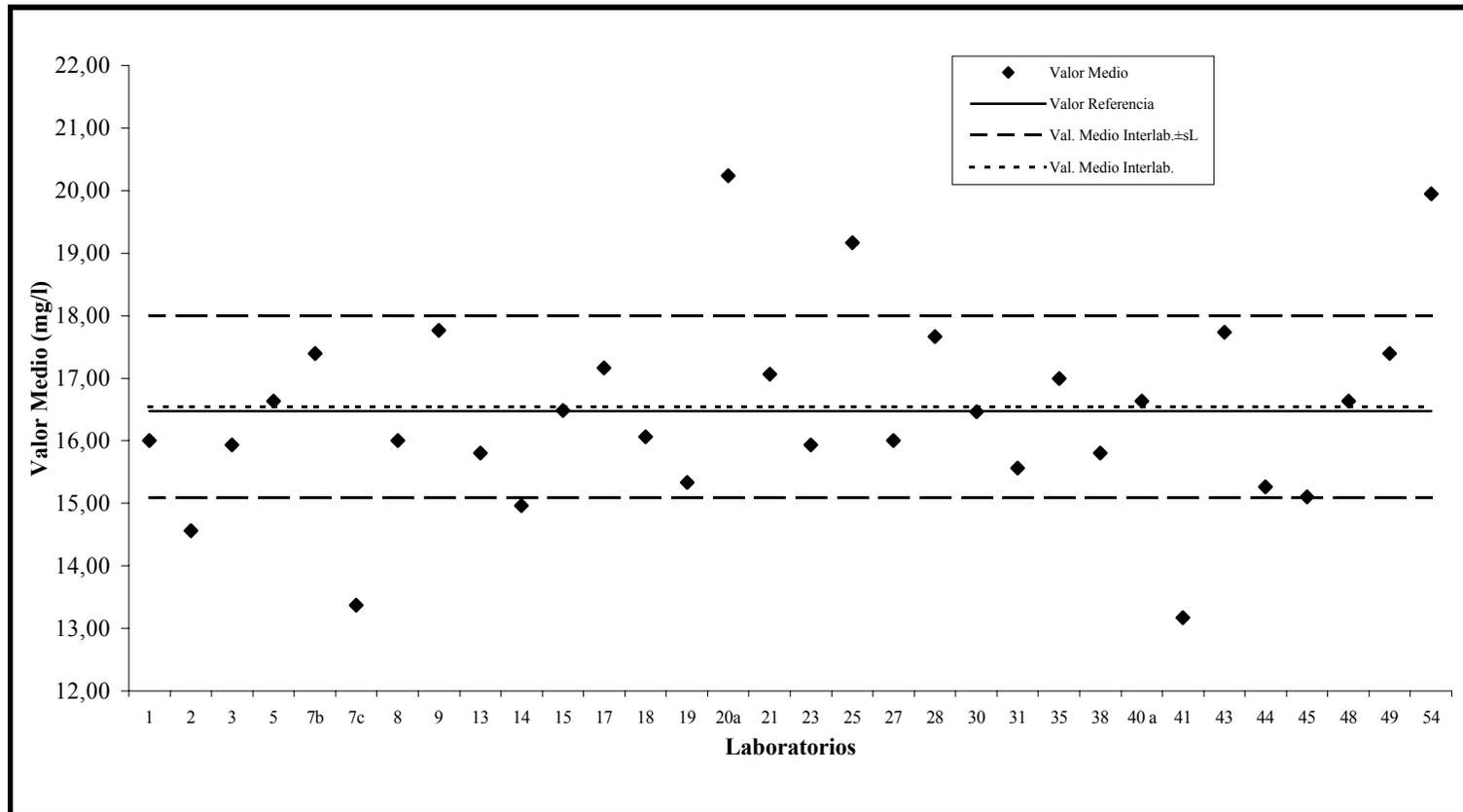
**Gráfico 4**  
**Datos enviados por los participantes - Cinc**



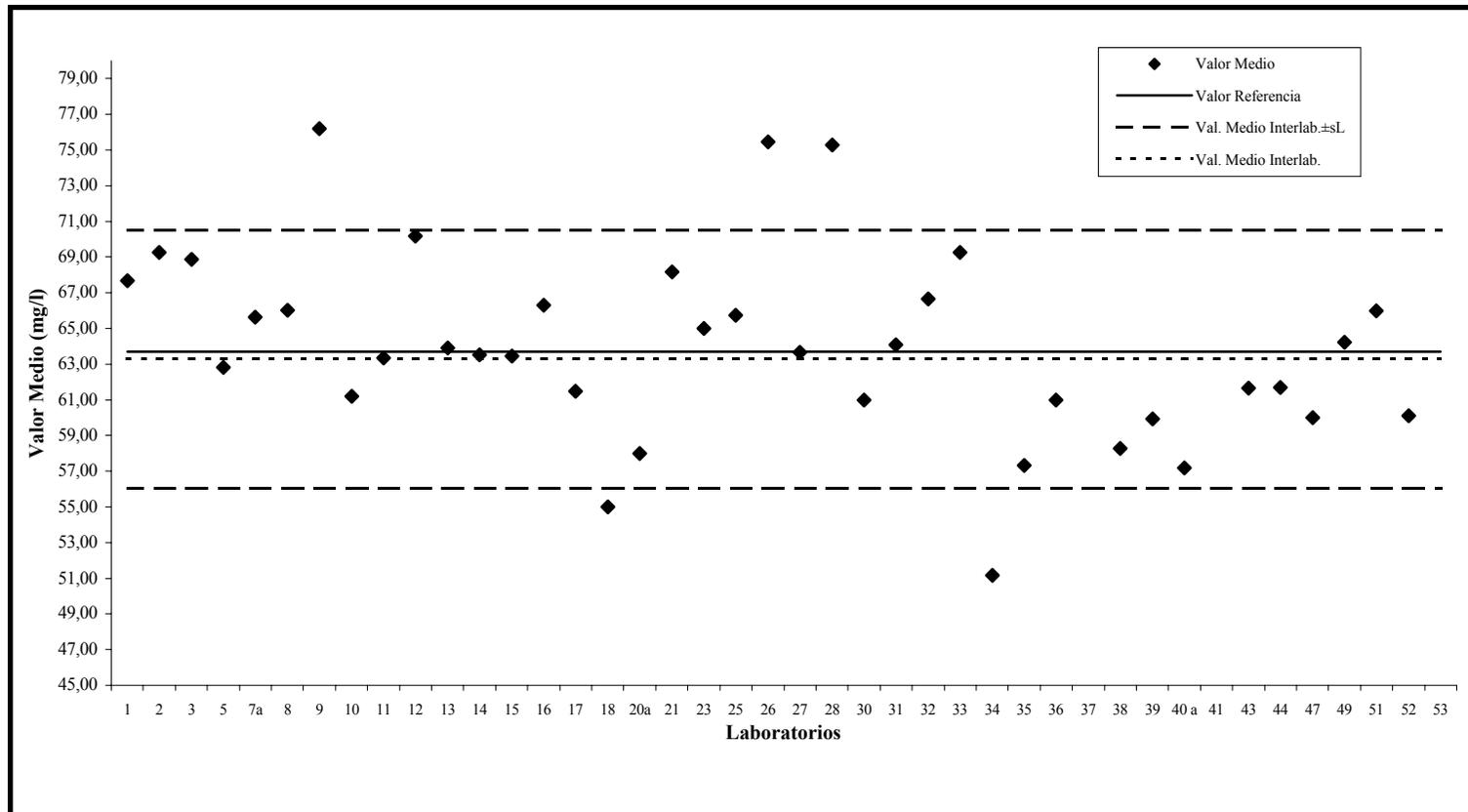
Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico:

Laboratorio	V. medio (mg/l)	Laboratorio	V. medio (mg/l)
11	0,300	45	0,347
40a	0,413	53	0,300

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



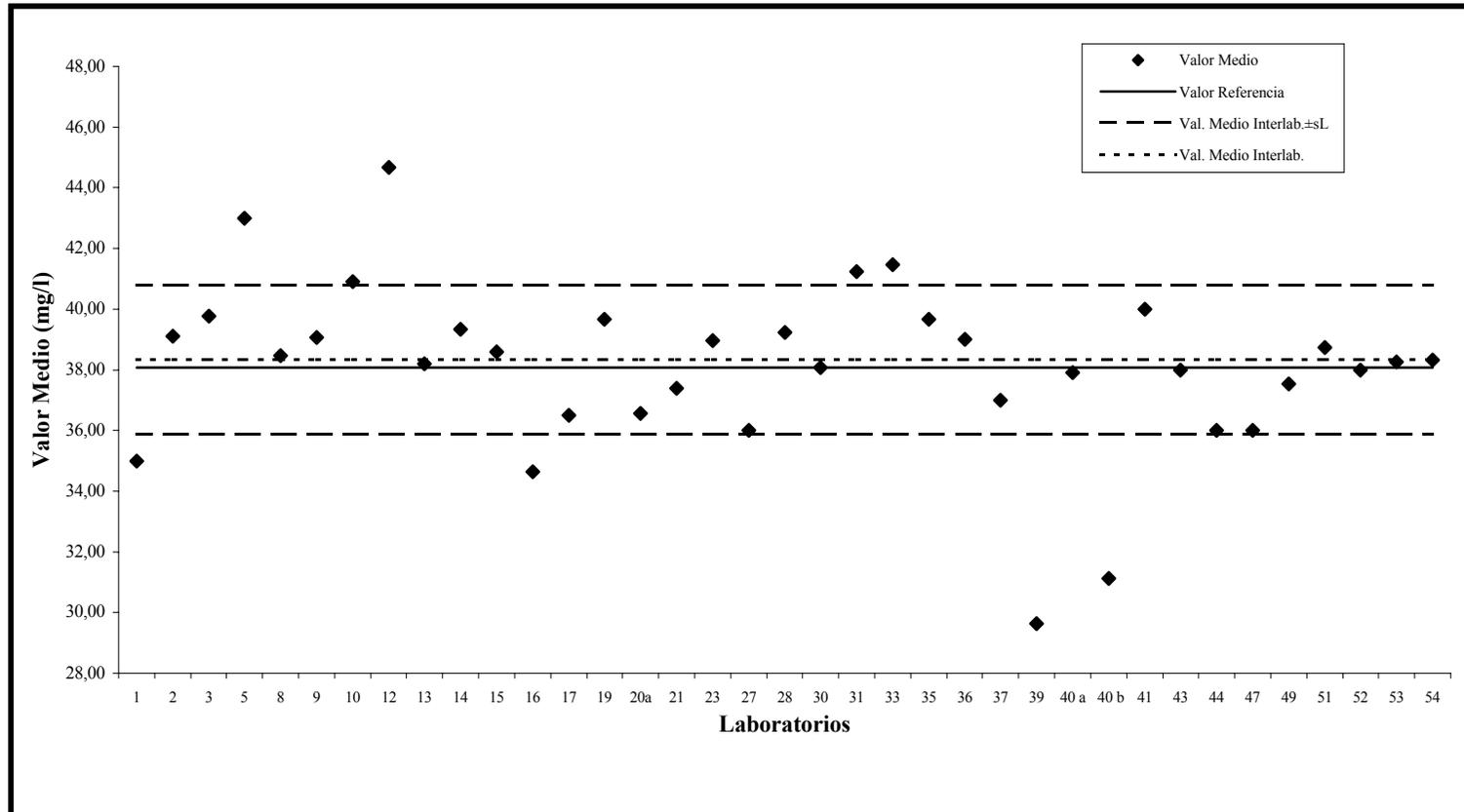
**Gráfico 6**  
**Datos enviados por los participantes - Sulfato**



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico:

Laboratorio	V. medio (mg/l)
37	40,73
41	281,83
53	42,63

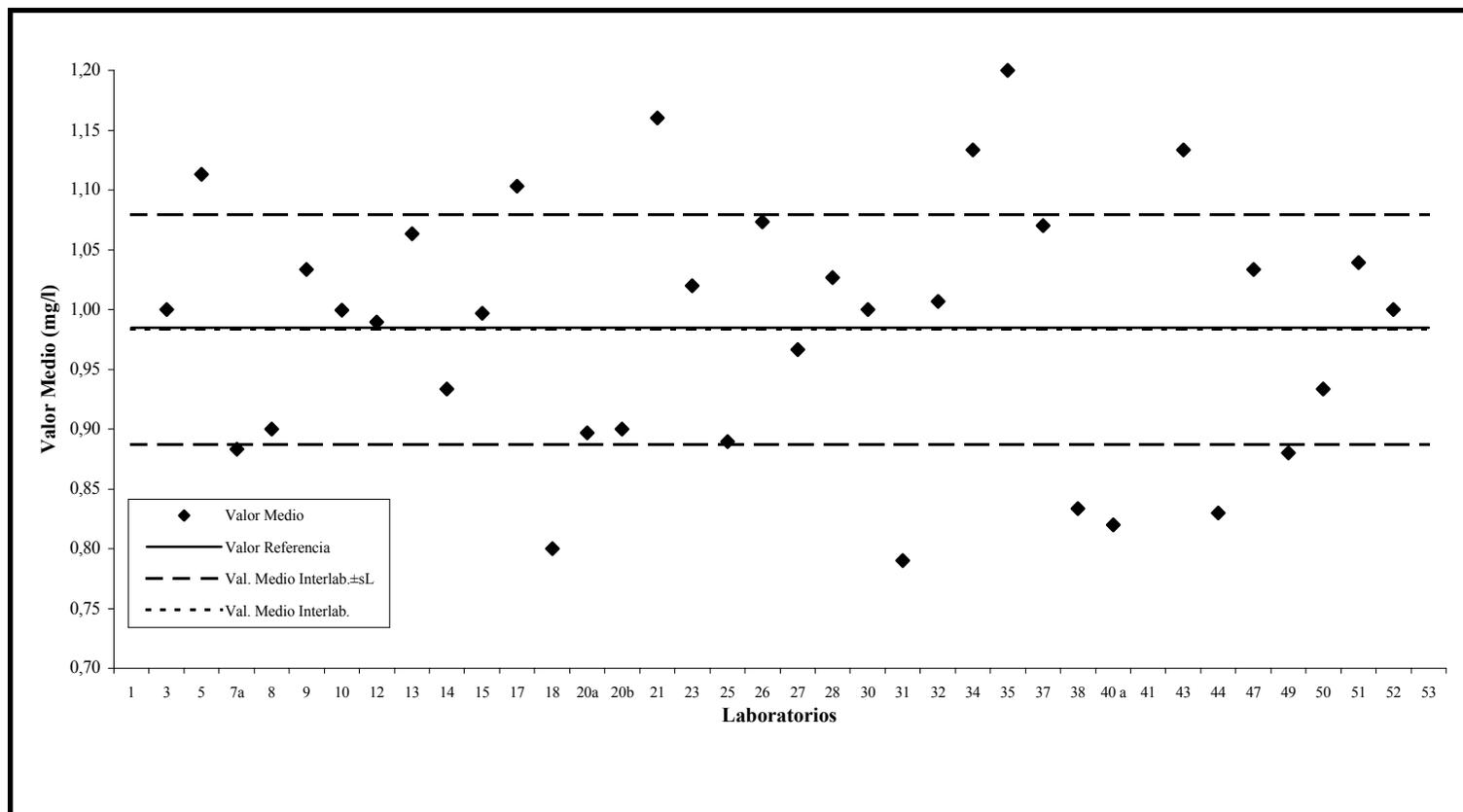
**Gráfico 7**  
**Datos enviados por los participantes - Nitrato**



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

Laboratorio	V. medio (mg/l)	Laboratorio	V. medio (mg/l)
7a	53,57	25	77,23
18	66,00	26	8,73

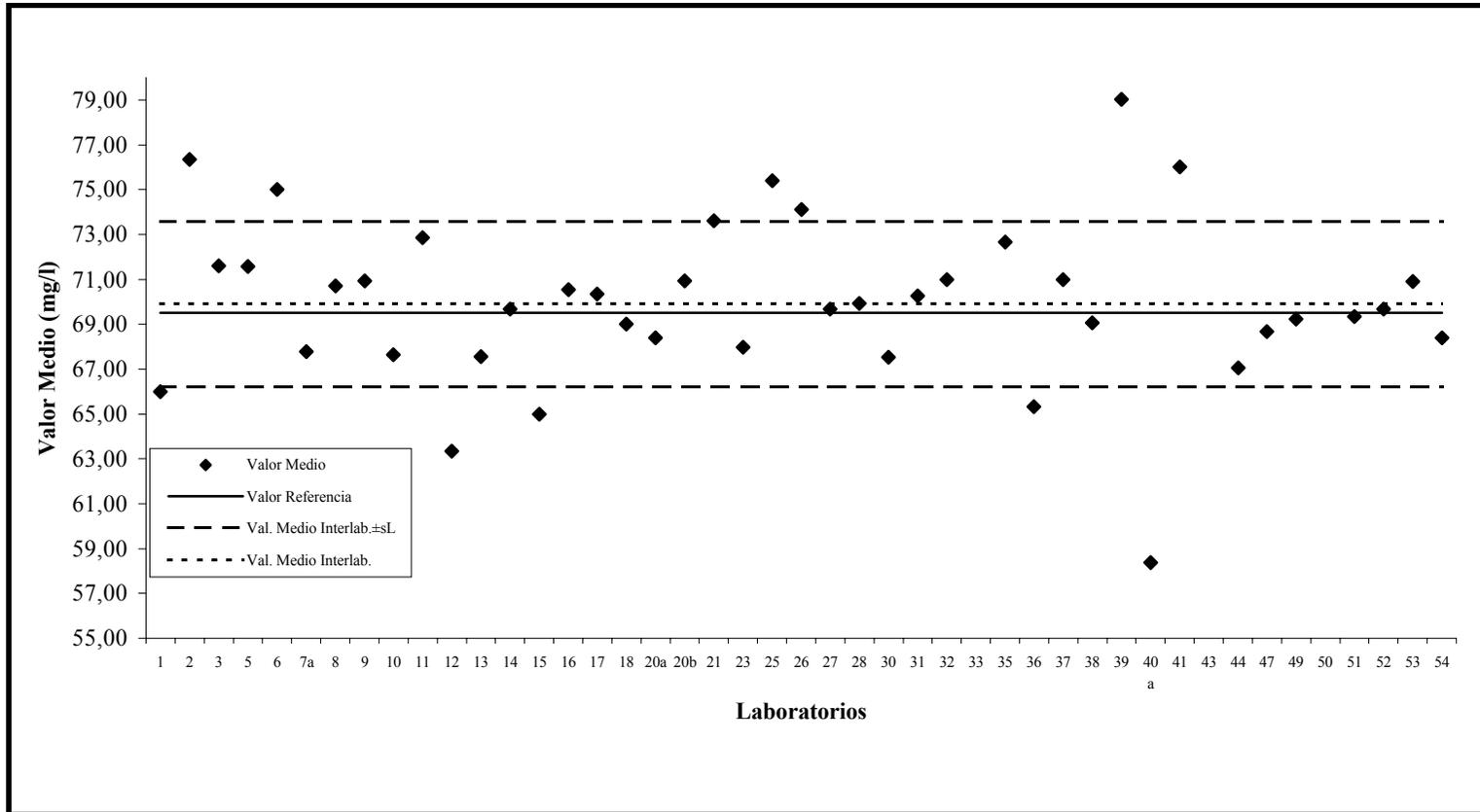
**Gráfico 8**  
**Datos enviados por los participantes - Fluoruro**



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico:

Laboratorio	V. medio (mg/l)
1	1,70
41	0,49
53	0,55

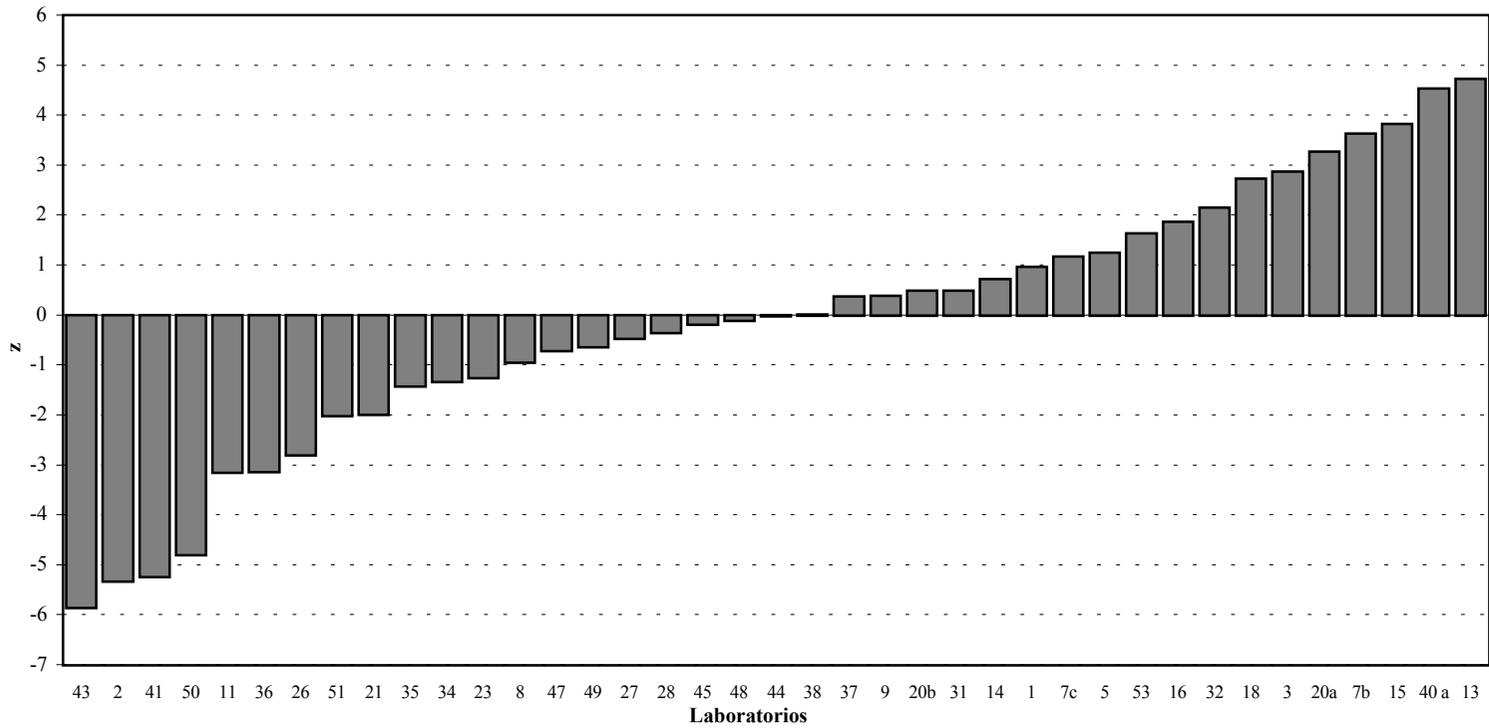
**Gráfico 9**  
**Datos enviados por los participantes - Cloruro**



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico:

Laboratorio	V. medio (mg/l)
33	96,77
43	42,00
50	21,23

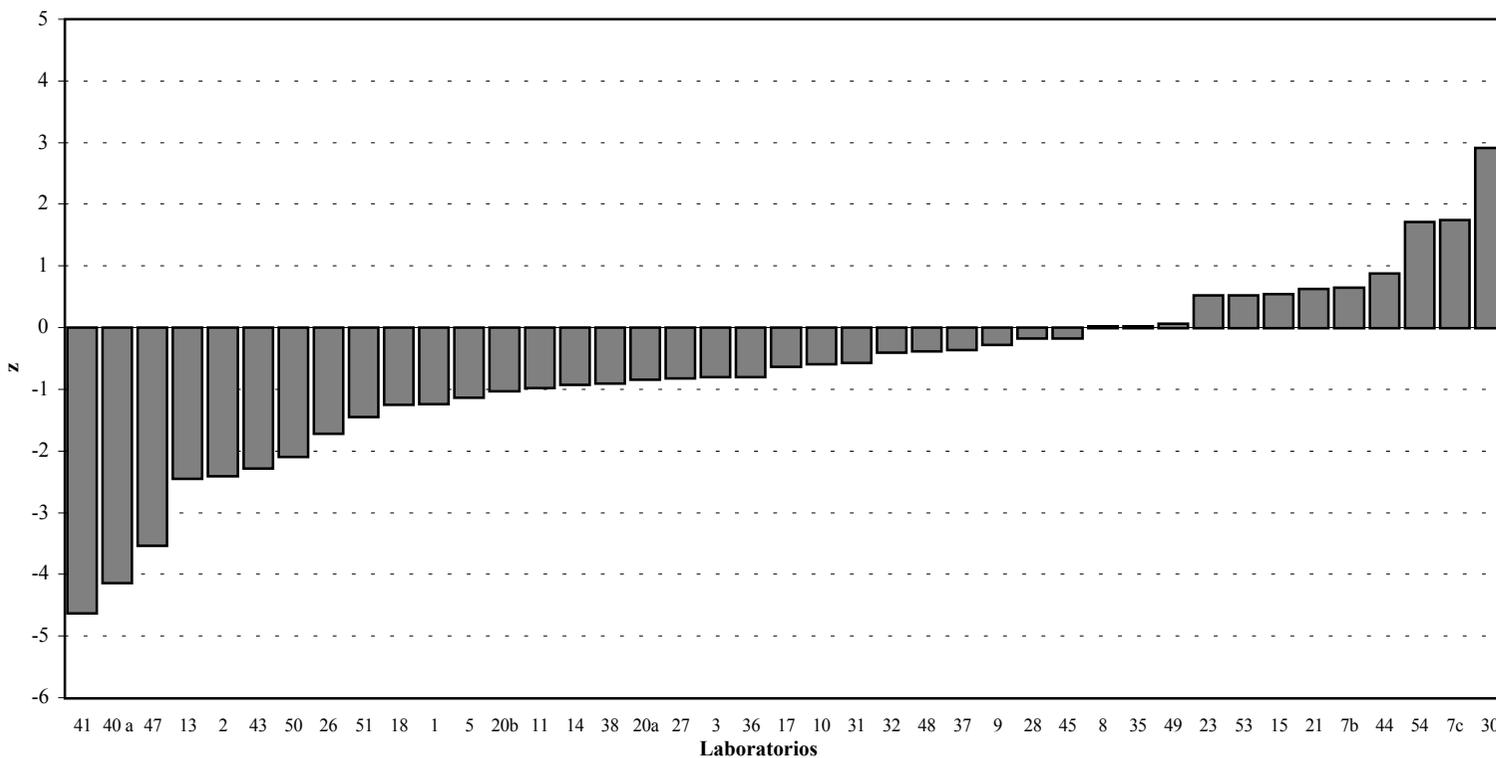
**Gráfico 10**  
**Parámetro z - Calcio**



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico:

Laboratorio	z	Laboratorio	z
25	-32,5	30	9,2
12	-18,9	54	14,5
17	8,7	33	18,9

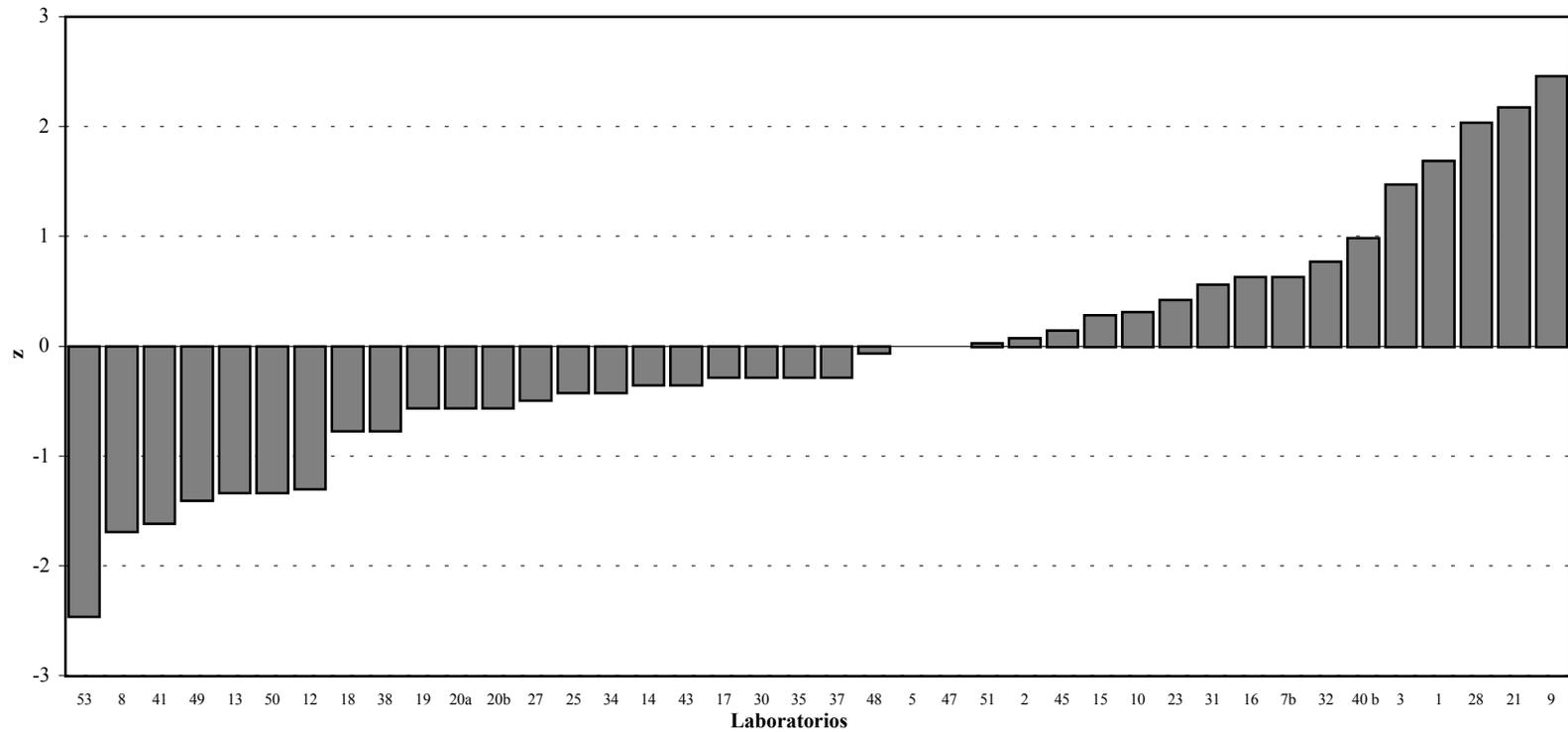
**Gráfico 11**  
**Parámetro z - Magnesio**



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico:

Laboratorio	z
12	7,1
33	8,4

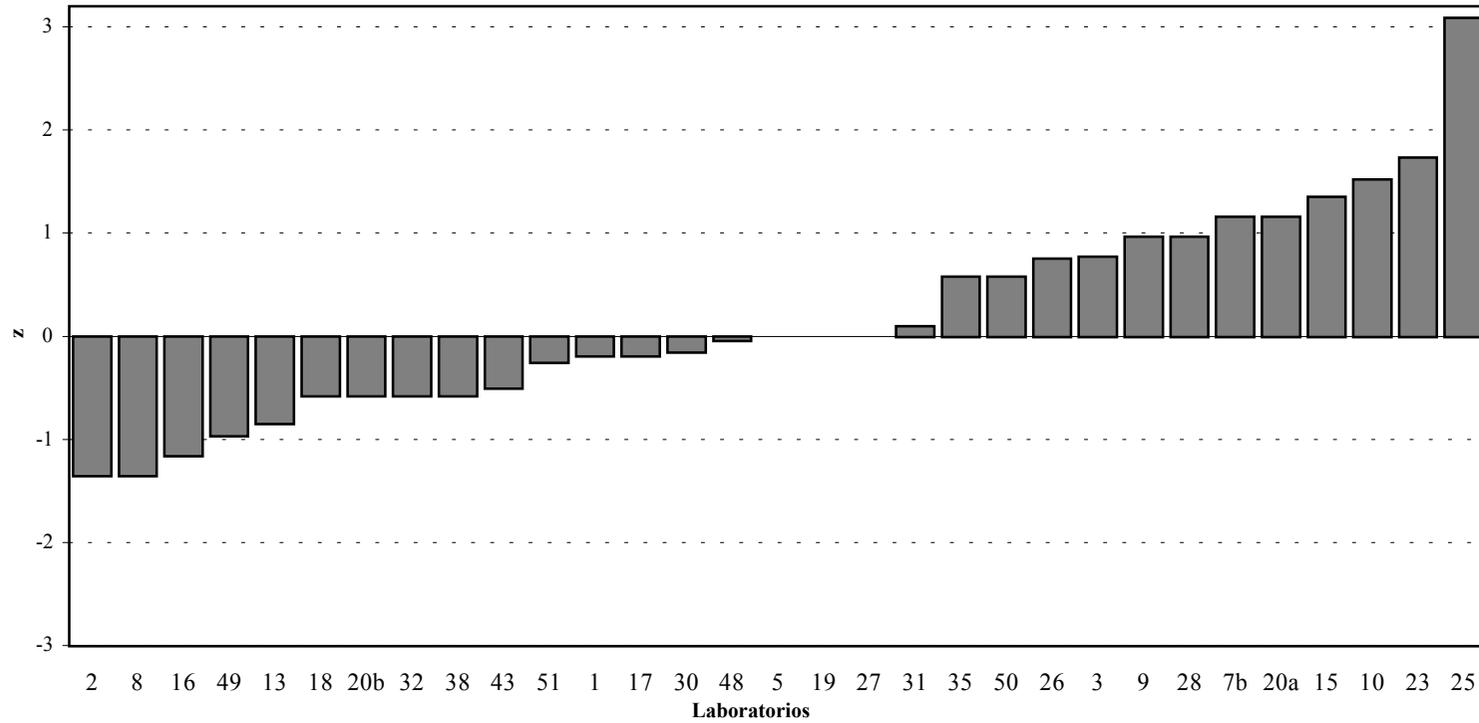
**Gráfico 12**  
**Parámetro z - Hierro**



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico:

Laboratorio	z
33	-4,7
40a	4,1

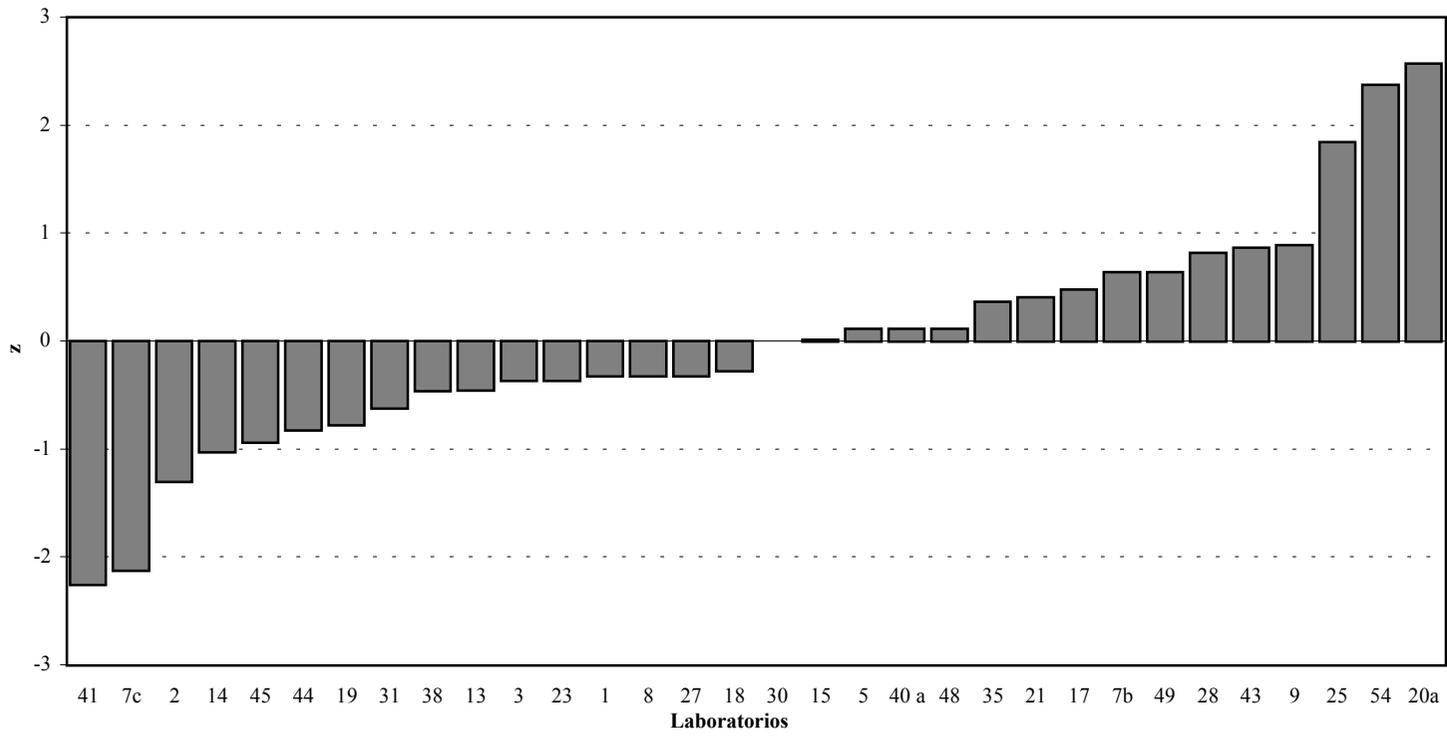
**Gráfico 13**  
**Parámetro z - Cinc**



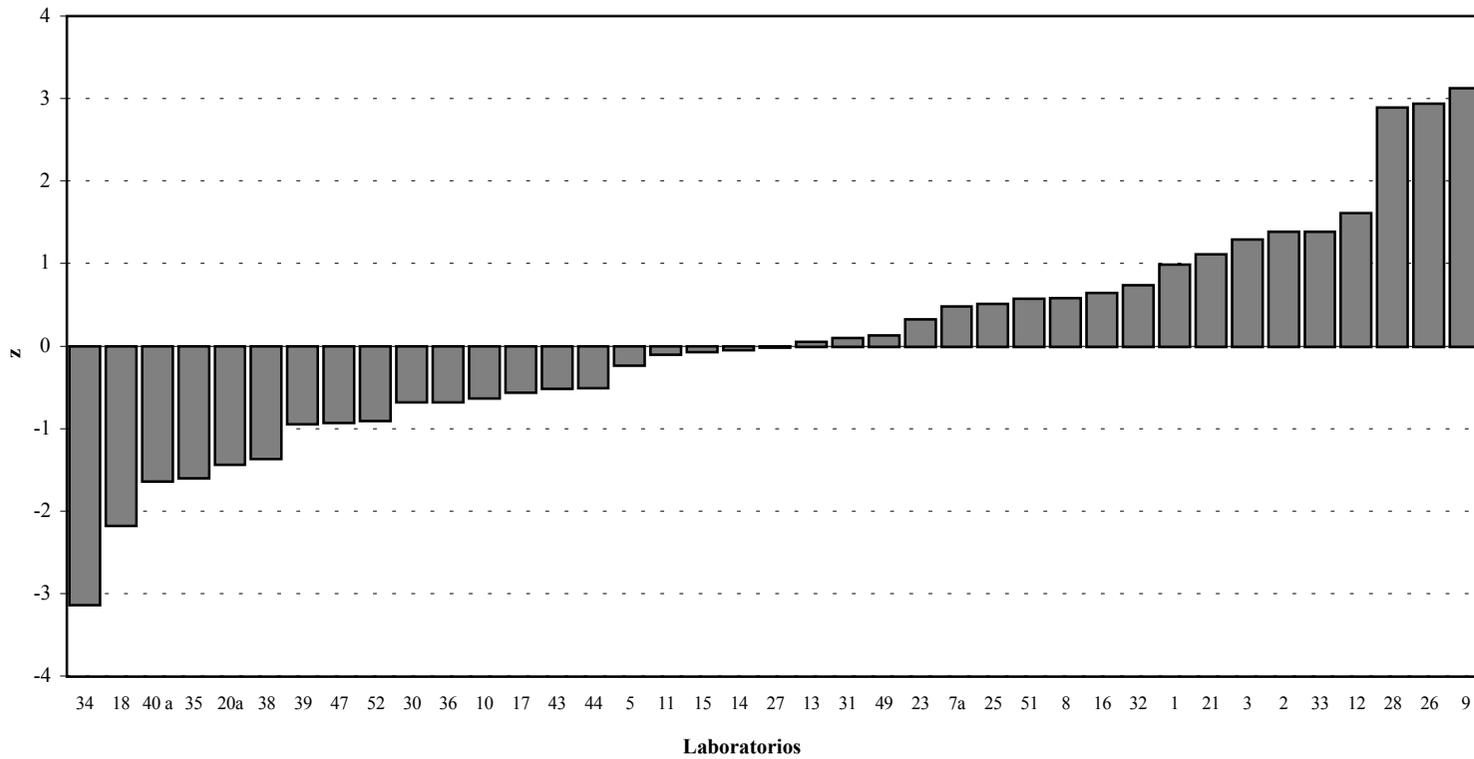
Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico:

Laboratorio	z	Laboratorio	z
21	4,6	45	10,2
11	7,5	40 a	14,1
53	7,5		

**Gráfico 14**  
**Parámetro z - Potasio**



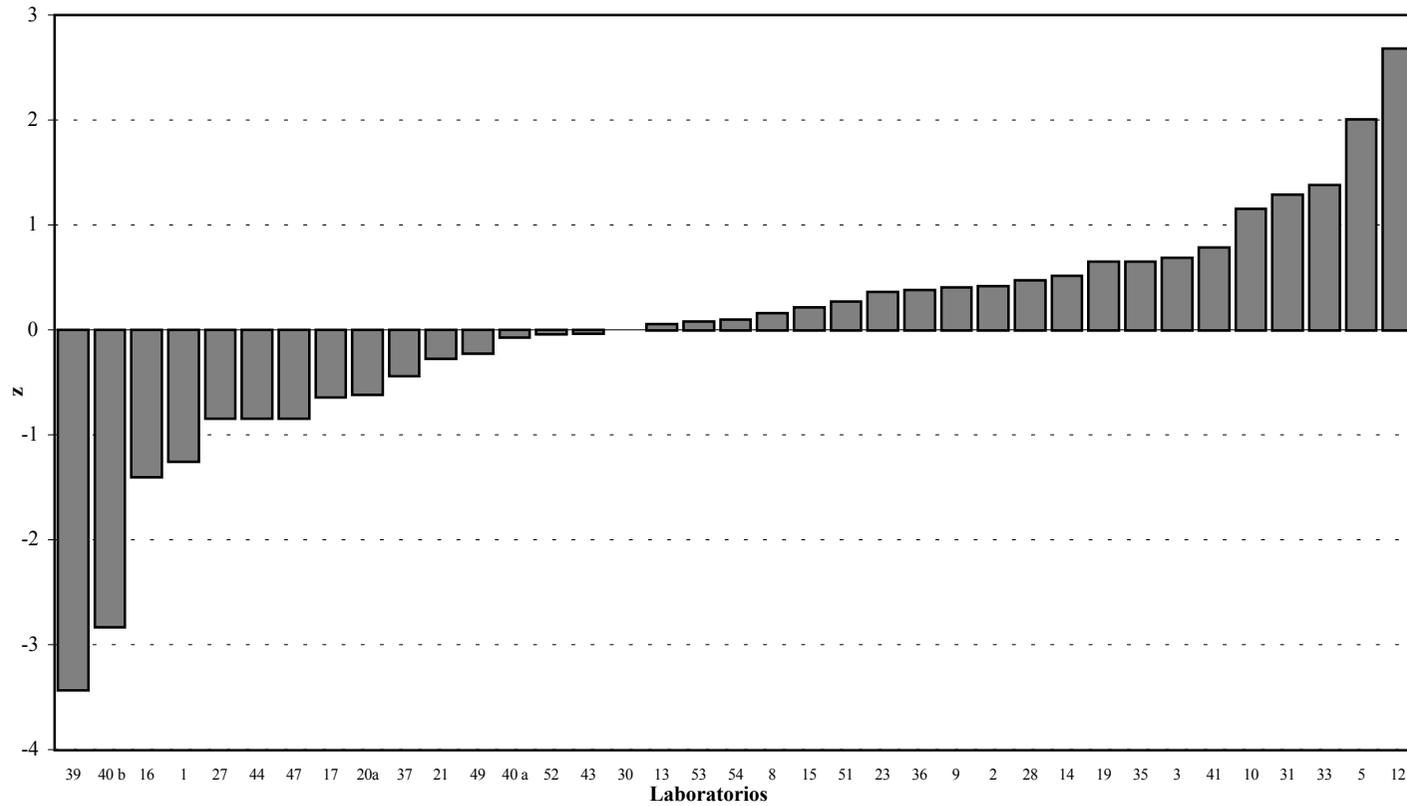
**Gráfico 15**  
**Parámetro z - Sulfato**



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico:

Laboratorio	z
37	-5,7
53	-5,3
41	54,5

**Gráfico 16**  
**Parámetro z - Nitrato**

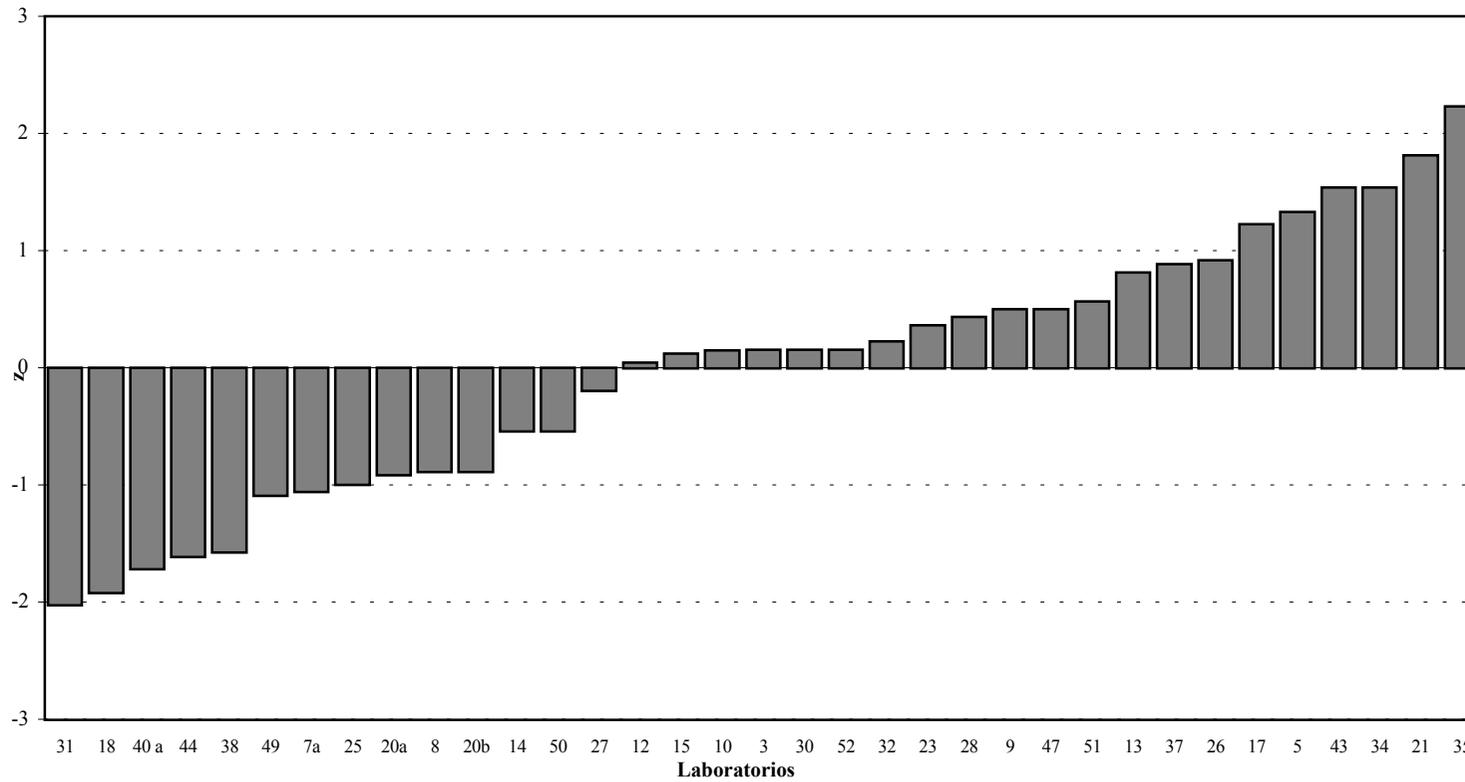


Página 43 de 56

Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico:

Laboratorio	z	Laboratorio	z
26	-11,9	18	11,4
7a	6,3	25	15,9

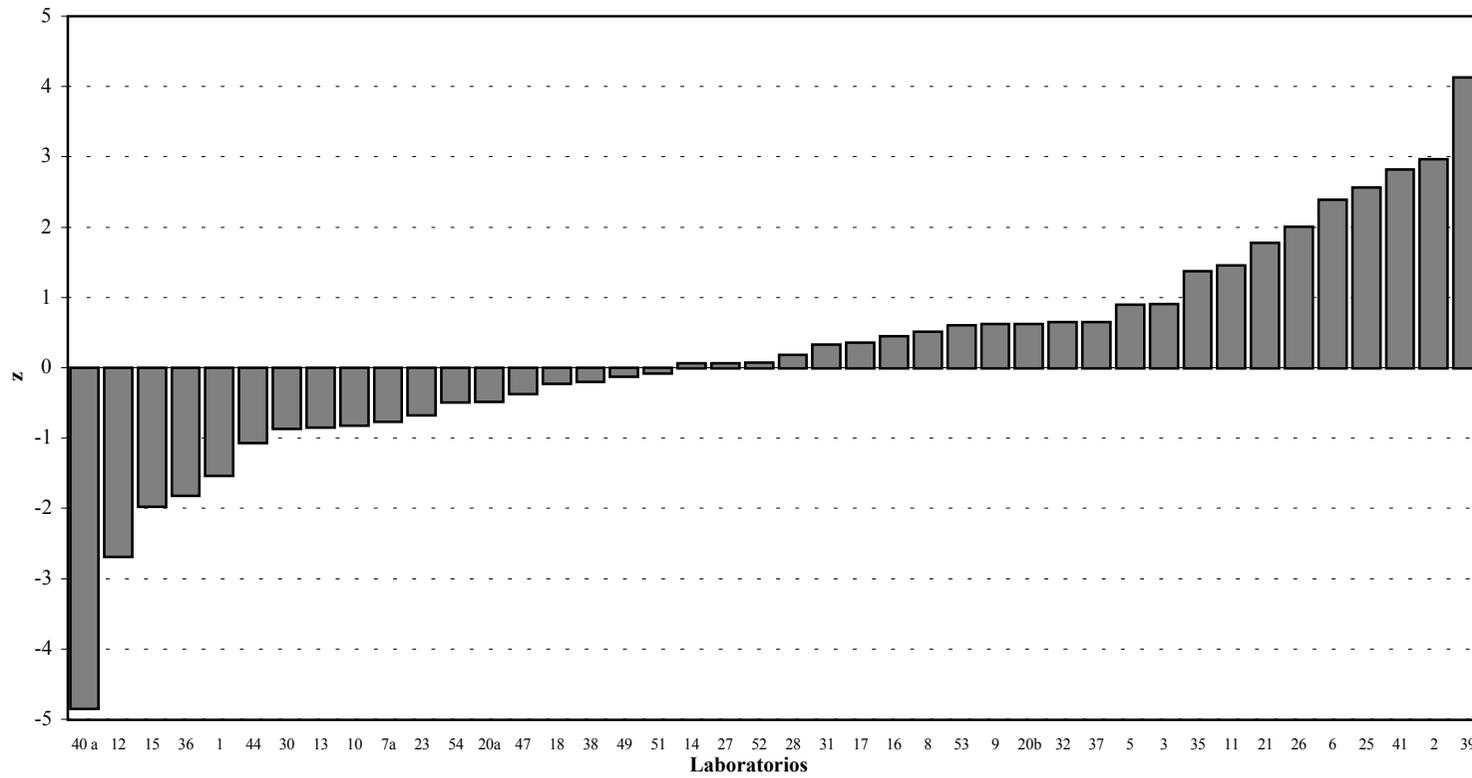
**Gráfico 17**  
**Parámetro z - Fluoruro**



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico:

Laboratorio	z
41	-5,1
53	-4,5
1	7,4

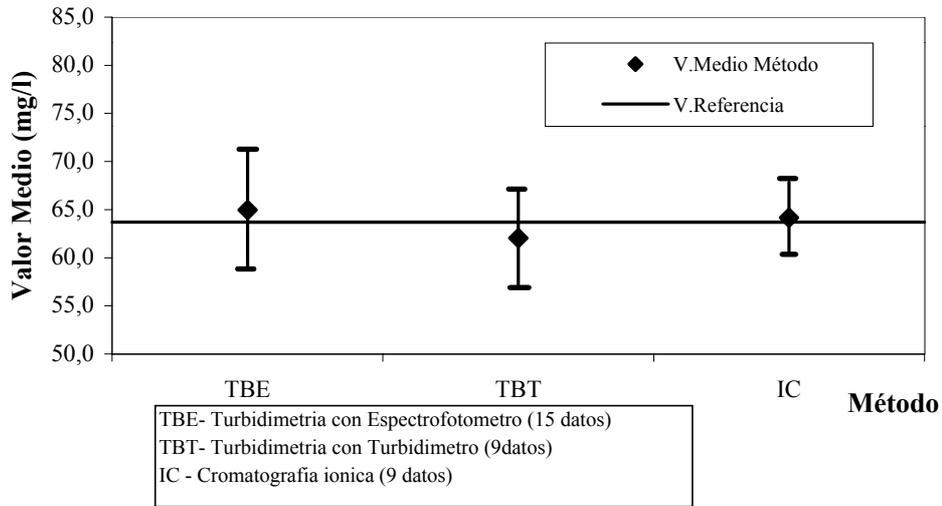
**Gráfico 18**  
**Parámetro z - Cloruro**



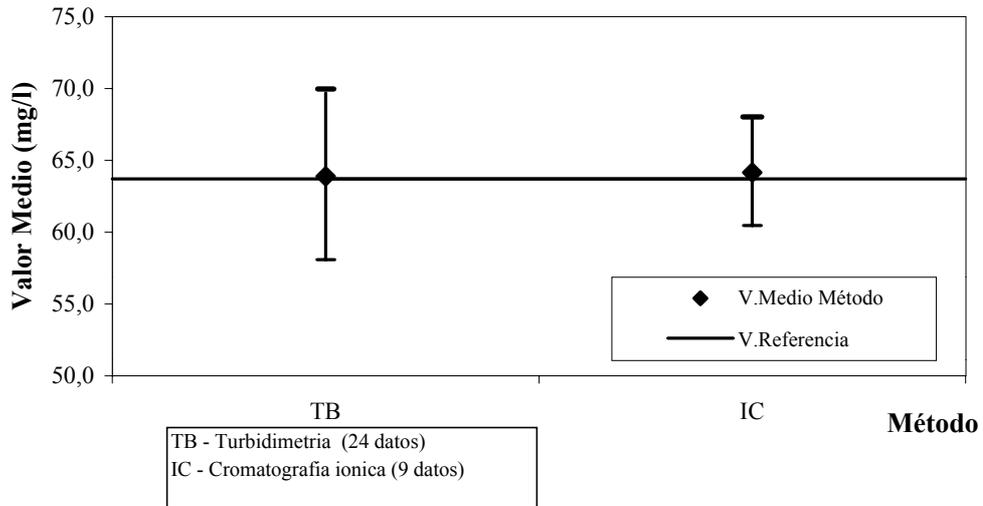
Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico:

Laboratorio	z
50	-21,0
43	-12,0
33	11,9

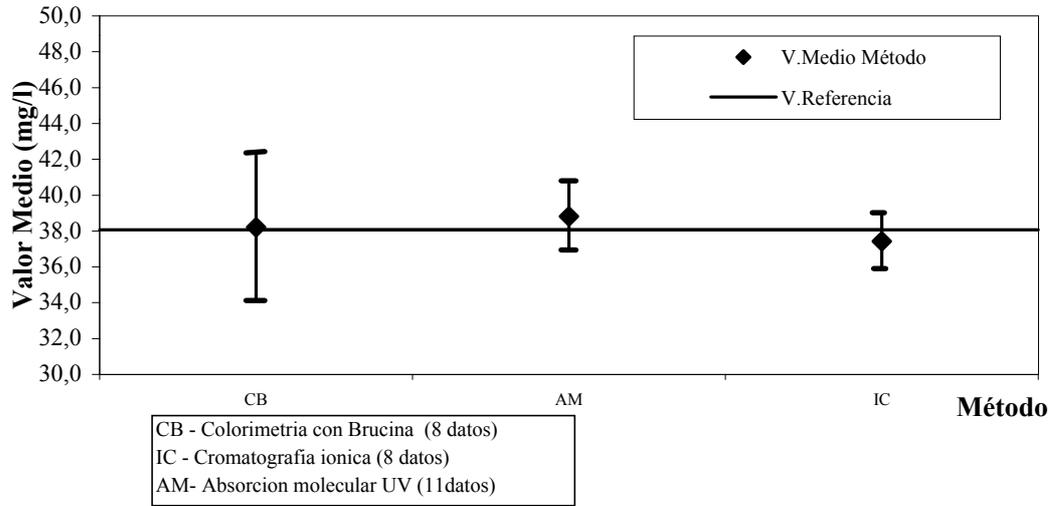
**Gráfico 19**  
**Desviación según método - Sulfato**



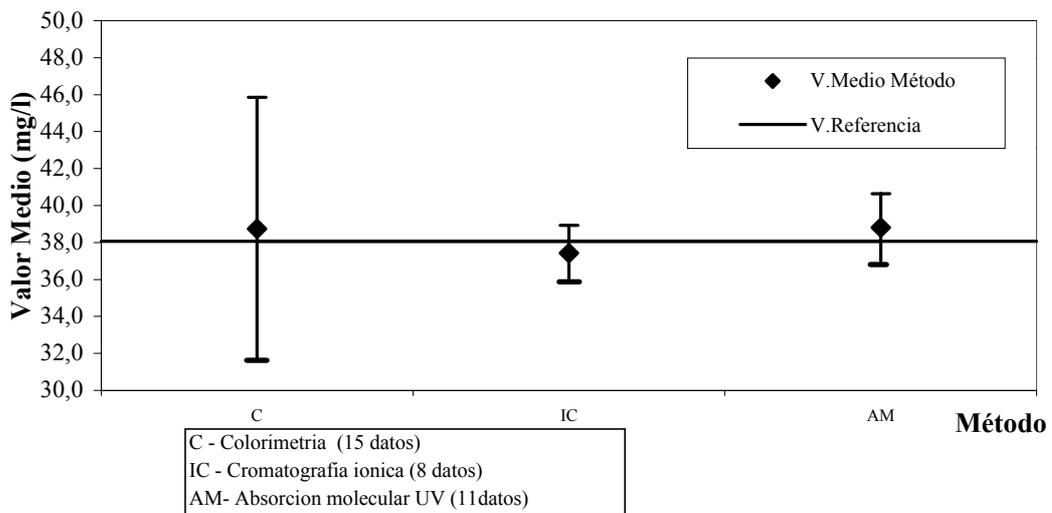
**Gráfico 20**  
**Desviación según método - Sulfato**

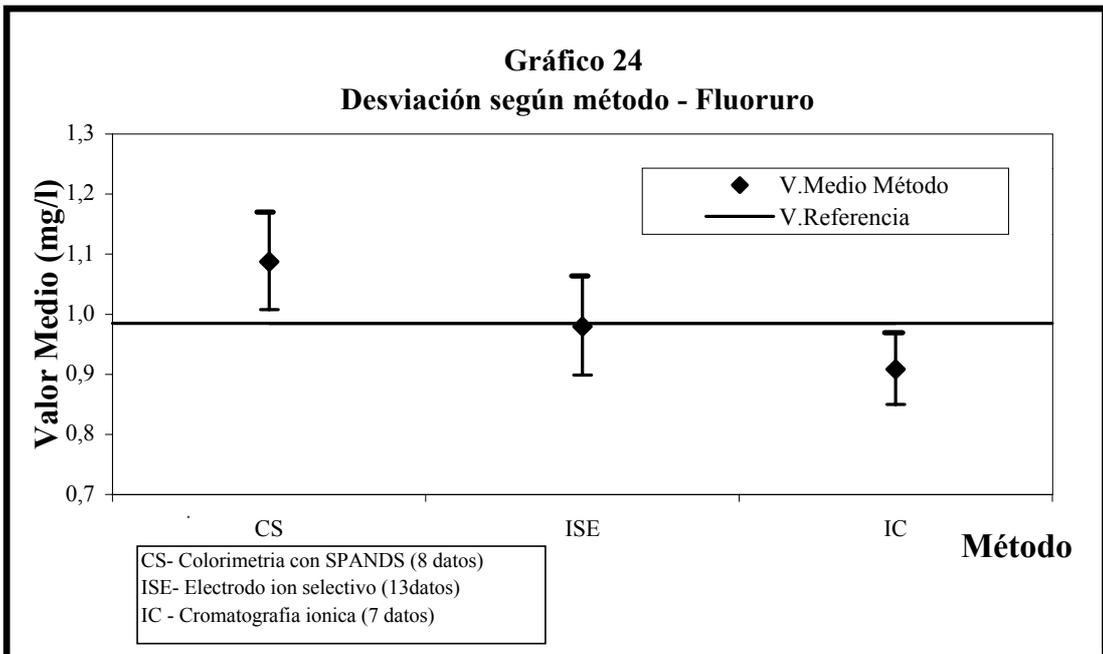
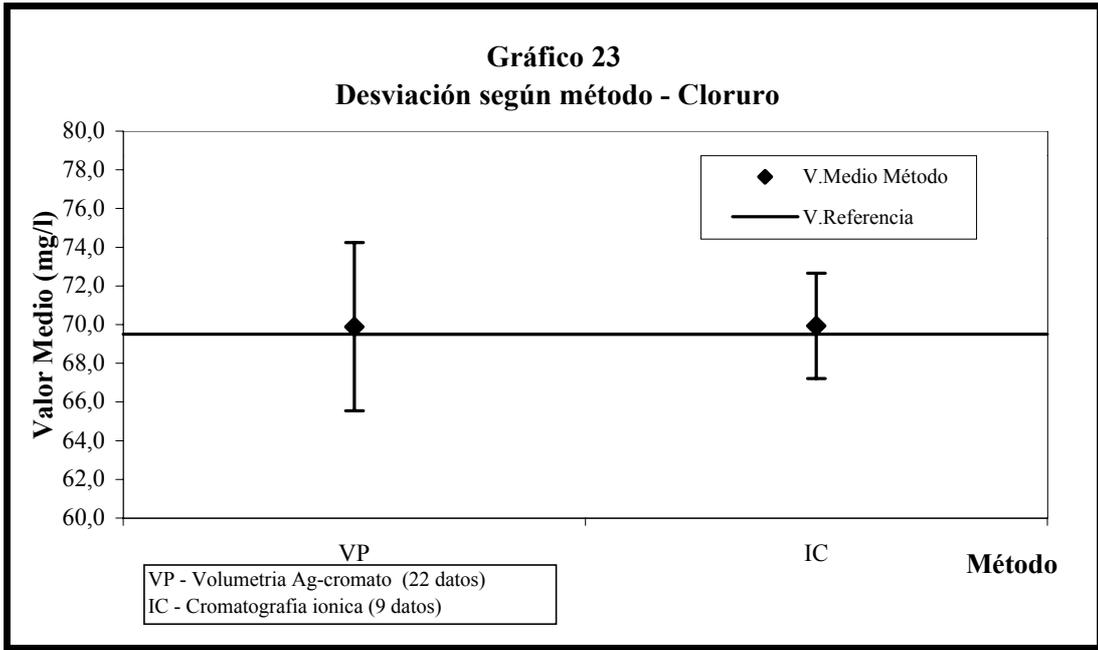


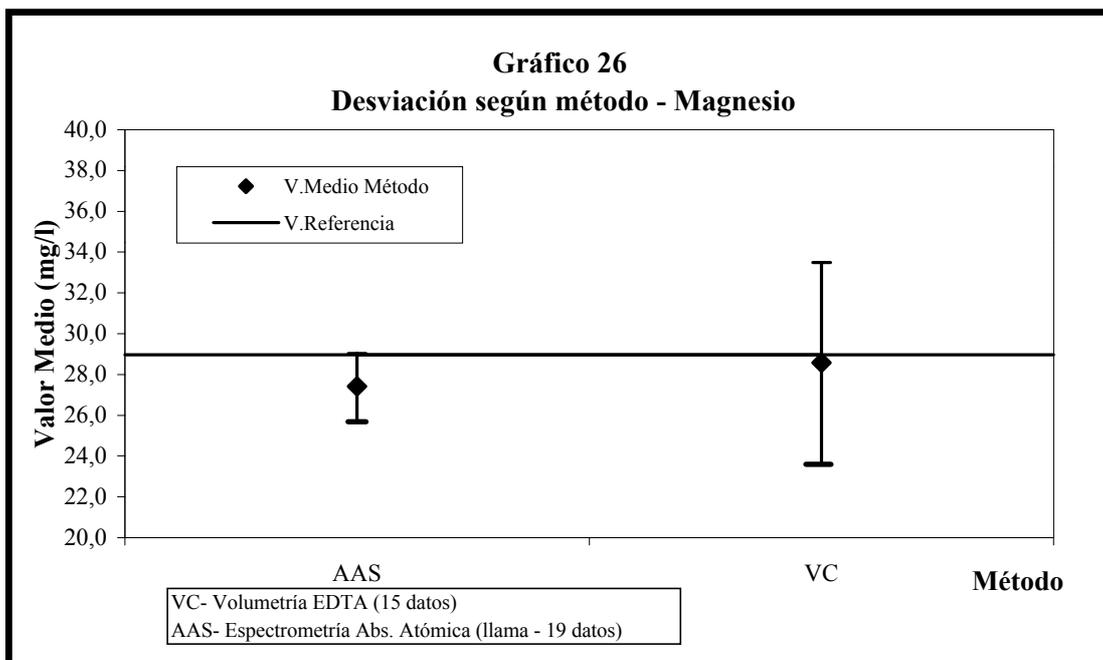
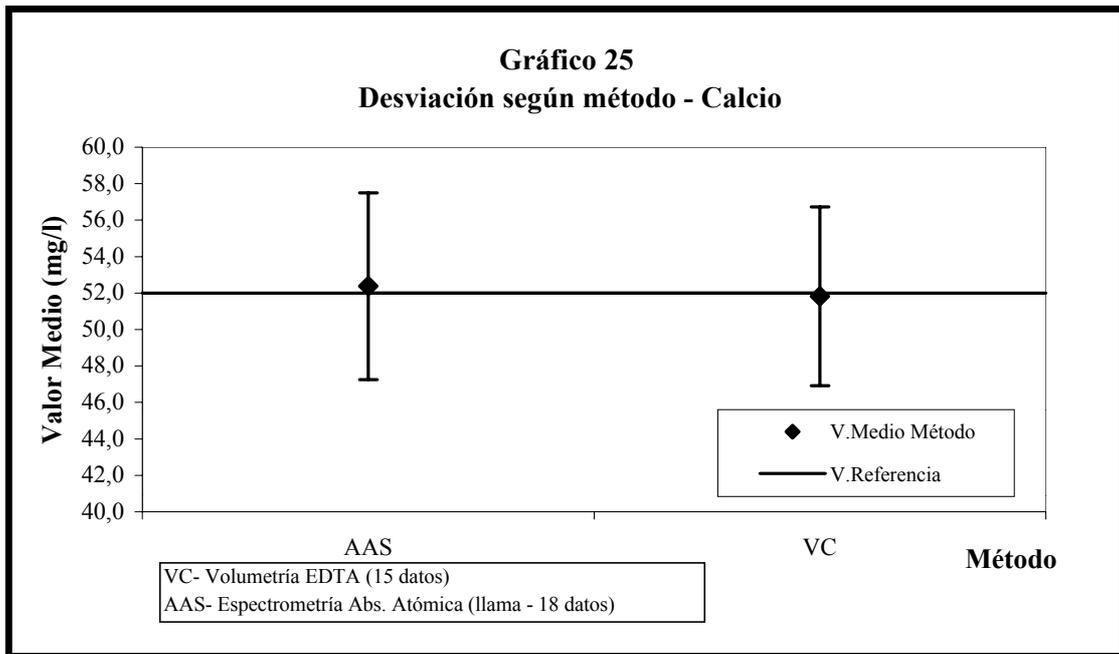
**Gráfico 21**  
Desviación según método - Nitrato

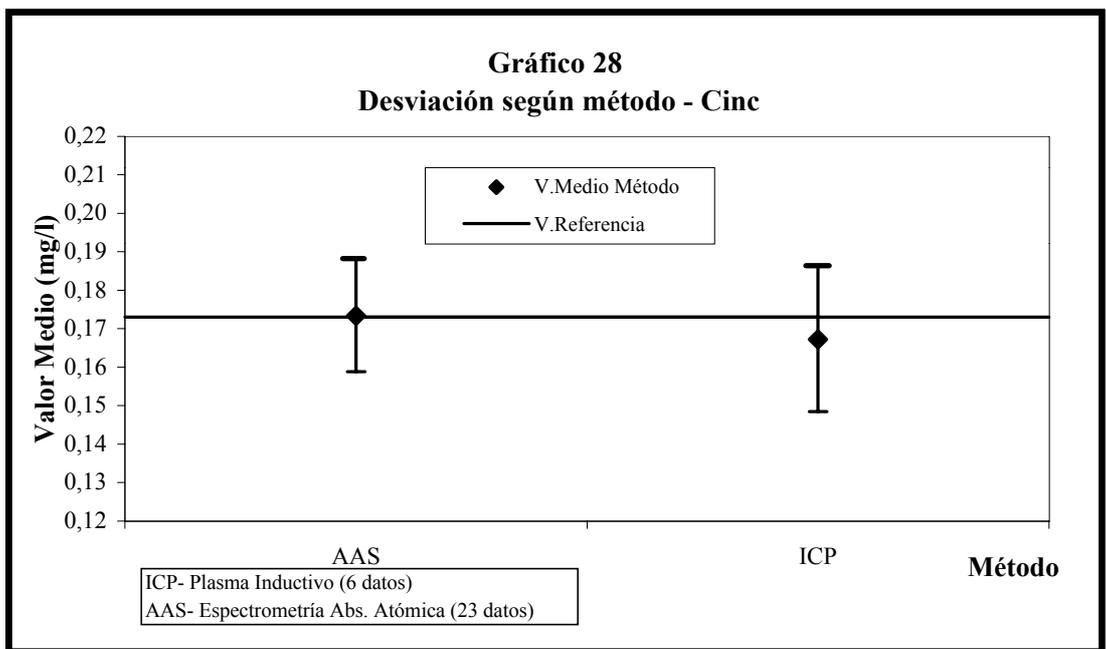
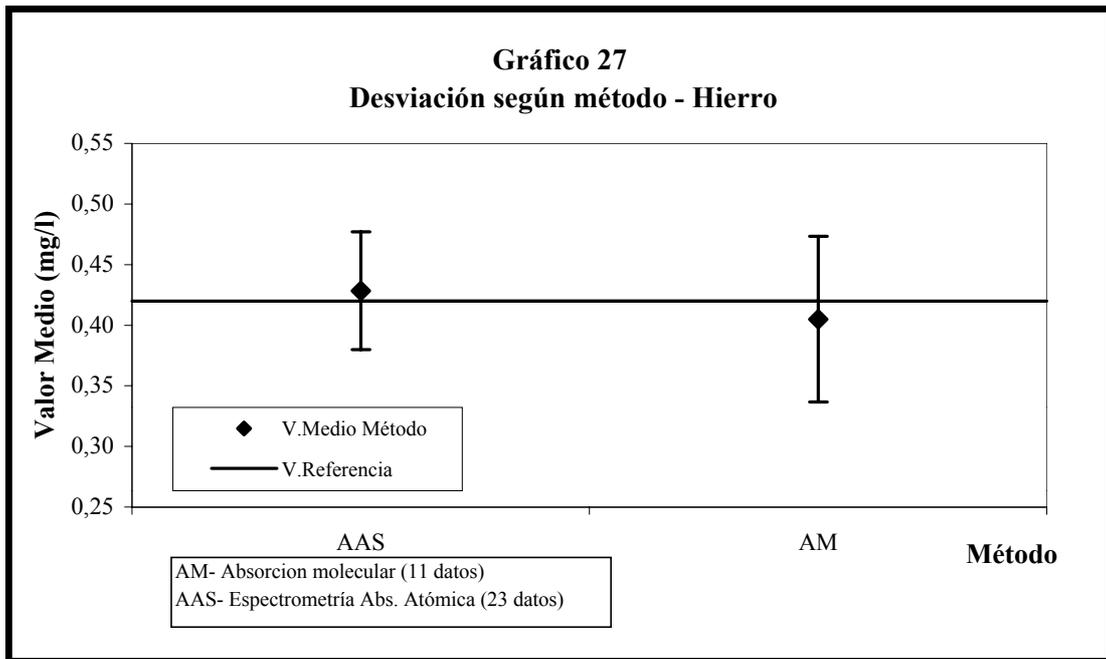


**Gráfico 22**  
Desviación según método - Nitrato

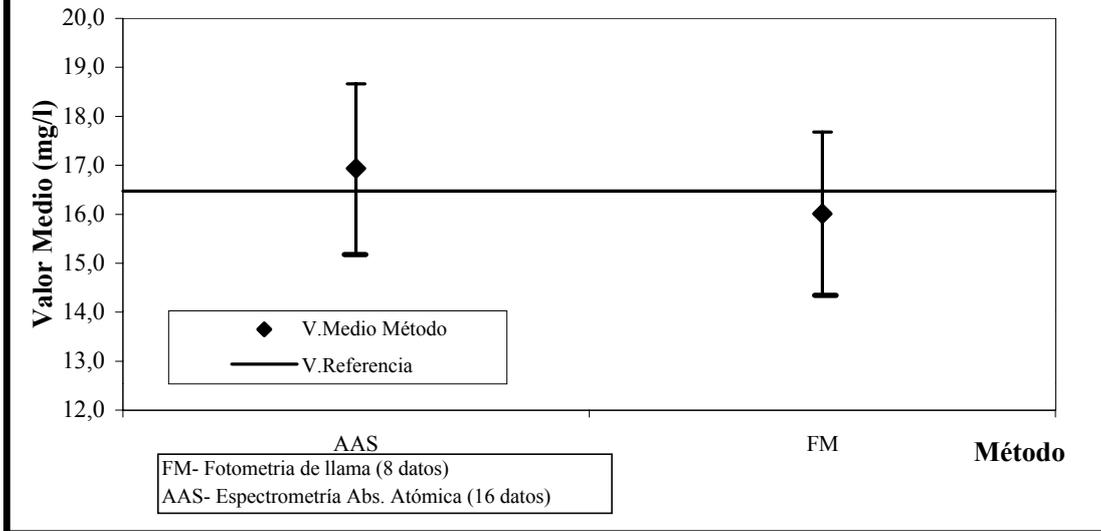




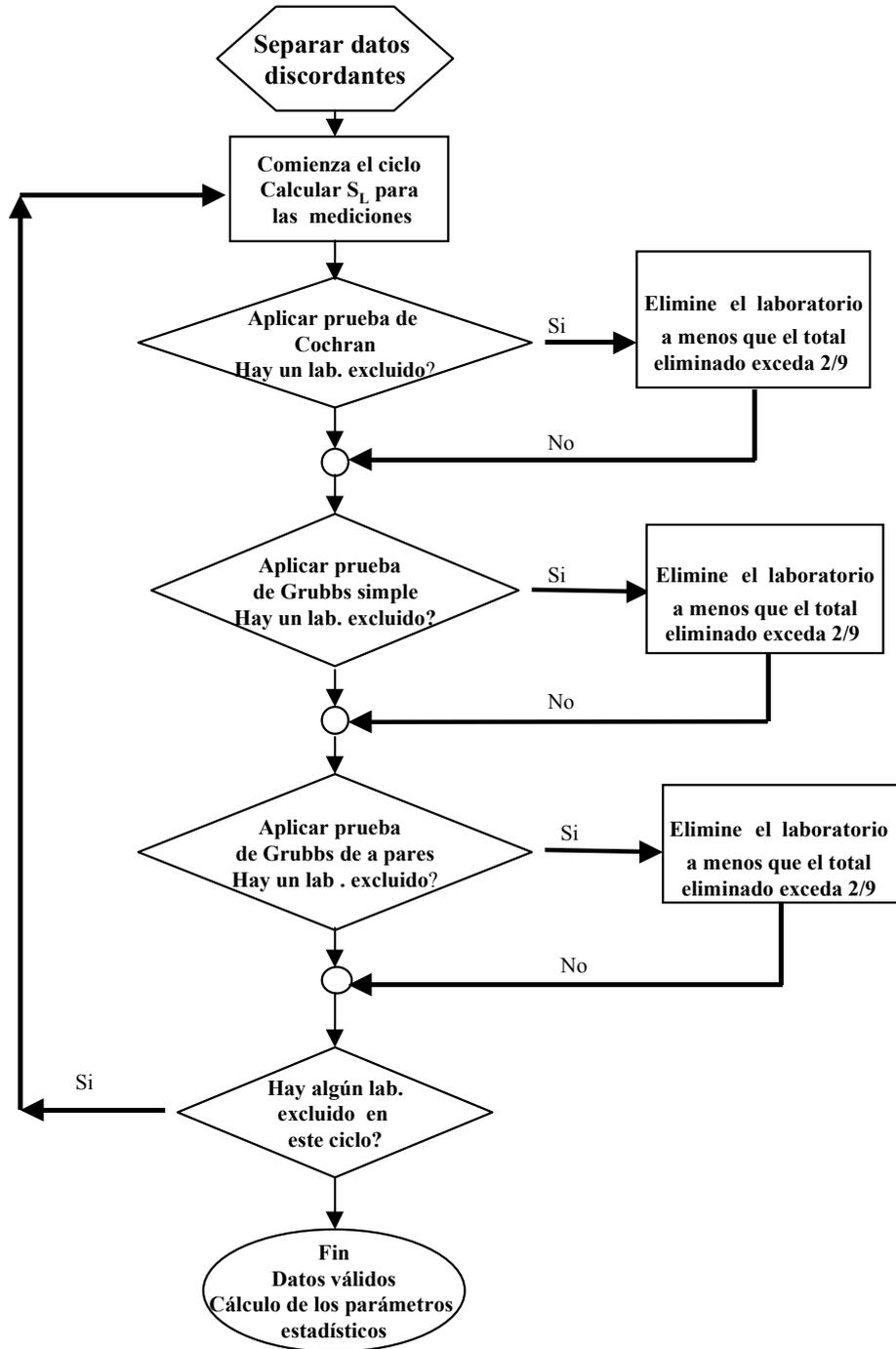




**Gráfico 29**  
**Desviación según método - Potasio**



ANEXO 2



## ANEXO 3

### Definiciones de repetibilidad y reproducibilidad de un método de ensayo

**Resultado de un ensayo:** Es el valor de una característica obtenido mediante la realización de un método determinado. El método puede especificar que se realicen un cierto número de observaciones y que reporte el promedio como resultado del ensayo. También puede requerir que se apliquen correcciones estándar. Por lo tanto puede suceder que un resultado individual provenga de varios valores observados.

**Precisión:** Es el grado de acuerdo entre resultados mutuamente independientes de un ensayo, que se obtuvieron bajo condiciones especificadas.

**Repetibilidad:** Indica el grado de acuerdo entre resultados mutuamente independientes de un ensayo, obtenidos utilizando el mismo método, en idénticos materiales, en el mismo laboratorio, por el mismo operador, usando el mismo equipo y en un corto intervalo de tiempo.

**Desviación estándar de repetibilidad:** Es la desviación estándar de los resultados de un ensayo obtenido en las condiciones mencionadas en el párrafo anterior. Es un parámetro de la dispersión de los resultados de un ensayo en condiciones de repetibilidad.

**Valor de repetibilidad  $r$ :** Es el valor por debajo del cual se espera que se encuentre, con una probabilidad del 95%, la diferencia absoluta entre dos valores individuales del resultado de un ensayo, obtenidos en condiciones de repetibilidad.

**Reproducibilidad:** Indica el grado de acuerdo entre resultados mutuamente independientes de un ensayo obtenidos con el mismo método, en idénticos materiales, en diferentes laboratorios, con diferentes operadores y utilizando distintos equipos.

**Desviación estándar de la reproducibilidad:** Es la desviación estándar de resultados de ensayos obtenidos en condiciones de reproducibilidad. Es un parámetro de la dispersión de la distribución de resultados de un ensayo en condiciones de reproducibilidad.

**Valor de reproducibilidad  $r$ :** Es el valor por debajo del cual se espera que se encuentre, con una probabilidad del 95%, la diferencia absoluta entre dos valores individuales del resultado de un ensayo, obtenidos en condiciones de reproducibilidad.

**Sesgo:** Diferencia entre el valor esperado para el resultado de un ensayo y un valor de referencia aceptado. Es el error sistemático inherente a un método, producido por alguna característica propia de la medición. Puede ser tanto positivo como negativo y puede suceder que varias fuentes de error contribuyan a su valor total

## Tratamiento de los resultados

### Definiciones Generales

$n$  = número de datos

$x_i$  = datos

Valor medio =  $\bar{x} =$  media aritmética =  $(\sum x_i) / n$

Desviación estándar =  $S_d = [ \sum (x_i - \bar{x})^2 / n - 1 ]^{1/2}$

% de desviación respecto del valor medio =  $[ (x_i - \bar{x}) / \bar{x} ] 100$

% de desviación respecto del valor de referencia =  $[ (x_i - \text{val. ref.}) / \text{val. ref.} ] 100$

### Definición del parámetro $z$

El primer paso para evaluar un resultado es calcular cuan apartado está ese dato del valor asignado o del valor de la referencia, es decir:  $x_i - \text{val. ref.}$  ( 5 ).

Muchos esquemas de evaluación de datos utilizan la relación entre esta diferencia y el valor de la desviación estándar para comparar los resultados.

El valor de la desviación estándar que se utiliza puede ser fijado a priori por acuerdo de los participantes basándose en expectativas de desempeño. También puede ser estimado a partir de los resultados del interlaboratorio luego de eliminar los datos discordantes o fijarlo en base a métodos robustos para cada combinación de analito, material y ejercicio.

Cuando puede considerarse que un sistema analítico “se comporta bien”,  $z$  debiera presentar prácticamente una distribución normal, con un valor medio de cero y una desviación estándar unitaria. En estas condiciones, un valor de  $|z| > 3$  sería muy raro de encontrar en tal sistema e indica un resultado no satisfactorio, mientras que la mayoría de los resultados debieran tener valores tales que  $|z| < 2$ .

Es posible establecer entonces la siguiente clasificación:

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

### Prueba de Grubbs

Para calcular la estadística del test de Grubbs simple, se calcula el promedio para cada laboratorio (por lo menos de tres datos) y luego la desviación estándar de esos  $L$  promedios (designada como la  $s$  original). Se calcula la desviación estándar del conjunto de los promedios luego de haber eliminado el promedio más alto ( $s_a$ ) y lo mismo luego de haber eliminado el promedio más bajo ( $s_b$ ).

Entonces se calcula la disminución porcentual en la desviación estándar como sigue:

$$100 \times [ 1 - (s_b / s) ] \quad \text{y} \quad 100 \times [ 1 - (s_a / s) ]$$

El más alto de estos dos decrecimientos porcentuales se compara con el valor crítico de Grubbs para el número de laboratorios considerado (probabilidad = 2,5 %) y cuando lo excede se rechaza, recomenzando el ciclo.

### **Prueba de Cochran**

Dado un conjunto de desviaciones estándar  $s_j$ , todas calculadas a partir del mismo número de replicados de resultados de ensayo, el criterio de Cochran resulta:

$$C = s_{\max}^2 / \sum s_i^2$$

Este valor de C se compara con el valor crítico de las correspondientes tablas para un 95% de nivel de confianza.

Se entra en la tabla con el número de observaciones asociadas a cada variancia (triplicado en este caso) y el número de variancias comparadas (número de participantes).

Si C excede el valor crítico tabulado, el dato del laboratorio correspondiente es rechazado y se reinicia el ciclo.

## BIBLIOGRAFÍA

1. ISO 5725, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results, parts 1 - 6 (1994).
2. ISO - CASCO 322 . Proficiency testing by interlaboratory comparisons.  
Part 1: Development and operation of proficiency testing schemes. ISO/IEC Guide 43-1  
Part 2: Selection and use of proficiency testing schemes by laboratory accreditation bodies. ISO/IEC Guide 43-2.
3. ASTM E 691 - 79. Standard practice for conducting an interlaboratory test program to determine the precision of test methods.
4. Protocol for the design, conduct and interpretation of method - performance studies.  
Pure & Appl. Chem., Vol. 67, 2, 331 - 343 (1995).
5. The international harmonized protocol for the proficiency testing of (chemical) analytical laboratories.  
Pure & Appl. Chem., Vol. 65, 9, 2123 - 2144 (1993).
6. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. EURACHEM/CITAC Guide, Second edition (2000).
7. Guide to the expression of uncertainty in measurement. ISO, Geneva, Switzerland (1993).