



 <p>INTI Instituto Nacional de Tecnología industrial</p>	 <p>Comisión Nacional de Energía Atómica</p>	<p>SEGEMAR Servicio Geológico Minero Argentino</p>
--	---	---

PROGRAMA PARA LA CALIDAD DE LAS MEDICIONES QUÍMICAS

Ejercicio Interlaboratorio *"Aguas Residuales 2003"*

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

ARGENTAGUAS S.R.L
Avda. Warnes 354
Ciudad de Buenos Aires

Aguas Pciales de Santa Fé S.A.
Laboratorio Regional Rosario
Juan José Paso 499
Rosario
Santa Fe

CERIDE – SECEGRIN
Güemes 3450
Santa Fé
Santa Fé

CIATI - Asociación Civil
Mitre y 20 de Junio
Villa Regina
Río Negro

CNEA – Unidad de Actividad Química
-Laboratorio de Absorción Atómica
-Laboratorio de Plasma Inductivo
Avda. del Libertador 8250
Ciudad de Buenos Aires

Corplab – División Perú
Paseo de la República 6237
Miraflores, Lima
Perú

Corplab Argentina S.A.
Hernán Cortés 104
Avellaneda
Buenos Aires

Ecochem S.A.
Ruta 3 km 4,5
San Luis
San Luis

Estudio Ecológico Industrial S.R.L.
Av. Donato Alvarez 668
Ciudad de Buenos Aires

DEFOMIN
Colonia Loma Linda Av. La FAO cuesta INJUPEM
Tegucigalpa
Honduras

Facultad de Ciencias Exactas
Universidad Nacional de Salta
Buenos Aires 177
Salta
Salta

Facultad de Ingeniería
Universidad Nacional de Cuyo
Lab. Análisis Instrumental
Centro Universitario
Parque General San Martín
Mendoza

Food Control S.A.
Santiago del Estero 1154
Ciudad de Buenos Aires

GADEF S.R.L.
Prof. Simón 2637 Calle 1409
Villa Ballester
Buenos Aires

Grupo ABS
Recursos Hídricos
Monte 6048/6060
Ciudad de Buenos Aires

Grupo Induser S.R.L.
Caseros 1613
Lomas de Zamora
Buenos Aires

Instituto Nacional del Agua
-Lab. Experimental de Tec. Sustentables
-Lab. Experimental de Calidad de Aguas
Autopista Ezeiza
Cañuelas km 1,62
Ezeiza

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Av. Prof. Lineu Prestes 2242
Cidade Universitaria
São Paulo
Brasil

INQUIMAE
FCEyN, UBA. Pabellón 2 - piso 3°
Ciudad Universitaria
Ciudad de Buenos Aires

INTI – Frutas y Hortalizas
Laboratorio de Envases y Embalajes
Araoz 1511 y Acceso Sur
Chacras de Coria
Luján de Cuyo
Mendoza

INTI – Mesopotamia
Laboratorio de Espectrofotometría
Ruta Nacional 14 km 124
Concepción del Uruguay
Entre Ríos

INTI - Química
Laboratorio de Aguas
Avda. Gral. Paz e/ Albarelos y Constituyentes
San Martín
Buenos Aires

ISETA
Laboratorio de Análisis
Hipólito Yrigoyen 931
9 de Julio
Buenos Aires

Laboratorio de Emisión y Control
Maipú 4169
Ciudadela
Buenos Aires

Laboratorio Nacional de Salud Pública
Calzada de Tlalpan N°4492 Co. Toriello Guerra
México D.F.
México

Proanálisis S.A.
Angel Carranza 1945
Ciudad de Buenos Aires

SEGEMAR - INTEMIN
Laboratorio de Análisis Químicos
Avda. Gral. Paz e/ Albarelos y Constituyentes
San Martín
Buenos Aires

Servicios Públicos S.E. Aguas – Saneamiento
Roca 669 piso 4º
Río Gallegos
Santa Cruz

SIDERAR
Laboratorio Especiales, Materias Primas y Medio Ambiente
C.C. 801
San Nicolás
Buenos Aires

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.

Este es el primer ensayo para metales pesados organizado sobre una muestra real de aguas residuales, aunque ya se cuenta con antecedentes en análisis de elementos traza en solución acuosa por otros ejercicios organizados previamente.

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 - Química)

Dra. Celia Puglisi (INTI – Programa de Metrología Química)

Lic. Liliana Castro (INTI - Programa de Metrología Química)

Lic. Ricardo Crubellati (INTEMIN - SEGEMAR)

Lic. Patricia Claramunt (INTEMIN – SEGEMAR)

Lic. Roberto Servant (CNEA)

2. MUESTRAS ENVIADAS

Se enviaron dos muestras identificadas como Muestra A y Muestra B.

La Muestra A era un efluente cloacal filtrado, homogeneizado y pretratado para asegurar su conservación.

La Muestra B era el mismo efluente fortificado con los siguientes analitos: arsénico, cadmio, cromo y plomo.

La muestra fortificada se preparó agregando alícuotas de las siguientes soluciones:

- Solución estándar de arsénico: Merck art. 1.19773.0500: 1000 mg/l As, lote OC 108786.
- Solución estándar de cadmio: Merck art. 1.19777.0500: 1000 mg/l Cd, lote 90353792.
- Solución estándar de cromo: Merck art. 1.19779.0500: 1000 mg/l Cr, lote OC 261100.
- Solución estándar de plomo: Merck art. 1.19776.0500: 1000 mg/l Pb, lote 90342263.

Se envasaron las muestras en frascos plásticos de 500 cm³ sin uso.

Los envases utilizados fueron previamente lavados convenientemente y mantenidos dos semanas en agua destilada. Se enjuagaron con la solución muestra y el fraccionamiento se realizó manualmente en campana de flujo laminar.

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 describen a continuación.

3.1.1. Determinación de Arsénico.

- 1) Absorción Atómica (generación de hidruros). Laboratorios: 1, 17, 30, 41, 46, 54.
- 2) Absorción Atómica (con horno de grafito). Laboratorios: 9, 20, 22, 25, 27, 33, 39, 42, 49A.
- 3) Espectrofotometría (dietilditiocarbamato de plata). Laboratorios: 2, 18, 32, 43, 56.
- 4) Espectrometría de emisión (plasma). Laboratorios: 15, 44 (ICP - MS), 55, 58.

3.1.2. Determinación de Cadmio.

- 5) Absorción Atómica de llama (directa y con preconcentración por evaporación o por extracción). Laboratorios: 3, 13, 27, 30, 32, 33, 39, 48.
- 6) Absorción Atómica (con horno de grafito). Laboratorios: 1, 9, 17, 20, 22, 25, 30, 41, 42, 43, 46, 49A, 50.
- 7) Espectrometría de emisión (plasma). Laboratorios: 15, 44 (ICP - MS), 55, 58.
- 8) Voltametría y/o polarografía. Laboratorios: 49B.

3.1.2. Determinación de Cromo.

- 9) Absorción Atómica de llama (directa y con preconcentración por evaporación o por extracción). Laboratorios: 3, 13, 27, 30, 33, 39, 48.
- 10) Absorción Atómica (con horno de grafito). Laboratorios: 1, 9, 17, 20, 22, 30, 31, 41, 42, 43, 46, 49A, 50.
- 11) Espectrometría de emisión (plasma). Laboratorios: 15, 44 (ICP - MS), 55, 58.
- 12) Colorimetría (difencilcarbazida). Laboratorios: 32, 56.

3.1.4. Determinación de Plomo.

- 13) Absorción Atómica de llama (directa y con preconcentración por evaporación o por extracción). Laboratorios: 3, 13, 27, 30, 32, 33, 39, 46, 48.
- 14) Absorción Atómica (con horno de grafito). Laboratorios: 1, 9, 17, 20, 22, 25, 30, 31, 41, 42, 43, 49A, 50.
- 15) Espectrometría de emisión (plasma). Laboratorios: 15, 44 (ICP - MS), 55, 58.
- 16) Voltametría y/o polarografía. Laboratorios: 49B.

3.2. Datos enviados

Los datos enviados por los participantes pueden verse en la Tabla 1.

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

En los gráficos 1 a 4 se puede observar la desviación de todos los resultados respecto del valor medio interlaboratorio obtenido aplicando el procedimiento estadístico descrito en el punto 5.

4.- EVALUACION DEL DESEMPEÑO DE LOS LABORATORIOS

La evaluación de desempeño solo se realizó para la muestra B. Los datos informados para la muestra A presentan grandes variaciones cuali y cuantitativas. Al no existir una consigna específica para esta muestra los laboratorios aplicaron criterios diferentes para su medición (fue usada como blanco, como muestra independiente, como muestra para análisis de trazas, etc.). Esto dio lugar a que los resultados no sean comparables.

La evaluación del desempeño de los laboratorios participantes para la muestra B 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 = valor informado por cada laboratorio

x_{ref} = valor medio interlaboratorio

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

De acuerdo con la definición del parámetro z (anexo 2) el valor de la desviación estándar utilizada en este cálculo puede obtenerse de distintas maneras.

En el presente ejercicio se utilizó la desviación estándar calculada según el tratamiento estadístico descrito en el punto 5.

Los valores de los parámetros z para cada uno de los analitos así obtenidos pueden verse en los gráficos 5 a 8.

De acuerdo con la definición dada en el anexo 2, 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.

Se aplicó a los datos la prueba de Grubbs, que se describe en el anexo 1.

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

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

Analito	Valor medio interlaboratorio (µg/l)	Mediana (µg/l)	Desviación estándar interlaboratorio (s_L) (µg/l)	s_L relativa porcentual (%)
Arsénico	223	224	32	14
Cadmio	173	172	12	7
Cromo	412	427	52	13
Plomo	665	649	89	13

En la Tabla 2 se resumen los valores numéricos correspondientes a las desviaciones de todos los resultados enviados con respecto al valor medio interlaboratorio.

Los resultados del análisis estadístico se muestran en la Tabla 3.

6. COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS SEGÚN EL MÉTODO UTILIZADO

En los gráficos 9 a 12 se puede observar como varían los resultados obtenidos para un mismo analito utilizando distintos métodos o técnicas.

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 medio interlaboratorio. Se hace notar que en cada caso se promediaron distinto número de datos.

7.- COMENTARIOS

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

Analito	satisfactorios	cuestionables	no satisfactorios
Arsénico	19	4	2
Cadmio	23	1	3
Cromo	26	---	1
Plomo	27	1	1

Estos resultados son satisfactorios teniendo en cuenta que se trata de una muestra real. Las desviaciones estándar interlaboratorio son comparables con las obtenidas en ejercicios interlaboratorios anteriores realizados sobre muestras sintéticas. Como ejemplo, se muestran las desviaciones estándar relativa porcentual obtenidas para algunos de los parámetros en ejercicios anteriores realizados sobre muestras sintéticas.

	Valor nominal '98	s _L Trazas '98 % relativo	Valor nominal '00	s _L Trazas '00 % relativo	Valor nominal '02	s _L Trazas '02 % relativo
Arsénico (µg/l)	34,3	16,9 %	31,00	13,1 %	94,6	11,2 %
Cadmio (µg/l)	---	---	11,63	9,1 %	33,90	10,8 %
Cromo (µg/l)	34,5	8,7 %	38,91	15 %	37,78	11,2 %
Plomo (µg/l)	76,1	15 %	62,08	13,5 %	75,34	11,7 %

7.1. Incertidumbre de medición

Se observa que los valores de incertidumbre consignados por los participantes son muy diversos. Algunos de los valores informados coinciden con lo esperado para este tipo de mediciones y nivel de concentración, mientras que otros son inconsistentes.

En algunos casos hay evidencias de que se ha utilizado la desviación estándar obtenida de las distintas mediciones como única fuente de incertidumbre.

Otros laboratorios simplemente no informan ningún valor de incertidumbre, ni lo justifican.

Todo esto demuestra que es necesario implementar y aplicar las recomendaciones internacionales para la estimación correcta de la incertidumbre de medición, como las citadas en la bibliografía.

La incertidumbre de medición depende del método, del procedimiento y de las condiciones en que fue realizada la medición en cada laboratorio. Por este motivo, es importante que cada laboratorio evalúe sus propias fuentes de incertidumbre y realice el cálculo de la misma.

También hay que recordar que cuando los resultados de una medición sean comparados con especificaciones o regulaciones para la toma de decisiones, el dato de la incertidumbre de medición es necesario. (ver Anexo 3).

7.2. Observaciones generales

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 punto, conviene reiterar lo ya expresado respecto al cálculo de la incertidumbre de medición.

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 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 les solicitamos que nos consulten en caso de tener alguna duda sobre la ejecución de los métodos de ensayo o de las causas de diferencias en los resultados.

ANEXO 1
TABLAS Y GRAFICOS

Tabla 1
Datos enviados por los participantes

Lab.	MUESTRA A								MUESTRA B							
	Arsénico		Cadmio		Cromo		Plomo		Arsénico		Cadmio		Cromo		Plomo	
	µg/l	Incert.	µg/l	Incert.	µg/l	Incert.	µg/l	Incert.	µg/l	Incert.	µg/l	Incert.	µg/l	Incert.	µg/l	Incert.
1	< 10	2	3,9	0,2	4,4	0,3	65	1	239	2	182,3	0,4	425,9	0,6	691	2
2 (I)	10,0	0,006	NI	NI	NI	NI	NI	NI	210	0,005	NI	NI	NI	NI	NI	NI
3	NI	NI	ND	NI	ND	NI	ND	NI	NI	NI	200	30	350	70	800	200
9	29	3	8,1	0,4	5,7	0,2	24	2	413	36	161	14	447	19	588	26
13	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	180	0,04	324	0,08	621	0,14
15	< 20	NI	15	2	45	10	< 20	NI	110	20	125	5	315	10	375	20
17	20	0,003	< 5	0,001	< 20	0,005	< 50	0,005	280	0,005	180	0,012	440	0,007	810	0,008
18	0	NI	NI	NI	NI	NI	50	NI	160	NI	NI	NI	NI	NI	800	NI
20	10,2	0,8	< 0,2	NI	1,48	0,10	< 4	NI	210	5	158	3	407	9	616	17
21	<10,0	1,0	< 20,0	1,5	< 20,0	1,0	< 20,0	1,0	299,5	7,5	172,8	1,5	412,2	4,0	694,8	2,7
22	14,2	1,97	1,23	0,11	26,7	2,48	26,1	2,36	260	12,8	152	11,5	510	56,0	653	46,7
25	9,729	0,094	0,332	0,09	NI	NI	15,789	0,054	245,83	0,054	177,06	0,019	NI	NI	516,65	0,06
27	< 5	NI	< 10	NI	< 10	NI	< 20	NI	150	NI	180	NI	390	NI	630	NI
29	NI	NI	< 10	NI	< 10	NI	< 20	NI	NI	NI	164	8	414	15	690	21
30	8,3	0,2	< 1	NI	< 2	NI	24	2	201	8	172	20	377	9	649	16
31	NI	NI	NI	NI	< 30	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	495	NI	567	NI
32	< 40	10%	< 5	13%	< 5	5%	40	20%	140	14	190	9,5	440	22	790	40
33	10	4	< 25	6	< 50	9	< 100	23	239	6	171	7	442	17	648	31
39	18	NI	< 10	NI	< 10	NI	20	NI	180	NI	170	NI	410	NI	800	NI
41	14	1	0,4	0,01	3000	500	< 100	NI	237	4	148	2	450	10	700	60
42	8,6	0,5	< 0,2	0,02	< 2,0	0,2	< 5,0	0,5	223,6	0,5	174,6	0,02	612,0	0,2	799,9	0,5
43	< 50	20	< 1	1	< 10	1	< 10	1	200	20	180	10	430	30	670	30
44	3	NI	ND	NI	ND	NI	ND	NI	186,0	NI	129,5	NI	369,0	NI	472,0	NI
46	< 9	3	< 0,1	NI	< 2	NI	45	5	213	15	174	7	430	18	630	21
48	NI	NI	< 10	NI	< 45	NI	< 100	NI	NI	NI	172	9	481	26	665	47
49-A	21	NI	< 0,1	NI	1,7	NI	2,5	NI	314	NI	154	NI	428	NI	628	NI
49-B	NI	NI	< 0,4	NI	NI	NI	11,7	0,6	NI	NI	181	4	NI	NI	631	21
50	NI	NI	0,11	0,02	2,08	0,05	3,2	0,3	NI	NI	185	7	306	2	680	50
54	11	1	NI	NI	NI	NI	NI	NI	276	14	NI	NI	NI	NI	NI	NI
55	14,1	1,5	6,2	0,6	20,1	1,8	29,8	4	199	4	134,5	1,3	367	16	560	14
56	< 20	2	NI	NI	< 20	2	NI	NI	242	20	NI	NI	432	40	NI	NI
58	16,9	1,9	< 0,4	NI	1,3	0,4	< 7	NI	233	4	166	8	421	11	609	11

NI: No informa

ND: No detecta

(I) El laboratorio N°2 expreso la incertidumbre como desvío estandar

Tabla 2
Desvíos porcentuales respecto al valor medio interlaboratorio

Lab.n°	MUESTRA B							
	Arsénico		Cadmio		Cromo		Plomo	
	Valor (µg/l)	% desvío						
1	239	7,2	182,3	5,4	425,9	3,4	691	3,9
2	210	-5,8	NI	---	NI	---	NI	---
3	NI	---	200	15,6	350	-15,0	800	20,3
9	413	85,3	161	-6,9	447	8,5	588	-11,6
13	NI	---	180	4,0	324	-21,4	621	-6,6
15	110	-50,7	125	-27,7	315	-23,5	375	-43,6
17	280	25,6	180	4,0	440	6,8	810	21,8
18	160	-28,2	NI	---	NI	---	800	20,3
20	210	-5,8	158	-8,7	407	-1,2	616	-7,4
21	299,5	34,4	172,8	-0,1	412,2	0,0	694,8	4,5
22	260	16,6	152	-12,1	510	23,8	653	-1,8
25	245,83	10,3	177,06	2,3	NI	---	516,65	-22,3
27	150	-32,7	180	4,0	390	-5,3	630	-5,3
29	NI	---	164	-5,2	414	0,5	690	3,8
30	201	-9,8	172	-0,6	377	-8,5	649	-2,4
31	NI	---	NI	---	495	20,1	567	-14,7
32	140	-37,2	190	9,8	440	6,8	790	18,8
33	239	7,2	171	-1,2	442	7,3	648	-2,6
39	180	-19,2	170	-1,7	410	-0,5	800	20,3
41	237	6,3	148	-14,5	450	9,2	700	5,3
42	223,6	0,3	174,6	0,9	612,0	48,5	799,9	20,3
43	200	-10,3	180	4,0	430	4,4	670	0,8
44	186,0	-16,6	129,5	-25,1	369,0	-10,4	472,0	-29,0
46	213	-4,4	174	0,6	430	4,4	630	-5,3
48	NI	---	172	-0,6	481	16,7	665	0,0
49A	314	40,9	154	-11,0	428	3,9	628	-5,6
49B	NI	---	181	4,6	NI	---	631	-5,1
50	NI	---	185	6,9	306	-25,7	680	2,3
54	276	23,8	NI	---	NI	---	NI	---
55	199	-10,7	134,5	-22,3	367	-10,9	560	-15,8
56	242	8,6	NI	---	432	4,9	NI	---
58	233	4,5	166	-4,0	421	2,2	609	-8,4

NI: No informa

Tabla 3
Resultados luego del tratamiento estadístico

Lab.n°	MUESTRA B							
	Arsénico		Cadmio		Cromo		Plomo	
	Valor (µg/l)	T	Valor (µg/l)	T	Valor (µg/l)	T	Valor (µg/l)	T
1	239		182,3		425,9		691	
2	210		NI		NI		NI	
3	NI		200		350		800	
9	413	I	161		447		588	
13	NI		180		324		621	
15	110	I	125	I	315		375	I
17	280		180		440		810	
18	160		NI		NI		800	
20	210		158		407		616	
21	299,5	I	172,8		412,2		694,8	
22	260		152		510		653	
25	245,83		177,06		NI		516,65	
27	150	I	180		390		630	
29	NI		164		414		690	
30	201		172		377		649	
31	NI		NI		495		567	
32	140	I	190		440		790	
33	239		171		442		648	
39	180		170		410		800	
41	237		148		450		700	
42	223,6		174,6		612,0	I	799,9	
43	200		180		430		670	
44	186,0		129,5	I	369,0		472,0	
46	213		174		430		630	
48	NI		172		481		665	
49A	314	I	154		428		628	
49B	NI		181		NI		631	
50	NI		185		306		680	
54	276		NI		NI		NI	
55	199		134,5	I	367		560	
56	242		NI		432		NI	
58	233		166		421		609	

NI: No informa

T: resultado del tratamiento estadístico.

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

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

Gráfico 1
Datos enviados por los participantes - Arsénico

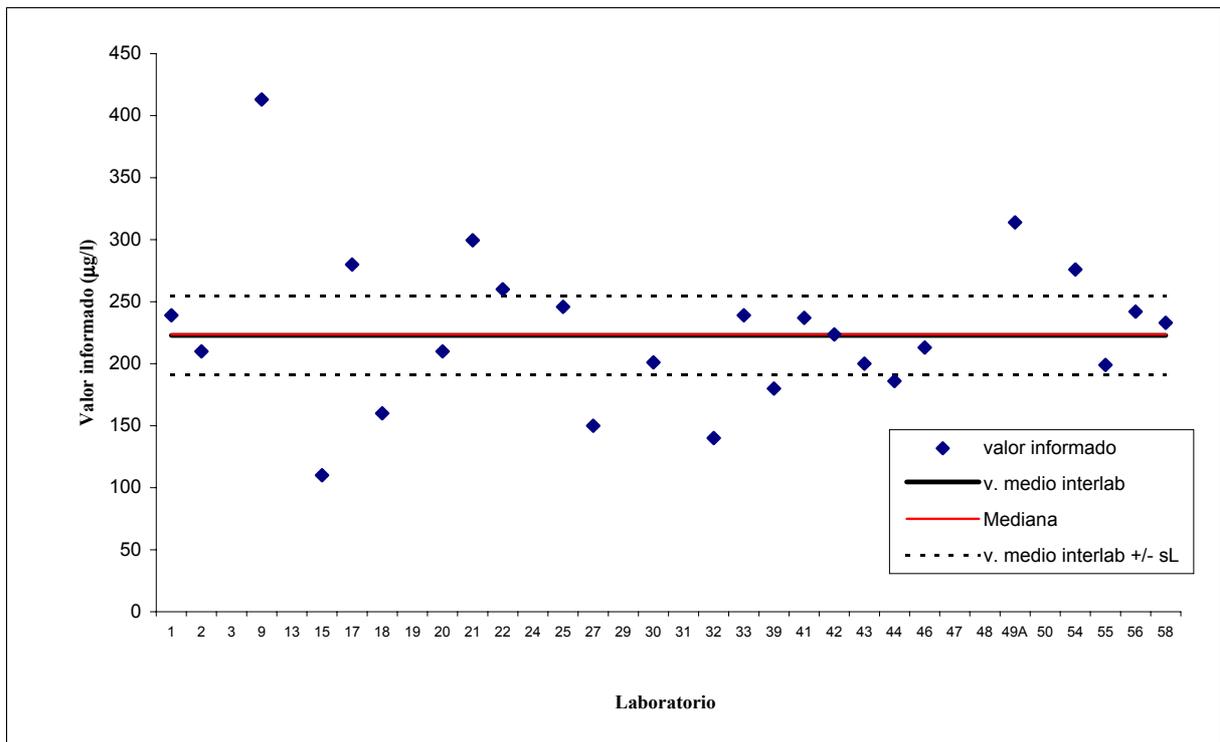


Gráfico 2
Datos enviados por los participantes - Cadmio

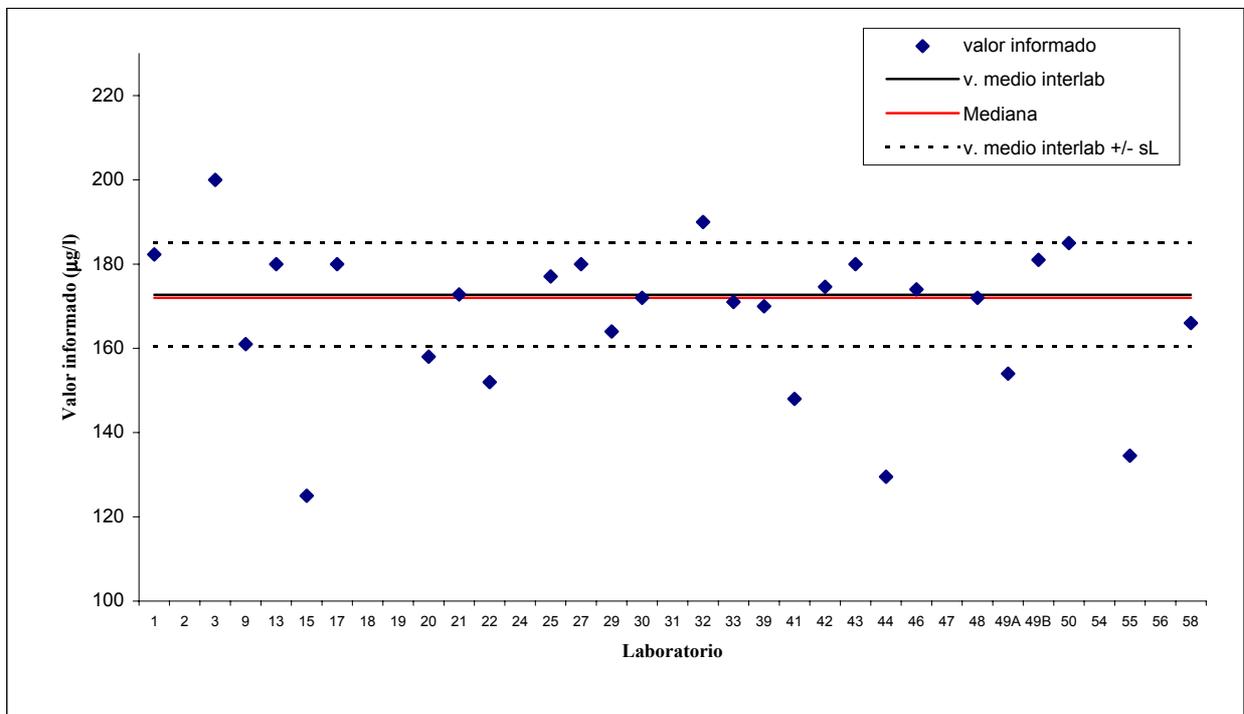


Gráfico 3
Datos enviados por los participantes - Cromo

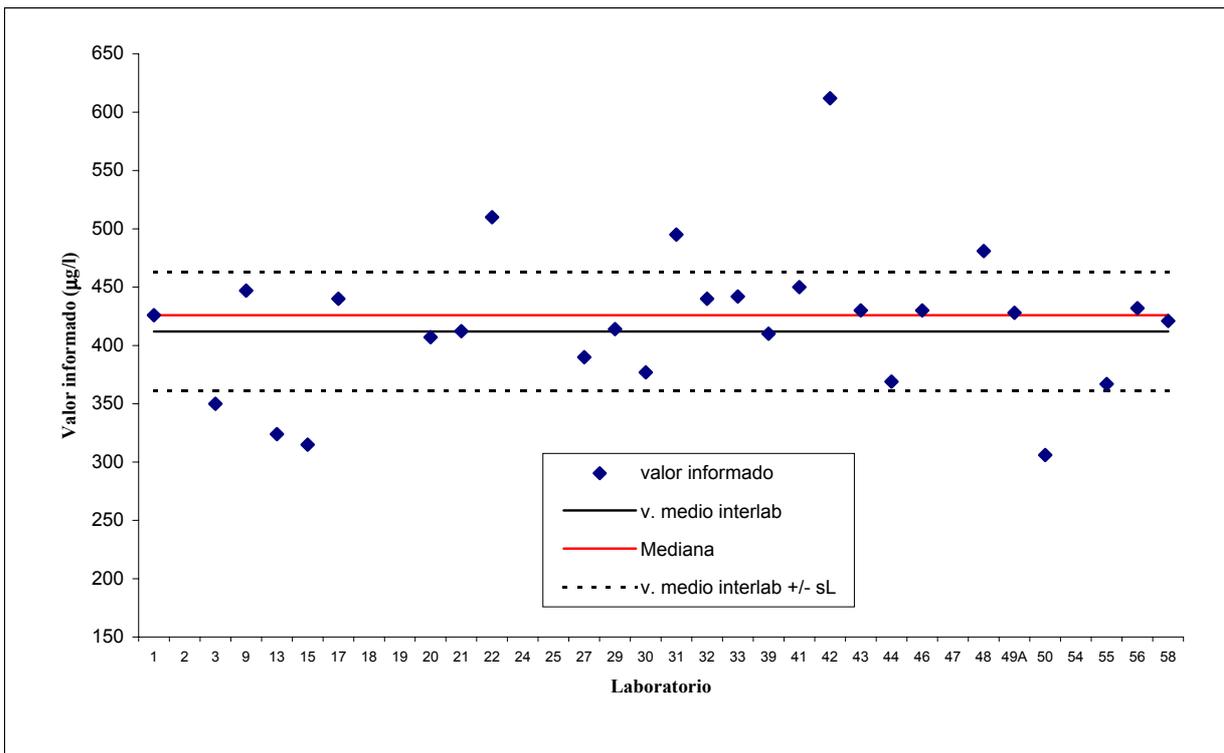


Gráfico 4
Datos enviados por los participantes - Plomo

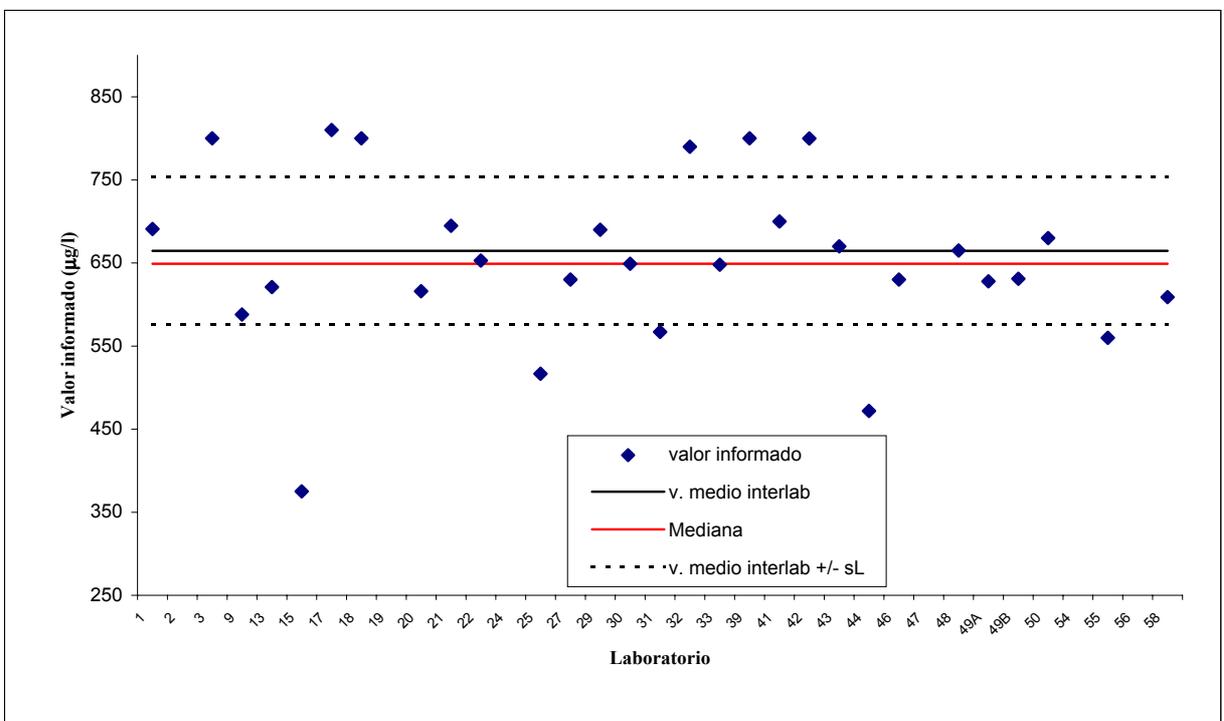
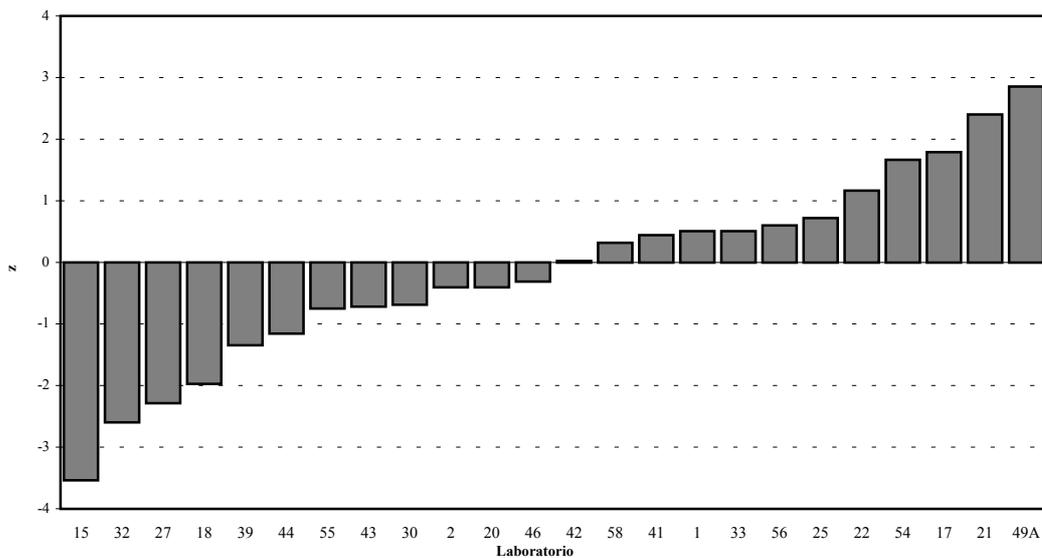


Gráfico 5
Parámetro z - Arsénico



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

Laboratorio	z
9	6,0

Gráfico 6
Parámetro z - Cadmio

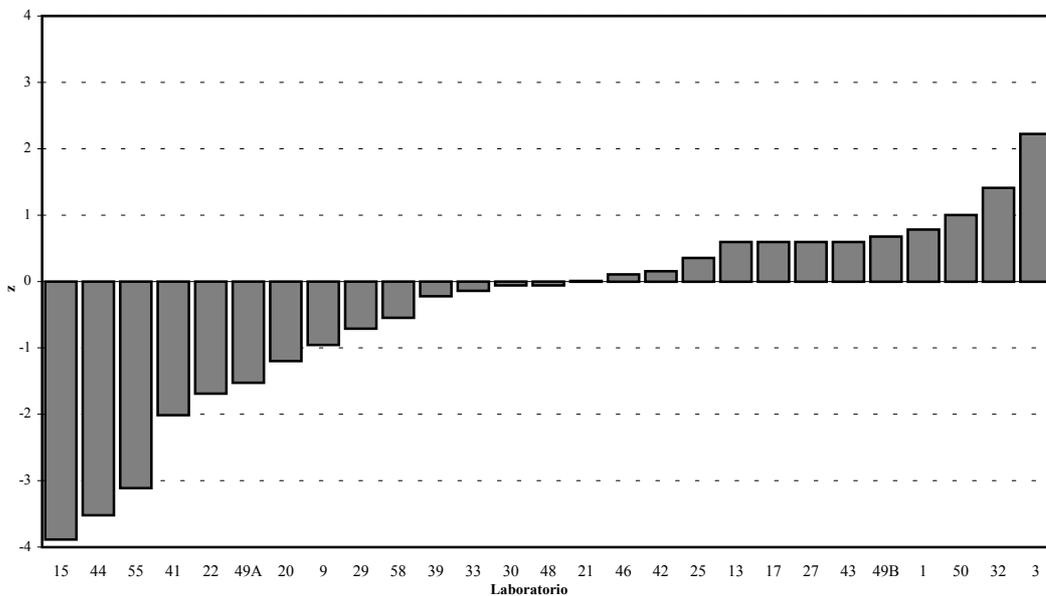


Gráfico 7
Parámetro z - Cromo

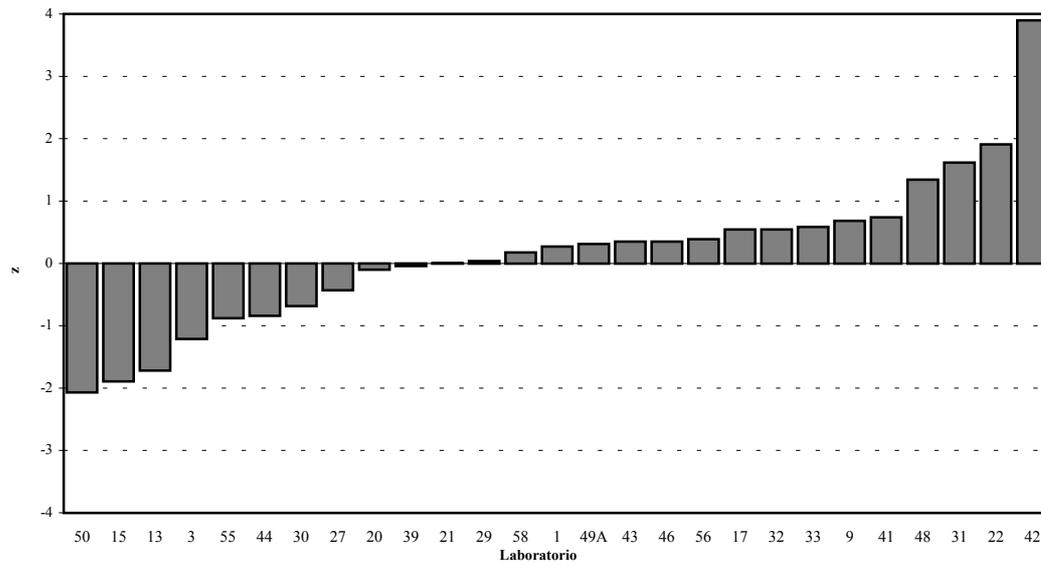
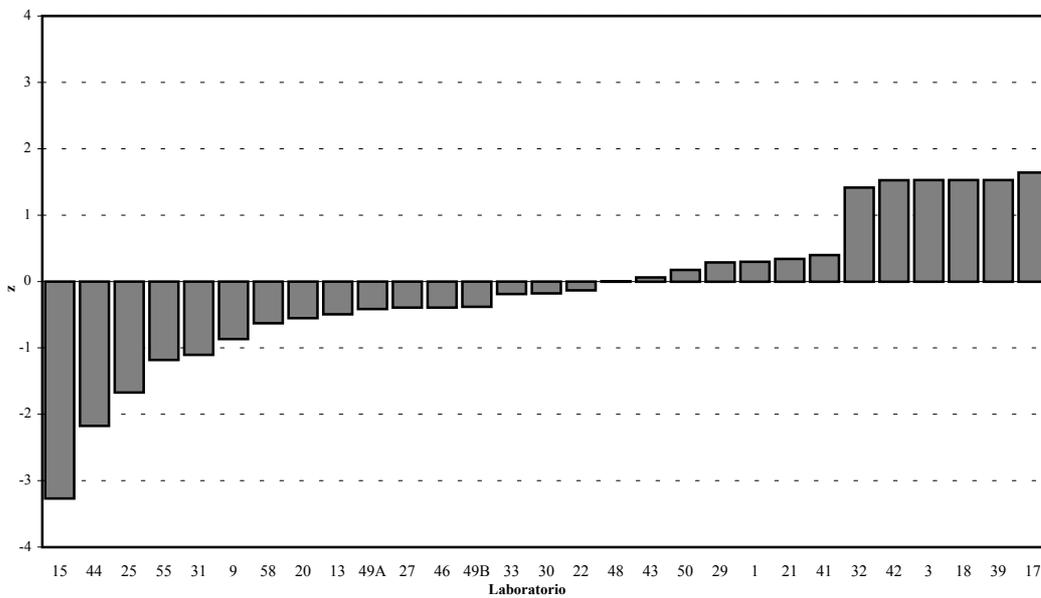
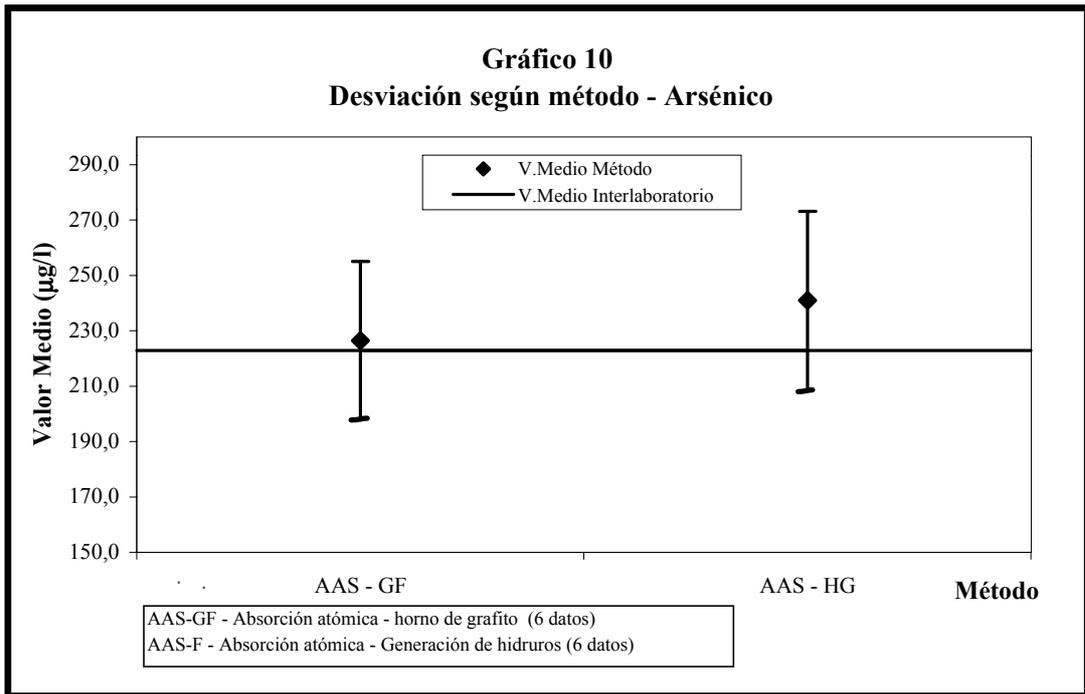
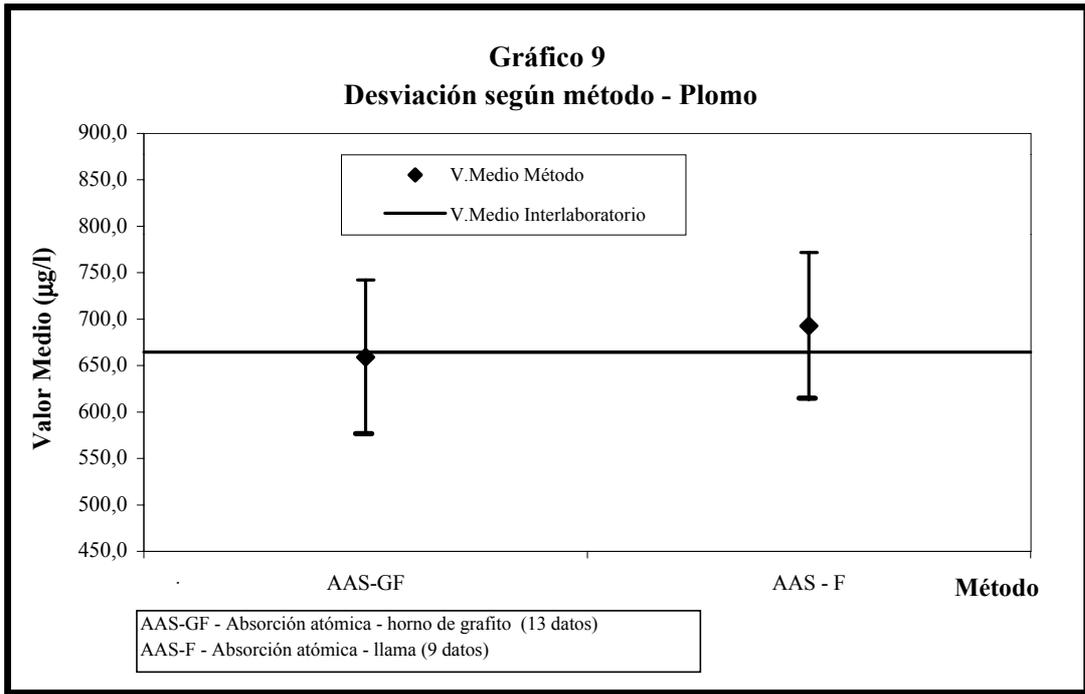


Gráfico 8
Parámetro z - Plomo





ANEXO 2

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.

Límite de detección: El límite de detección es la concentración mas baja de un determinado analito que puede ser detectada en forma concluyente por un dado método.

Límite de cuantificación: El límite de cuantificación indica el valor a partir del cual es posible hacer una afirmación cuantitativa del resultado de una medición, con una determinada incertidumbre.

Tratamiento de los resultados

Definiciones Generales

n = número de datos

x_i = datos

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

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_i , 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.

ANEXO 3

Guía para informar el cumplimiento con las especificaciones (ILAC G8:1996)

1. Formas para expresar el resultado de una medición

1.1 Generalidades

- La cantidad de información que se da cuando se informa un resultado de una medición y su incertidumbre debería estar relacionada con los requerimientos del cliente, con las especificaciones y el uso que se le va a dar a ese resultado. Los métodos utilizados para calcular el resultado y su incertidumbre deberían estar disponibles, ya sea en el informe o en los registros del ensayo en cuestión. Estos registros deberían incluir:
 - Toda la documentación y los cálculos intermedios realizados con los datos de análisis, para poder repetirlos en caso de ser necesario.
 - Toda las correcciones y constantes utilizadas.
 - La documentación suficiente para demostrar como se calculó la incertidumbre.
- Se debe evitar informar el resultado y su incertidumbre con un exceso de cifras significativas. En la mayoría de los casos la incertidumbre se expresa con no mas de dos cifras significativas (aunque puede usarse una cifra mas en la etapa de estimación y combinación de las componentes individuales para minimizar los errores por redondeo)
- A menos que se especifique lo contrario, el resultado debe informarse junto con su incertidumbre expandida con un nivel de confianza del 95%, de la siguiente forma:

Valor medido	100,1 (unidades)
Incertidumbre de medición	$\pm 0,1$ (unidades)

- Cuando la especificación describe un intervalo con un limite superior y uno inferior, la relación entre la incertidumbre informada y el intervalo especificado debe ser razonablemente pequeña (por ej: 1/3)

1.2 Distintos tipos de resultados de medición

- Comparación con valores límites

Cuando se realiza un ensayo comparando el resultado del mismo con un valor límite, en lugar de informar un resultado específico, la estimación de la incertidumbre también es obligatoria.

Dependiendo de cómo estén definidos los límites de especificación, el resultado deberá informarse como $>$, \geq o $<$, \leq

- Resultado específico

Cuando el resultado de un ensayo es un determinado valor existen dos posibilidades:

- Se dispone de una sola muestra
- Se dispone de dos o más muestras del mismo producto o unidad

La certeza del resultado promedio depende del número de muestras disponibles. A medida que aumenta el número de muestras el valor promedio será una mejor aproximación del valor verdadero. Por lo tanto, el número de muestras debe registrarse en el informe de resultados. El resultado (promedio) de la medición debe

informarse como se mencionó en la sección anterior. Los métodos para calcular el promedio y su incertidumbre están fuera de los alcances de esta guía.

- **Casos especiales**

En casos especiales, en los que factores particulares pueden afectar a la medición pero no se puede medir razonablemente la magnitud, debe incluirse una referencia a estos factores.

Cualquier incertidumbre que provenga de la muestra en sí, por no ser representativa, debe ser identificada separadamente en la evaluación de la incertidumbre global. De todas maneras, puede ser que no se disponga de la información necesaria para permitir su estimación, por lo que puede colocarse en el informe una afirmación del tipo:

El resultado informado está referido exclusivamente a la muestra analizada y no al producto original del que fue extraída la misma.

2. Declaración de cumplimiento de las especificaciones

- Esta guía requiere que, cuando se lleva a cabo un análisis de acuerdo a una determinada especificación o el cliente requiere una declaración de cumplimiento, el informe debe contener una afirmación respecto al cumplimiento de la especificación. Existen diferentes casos posibles cuando la incertidumbre influye en la declaración de cumplimiento. Las diferentes posibilidades se discuten a continuación.
- El caso más simple es cuando la especificación establece claramente que el resultado, incluyendo su incertidumbre, no debe caer fuera de los límites de especificación. En este caso (casos 1, 5, 6 y 10 del apéndice A) la declaración de (no) cumplimiento es directa.
- Frecuentemente, la especificación exige una declaración de cumplimiento en el certificado o informe de los resultados, pero no dice nada acerca de cómo afecta la incertidumbre al establecer esta declaración. En estos casos sería apropiado que el usuario emita un juicio acerca del cumplimiento, basado solamente en el resultado de medición, sin tener en cuenta la incertidumbre. En este caso existe un *riesgo compartido*, ya que el destinatario final del informe asume parte del riesgo de que el producto ensayado no cumpla las especificaciones luego de ser medido con el método acordado. En este caso se asume implícitamente que la incertidumbre del método de medición acordado es aceptable y que puede ser evaluada en caso de ser necesario. Las regulaciones nacionales pueden regir sobre este riesgo compartido debido a la incertidumbre y establecer que sea asumido por solo una de las partes.
- En algunos casos, puede existir un acuerdo entre el cliente y el laboratorio, un código de práctica profesional o una especificación determinada que diga que la incertidumbre puede ser ignorada cuando se evalúa el cumplimiento. En estos casos son válidas las consideraciones hechas en el apartado anterior con relación al riesgo compartido.
- En ausencia de criterios, especificaciones, requerimientos de clientes o códigos de práctica profesional, se recomienda el siguiente tratamiento:
 - a) Si los límites de especificación no son sobrepasados por el resultado, incluyendo al intervalo correspondiente según su incertidumbre expandida (con un nivel de confianza 95%) se puede declarar el cumplimiento. (Casos 1 y 6 del apéndice A)

- b) Cuando un límite de especificación superior es superado por el resultado y su intervalo de incertidumbre, se puede declarar el no cumplimiento. (Casos 5 del apéndice A)
- c) Cuando un límite de especificación inferior no es alcanzado por el resultado y su intervalo de incertidumbre, se puede declarar el no cumplimiento. (Casos 10 del apéndice A)
- d) Si el valor medido cae suficientemente cerca del límite de especificación de forma tal que su intervalo de incertidumbre se superpone con este límite, no es posible hacer una declaración de cumplimiento o no cumplimiento para ese nivel de confianza. Se debe informar el resultado de la medición y su incertidumbre expandida junto con una afirmación que indique que no se pudo demostrar ni el cumplimiento ni el no cumplimiento. Una afirmación apropiada para estas situaciones (casos 2, 4, 7 y 9 del apéndice A) podría ser, por ejemplo:

El resultado del análisis está por encima (o debajo) del límite de especificación por un margen menor que la incertidumbre de medición. Por lo tanto no es posible hacer una declaración de cumplimiento con un nivel de confianza del 95%. Sin embargo, si resulta aceptable un nivel de confianza menor, esta declaración puede realizarse.

Si la legislación requiere de todas maneras que se realice una decisión de aprobación o rechazo, se puede declarar el cumplimiento (con un nivel de confianza menor que el 95%) en casos como los ejemplificados en los casos 2 y 7 del apéndice A. En los casos 4 y 9 del mencionado apéndice, se puede declarar el no cumplimiento de la especificación (con un nivel de confianza menor que el 95%).

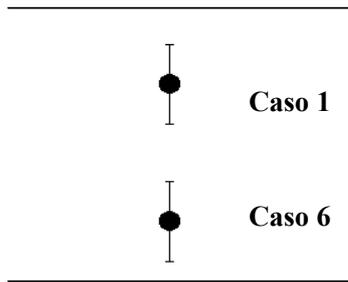
- e) Si el resultado del análisis coincide exactamente con el límite de especificación, no es posible hacer una declaración de cumplimiento o no cumplimiento para ese nivel de confianza. Se debe informar el resultado de la medición y su incertidumbre expandida junto con una afirmación que indique que no se pudo demostrar ni el cumplimiento ni el no cumplimiento. Una afirmación apropiada para estas situaciones (casos 3 y 8 del apéndice A) podría ser, por ejemplo:

El resultado del análisis coincide con el límite de especificación. Por lo tanto no es posible hacer una declaración de cumplimiento con un nivel de confianza del 95%.

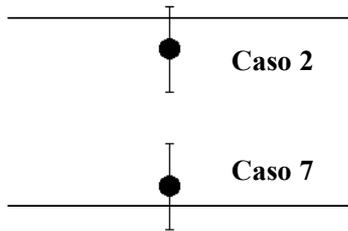
Si la legislación requiere de todas maneras que se realice una decisión de aprobación o rechazo sin tener en cuenta el nivel de confianza, la declaración dependerá de cómo este definido límite de especificación:

- Si el límite de especificación está definido como $<$ o $>$ y el resultado del análisis coincide exactamente con el límite de especificación, se declara el no cumplimiento.
- Si el límite de especificación está definido como \leq o \geq y el resultado del análisis coincide exactamente con el límite de especificación, se declara el cumplimiento.

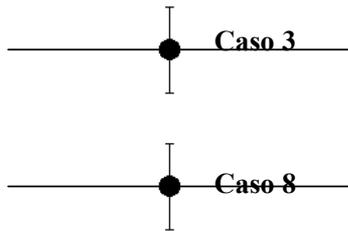
APENDICE A



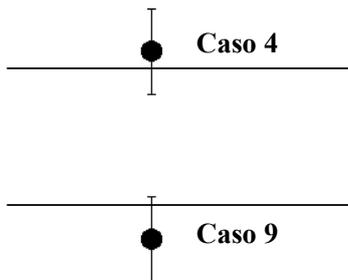
Caso 1 y 6: El producto cumple con la especificación.



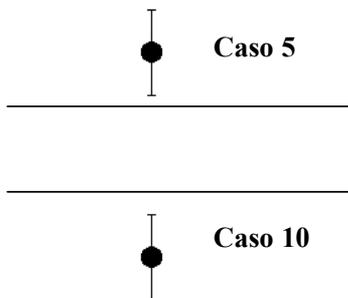
Caso 2 y 7: No es posible establecer si cumple o no. Sin embargo si es aceptable un nivel de confianza menor que el 95% se puede decir que el producto cumple con la especificación.



Caso 3 y 8: El resultado coincide exactamente con el límite de especificación. No es posible establecer si cumple o no. Sin embargo si es aceptable un nivel de confianza menor que el 95% y el límite esta definido como \leq o \geq se puede decir que el producto cumple con la especificación. Si el límite esta definido como $<$ o $>$ se puede decir que el producto no cumple con la especificación.



Caso 4 y 9: No es posible establecer si cumple o no. Sin embargo si es aceptable un nivel de confianza menor que el 95% se puede decir que el producto no cumple con la especificación.



Caso 5 y 10: El producto no cumple con la especificación.

BIBLIOGRAFIA

1. ISO 5725. Parts 1-6 (1994). Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results.
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, Second edition (2000).
7. Guide to the expression of uncertainty in measurement. ISO, Geneva, Switzerland 1993.
8. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th ed.