



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

---

## PROGRAMA PARA LA CALIDAD DE LAS MEDICIONES QUÍMICAS

---

### Ejercicio Interlaboratorio “Agua - Parámetros Básicos - 2003”

---

## Lista de Participantes

---

**Aguas de Antofagasta S.A. (ex ESSAN S.A.)**

José Miguel Carrera N°1701  
Antofagasta  
Chile

**Aguas Bonaerenses S.A.  
Control de Calidad de Aguas**

Calle 56 N° 534  
La Plata  
Buenos Aires

**Aguas Provinciales de Santa Fe  
Laboratorio de Calidad de Santa Fe**

Ituzaingó 1501  
Santa Fe

**Aguas Provinciales de Santa Fe  
Laboratorio Regional Rosario**

Juan José Paso 499  
Rosario  
Santa Fe

**CERIDE – SECEGRIN**

Guemes 3450  
Santa Fe  
Santa Fe

**CIATI - Asociación Civil**

**Laboratorio Química**

Mitre y 20 de Junio  
Villa Regina  
Río Negro

**CNEA - Unidad de Actividad Química  
-Laboratorio de Cromatografía Iónica y Análisis  
Generales**

**-Laboratorio de Absorción Atómica**

Av. Libertador 8250  
Ciudad de Buenos Aires

**Corplab – División Perú**

Paseo de la República 6237  
Miraflores - Lima  
Perú

**Corplab Argentina**

Hernán Cortés 104  
Avellaneda  
Buenos Aires

**Ecochem S.A.**

Ruta Provincial N°3 km 4.5  
San Luis  
San Luis

**Ente Regulador de Servicios Sanitarios  
Laboratorio Rosario del ENRESS**

Bv. Avellaneda 690 bis.  
Rosario  
Santa Fe

**Epsilon S.R.L.**

Ruta 3 km 1838  
Comodoro Rivadavia  
Chubut

**Facultad de Ciencias Exactas, Ingeniería y  
Agrimensura.**

**Universidad Nacional de Rosario**

**Centro de Ing.Sanitaria**

Riobamba 245 bis  
Rosario  
Santa Fe

**Food Control S.A.**

Santiago del Estero 1154  
Ciudad de Buenos Aires

**Funesil - Lab. de Control de Calidad**

Rawson 1899  
Villa María  
Córdoba.

**Grupo ABS**

**Recursos Hídricos**

Monte 6048  
Ciudad de Buenos Aires

**Grupo Induser S.R.L.**

Caseros 1613  
Lomas de Zamora  
Buenos Aires

**Instituto Nacional del Agua**

**-Lab. Experimental de Calidad de Aguas**

**-Lab. Experimental de Tec. Sustentables**

Au. Ezeiza - Cañuelas km 1.62, Ezeiza  
Buenos Aires.

**Instituto Nacional de Alimentos**

**Departamento de Control y Desarrollo**

Estados Unidos 25  
Ciudad de Buenos Aires

**Instituto Especializado de Análisis**

**Lab. de Evaluaciones Ambientales**

Universidad de Panamá  
Panamá  
Panamá

---

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

**Instituto Tecnológico de Buenos Aires**  
Av. Eduardo Madero 399  
Ciudad de Buenos Aires

**INTI – Frutas y Hortalizas**  
Araoz 1511 y Acceso Sur  
Chacras de Coria  
Luján de Cuyo  
Mendoza

**INTI – Mesopotamia**  
**Laboratorio de Espectrofotometría**  
Ruta Nac. 14 km 124  
Concepción del Uruguay  
Entre Ríos

**INTI - Química**  
**Laboratorio de Aguas**  
Av. Gral. Paz 5445  
San Martín  
Buenos Aires.

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

**JLA Arg. S.A.**  
Bv. Italia 1150  
Gral. Cabrera  
Córdoba

**Laboratorio Biomédico Dr. Rapela**  
Ramón Falcón 2534  
Ciudad de Buenos Aires

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

**Laboratorio Regional de Salud Amb. de Viedma**  
Estrada y Lamadrid  
Viedma  
Río Negro

**Municipalidad de Gualeguaychú**  
**Laboratorio de Obras Sanitarias**  
Av. 2 de Abril y Puerto Argentino  
Gualeguaychú  
Entre Ríos

**PBB – POLISUR**  
**Laboratorio HC & E**  
Av. San Martín 1881  
Ing White  
Bahía Blanca  
Buenos Aires

**Sancor Cooperativas Unidas Ltda.**  
**Lab. Tratamiento de Agua L-346**  
Tte. General Ricchieri 15,  
Sunchales  
Santa Fé

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

**SENASA**  
**Lab de Fertilizantes y Contaminantes Químicos**  
Ing. Huergo 1001  
Ciudad de Buenos Aires

**Servicios Públicos S.E. Aguas - Saneamiento**  
Roca 669 piso 4°  
Río Gallegos  
Santa Cruz

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

**Univ. Nac. de Córdoba - CEQUIMAP**  
Medina Allende y Haya de la Torre  
Ciudad Universitaria 5016  
Córdoba

**Universidad Nacional de Cuyo**  
**-Lab. Análisis Instrumental**  
**-Lab. de Análisis Químicos**  
Centro Universitario, Parque Gral. San Martín  
Mendoza

**Universidad Nacional de Cuyo**  
**Lab. de Efluentes Industriales**  
Centro Universitario – Parque Gral. San Martín  
Mendoza  
Mendoza

**Universidad Nacional del Litoral**  
**Fac. de Ing. Química**  
**Laboratorio de Química Analítica**  
Santiago del Estero 2829  
Santa Fe

**Univ. Tecnológica Nac. - Reg. Rafaela**  
**Laboratorio de Química**  
Bv. Roca y Artigas  
Rafaela  
Santa Fe

## 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 de parámetros básicos organizado sobre una muestra real, aunque ya se cuenta con antecedentes en análisis de aguas 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 botellas conteniendo la misma muestra de agua de un pozo en servicio para una red de agua potable.

El total de la muestra se homogeneizó en un bidón de 80 litros, con canilla servidora inferior, lavado previamente.

Se envasaron las muestras en frascos plásticos de 500 cm<sup>3</sup> 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.

Los frascos fueron numerados siguiendo la secuencia de llenado.

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

### **3.1. Métodos de análisis.**

Las técnicas y los métodos de análisis utilizados fueron elegidos por los participantes. Se mencionan a continuación las determinaciones para las que se utilizó más de un método.

#### 3.1.1. Determinación de cloruro.

- 1) Argentimetría. Laboratorios: 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 15, 16, 18, 19, 20, 22, 25, 28, 34, 35, 36, 38, 40, 42, 43, 44, 46, 47, 48, 52.
- 2) Volumetría con nitrato mercúrico. Laboratorios: 5, 9, 51.
- 3) Cromatografía iónica. Laboratorios: 21, 33, 49A, 53, 56, 58.
- 4) Colorimetría (con tiocianato mercúrico). Laboratorio: 7.
- 5) Potenciometría. Laboratorio: 31.

#### 3.1.2. Determinación de nitrato.

- 6) Absorción molecular (UV). Laboratorios: 12, 18, 20, 22, 23, 25, 31, 34, 35, 42, 43, 47, 48.
- 7) Cromatografía iónica. Laboratorios: 21, 33, 49A, 53, 56, 58.
- 8) Electrodo ión selectivo. Laboratorio: 2.
- 9) Colorimetría (reducción con cadmio). Laboratorios: 4, 9, 14, 15, 46.
- 10) Colorimetría (brucina). Laboratorios: 5, 38.

11) Colorimetría (fenildisulfónico). Laboratorios: 8, 16, 52.

12) Colorimetría (Spectroquant Merck). Laboratorios: 7, 36.

#### 3.1.3. Determinación de sulfato.

13) Turbidimetría. Laboratorios: 2, 5, 7, 8, 9, 10, 12, 15, 16, 18, 19, 20, 22, 23, 25, 31, 34, 36, 38, 42, 43, 44, 47, 48, 52.

14) Cromatografía iónica. Laboratorios: 21, 33, 49A, 53, 56, 58.

15) Gravimetría. Laboratorios: 4, 14, 40, 46, 51.

#### 3.1.4. Determinación de calcio.

16) Volumetría (EDTA). Laboratorios: 2, 4, 5, 8, 10, 12, 16, 18, 19, 23, 25, 28, 34, 35, 36, 40, 48, 52, 56.

17) Espectrometría de absorción atómica. Laboratorios: 1, 3, 7, 20, 21, 22, 31, 38, 42, 43, 45, 46, 51, 54.

18) Espectrometría de emisión (plasma). Laboratorios: 15, 44, 49C, 58.

#### 3.1.5. Determinación de magnesio.

19) Volumetría (EDTA). Laboratorios: 2, 5, 8, 10, 12, 16, 18, 19, 23, 25, 28, 34, 35, 36, 40, 48, 52, 56.

20) Espectrometría de absorción atómica. Laboratorios: 1, 3, 7, 20, 21, 22, 31, 38, 42, 43, 45, 46, 51, 54.

21) Espectrometría de emisión (plasma). Laboratorios: 15, 44, 49C, 58.

#### 3.1.6. Determinación de sodio.

22) Espectrometría de absorción atómica. Laboratorios: 1, 3, 20, 21, 27, 31, 38, 42, 45, 46.

23) Espectrometría de emisión atómica / Fotometría de llama. Laboratorios: 7, 12, 16, 18, 22, 25, 28, 43, 48, 52, 54.

24) Espectrometría de emisión (plasma). Laboratorios: 15, 44, 49C, 58.

#### 3.1.7. Determinación de potasio.

25) Espectrometría de absorción atómica. Laboratorios: 1, 3, 20, 21, 31, 38, 42, 45, 46, 54, 58.

26) Espectrometría de emisión atómica / Fotometría de llama. Laboratorios: 7, 12, 18, 22, 25, 28, 43, 48, 52.

27) Espectrometría de emisión (plasma). Laboratorios: 15, 44, 49C.

#### 3.1.8. Determinación de dureza.

28) Volumetría (EDTA). Laboratorios: 2, 5, 7, 8, 9, 10, 12, 14, 15, 16, 18, 20, 21, 22, 23, 25, 28, 34, 35, 36, 38, 40, 42, 43, 44, 46, 47, 48, 52, 53, 56.

29) Por cálculo. Laboratorios: 19, 31, 51, 58.

### **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 12 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 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:  $x_i$  = valor informado por cada laboratorio

$x_{ref}$  = valor medio interlaboratorio

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

El valor medio interlaboratorio es el obtenido aplicando el tratamiento estadístico descrito en el punto 5.

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 interlaboratorio obtenida según el tratamiento estadístico descrito en el punto 5. La desviación estándar interlaboratorio acuerda con lo esperado para este tipo de muestras.

A modo de comparación, se muestran las desviaciones estándar relativa porcentual obtenidas para algunos de los parámetros en ejercicios anteriores realizados sobre muestras sintéticas.

	Cl	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	Ca	Mg	K
<b>s<sub>L</sub> Aguas 96</b>	4,5 %	7,6%	11,4 %	7,9 %	9,3 %	--
<b>s<sub>L</sub> Aguas 98</b>	3,4 %	8,1 %	15,2 %	3,4 %	4,2 %	--
<b>s<sub>L</sub> Aguas 00</b>	6,3 %	8,0 %	6,1%	5,1 %	5,8 %	--
<b>s<sub>L</sub> Aguas 02</b>	5,3 %	6,6 %	11,4 %	8,5 %	7,2 %	8,8 %

Los valores de los parámetros z para cada uno de los analitos pueden verse en los gráficos 13 a 24.

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 la prueba de Grubbs, que se describe en el anexo 1.

Generalmente se solicita a los participantes enviar los datos por triplicado, sin promediar. En este caso, esto no se solicitó ya que hubiera requerido el envío de una cantidad excesiva de muestra. Por este motivo, no pudo aplicarse la prueba de Cochran descrita en el anexo 1.

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

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

<b>Parámetro</b>	<b>Valor medio interlab.</b>	<b>Mediana</b>	<b>Desv. estándar interlab.</b>	<b>Desv. estándar interlab. relativa %</b>
<b>pH</b>	8,0	8,0	0,2	2,5
<b>Cloruro (mg/l)</b>	100	100	4,8	4,8
<b>Nitrato (mg/l)</b>	16,7	17,3	2,1	12,7
<b>Sulfatos (mg/l)</b>	199	201	18	9
<b>Sodio (mg/l)</b>	331	330	21	6,3
<b>Potasio (mg/l)</b>	13,8	14,1	2	14,2
<b>Calcio (mg/l)</b>	29,7	30,5	2,3	7,6
<b>Magnesio (mg/l)</b>	26,3	26	2	7,7
<b>Sólidos totales (mg/l)</b>	1108	1108	28	2,5
<b>Alcalinidad total (mg/l)</b>	569	564	32	5,6
<b>Conductividad (<math>\mu</math>S/cm)</b>	1640	1636	111	6,8
<b>Dureza total (mg/l)</b>	189	188	10	5,3

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.

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

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

En los gráficos 25 a 28 se puede observar como varían los resultados obtenidos para un mismo analito utilizando distintas técnicas de análisis.

Este análisis se realizó sólo para los analitos en los que se contaba con un número razonable de datos para las distintas 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 distintos números de datos.

## 7.- COMENTARIOS

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

<b>Parámetro</b>	<b>Satisfactorio</b>	<b>Cuestionable</b>	<b>No Satisfactorio</b>
<b>pH</b>	33	4	3
<b>Cloruro</b>	34	1	4
<b>Nitrato</b>	29	3	3
<b>Sulfatos</b>	33	---	5
<b>Sodio</b>	22	---	4
<b>Potasio</b>	20	---	4
<b>Calcio</b>	27	1	11
<b>Magnesio</b>	31	1	6
<b>Sólidos totales</b>	30	1	3
<b>Alcalinidad total</b>	28	1	6
<b>Conductividad</b>	32	2	3
<b>Dureza</b>	32	1	3

### 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.

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).

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. Sin embargo, para muchos de los analitos medidos puede establecerse un valor generalmente aceptado para ciertas concentraciones y métodos de medición.

A continuación se indica cuales son estos valores para algunos de los parámetros analizados.

### **Medición de pH**

Para la mayoría de las mediciones de rutina la incertidumbre afecta a la primera cifra decimal. La desviación estándar interlaboratorio obtenida en el presente ejercicio corrobora esta afirmación.

Solo pueden informarse valores con dos cifras decimales en casos en que el control de temperatura sea muy estricto.

Por otro lado, solo pueden asegurarse 3 cifras decimales cuando se utiliza una celda de referencia.

### **Sólidos totales**

En general se obtuvieron buenos resultados para esta determinación.

Si bien, según el Standard Methods (ref. 8), se informan los resultados en mg/l (es decir, con cuatro cifras) las dos últimas cifras están afectadas por la incertidumbre. Una estimación razonable para la incertidumbre de medición sería del orden del 2 % para este rango de concentraciones.

Esto se confirma con el grado de acuerdo obtenido y la desviación estándar interlaboratorio del 2,5 %.

### **Conductimetría**

La variación de valores encontrada (entre 1100  $\mu\text{S}/\text{cm}$  y 1900  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) podría deberse a que los laboratorios no hayan controlado convenientemente la temperatura de medición y la calibración del equipo.

El intervalo de valores que ha generado esta medición no es aceptable teniendo en cuenta la incertidumbre esperada para mediciones conductimétricas.

### **Nitratos**

Para esta medición es necesario prestar atención al expresar el resultado ya que usualmente puede informarse como Nitratos o como Nitrógeno. Algunos de los datos informados, considerados como inconsistentes, parecen corroborar esta afirmación.

La desviación estándar interlaboratorio obtenida esta de acuerdo con la incertidumbre esperada. (10%)

### **Calcio y Magnesio**

Por el elevado número de datos inconsistentes, se considera que los resultados no son satisfactorios.

Para el analito calcio, medido por el método volumétrico, se observan valores por exceso mientras que para el magnesio los valores obtenidos resultan mas bajos de lo esperado. Esto da como resultado que al calcular la dureza total como la suma de los dos valores, esta resulta correcta.

## **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. N°	Cloruro		Nitrato		Sulfato		Sodio		Potasio		Calcio		Magnesio	
	(mg/l)	Incert	(mg/l)	Incert	(mg/l)	Incert	(mg/l)	Incert	(mg/l)	Incert	(mg/l)	Incert	(mg/l)	Incert
1	NI	NI	NI	NI	NI	NI	317,26	0,33	20,60	0,21	9,16	0,19	22,26	0,22
2 (I)	106,8	0,82	19,8	0,44	204	1,07	NI	NI	NI	NI	28,7	1,10	26,2	0,81
3	NI	NI	NI	NI	NI	NI	315	4	15	0,4	29	2	28,4	1,5
4	88,6	2	18,1	2	198,0	2	NI	NI	NI	NI	64	2	10,2	2
5	100,6	NI	15,5	NI	165	NI	NI	NI	NI	NI	32	NI	27,5	NI
6	99	1,5	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
7	73,0	NI	10,8	NI	170,0	NI	363,51	NI	15,23	NI	26,32	NI	27,28	NI
8	96	3	14	0,3	213	5	NI	NI	NI	NI	31	2	26	2
9	94,1	1,1	12,8	1,2	292	27	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
10	100	NI	NI	NI	215	NI	NI	NI	NI	NI	30	NI	NI	NI
12	104,8	2,7	17,5	0,1	181,3	6,9	370	0,7	20,2	1,8	54,4	1,5	14,3	0,6
14	106	NI	13,3	NI	198	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
15	98	1	16	2	211	3	312	1	14,0	0,1	10,9	0,1	22,7	0,1
16	110,1	2,9	17,3	0,9	203,9	10,0	329,7	5,2	NI	NI	31,3	2,2	26,6	1,9
18	154	NI	18,03	NI	221,42	NI	316,25	NI	13,16	NI	33,7	NI	32,1	NI
19	98,8	0,05	NI	NI	127	0,5	NI	NI	NI	NI	30,2	0,05	27,2	0,05
20	101	2	18,1	0,1	202	10	352	7	16,0	0,3	23,6	0,3	25,6	0,5
21	96,3	12,0	15,5	0,8	222,4	6,0	290,0	9,0	23,8	0,3	30,7	0,8	30,0	1,0
22	101	2,65	16,7	1,87	161	11,3	330	8,82	13,6	0,30	30,5	0,61	26,8	0,97
23	NI	NI	15,6	0,1	193	0,13	NI	NI	NI	NI	56,4	0,09	11	0,05
25A(III)	130,83	0,019	3,157	0,023	47,2	0,014	153,94	0,017	5,82	0,002	52	0,033	14,4	0,07
25B(III)	130,8	0,019	2,807	0,263	40,227	0,02	152,42	0,017	6,737	0,031	43,05	0,032	19,58	0,032
26	106,98	NI	21,16	NI	220	NI	315,5	NI	NI	NI	30,81	NI	28,09	NI
27	NI	NI	NI	NI	NI	NI	340	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
28	97,02	NI	18,6	NI	262,5	NI	305,5	NI	9,8	NI	31,0	NI	25,9	NI
29	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
31	98,7	NI	11,5	NI	213	NI	323	NI	14	NI	33	NI	27	NI
33	100,93	0,27	15,37	0,26	200,48	0,61	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
34	103	0,7	20	0	200	11	NI	NI	NI	NI	27	0,7	27	0,5
35	102,4	0,04	17,5	0,1	NI	NI	NI	NI	NI	NI	32	0,09	25	0,05
36	108	NI	17	NI	210	NI	NI	NI	NI	NI	28	NI	26	NI
38	100	10	18	2	200	20	203	16	12,3	0,5	54	2	25	3
40	94,57	NI	14,58	NI	0,20	NI	NI	NI	NI	NI	56	NI	28,8	NI
42	98,49	0,2	12,32	0,05	191,49	0,5	299,34	0,1	11,3	1,0	30,53	0,1	24,86	0,05
43	100	1	17,3	0,8	177	5	340	7	14,2	1,2	30,2	1,0	27,5	1,0
44	102,81	NI	NI	NI	160,39	NI	342,95	NI	11,83	NI	26,30	NI	22,54	NI
45	NI	NI	NI	NI	NI	NI	356	11	13,5	0,6	29,2	0,5	26,1	0,5
46	96,0	0,3	17	NI	203	7	338,1	10,1	13,9	0,1	17,0	0,3	25,9	0,5
47	108,6	NI	17,3	1,1	171,7	11,1	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
48	99,1	1,4	17,9	0,7	202	21	342	27	16	1	62,6	1,9	3,4	0,2
49-A	95	NI	24	NI	236	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
49-B	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	15,5	0,5	48	4	116	14
49-C	NI	NI	NI	NI	NI	NI	246	NI	10,3	NI	26,1	NI	25,2	NI
51	101	7	NI	NI	218	14	NI	NI	NI	NI	29	3	27	0,2
52(IV)	92	2	17	2	205	7	340	2	15	1	31	1	25	1
53	137	7	35	2	196	10	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
54	NI	NI	NI	NI	NI	NI	551	17	17,5	0,5	29,1	0,9	25,6	0,8
55	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
56	96	6	17,7	1,2	198	12	NI	NI	NI	NI	31,0	1,5	23,7	1,2
58	99	4	18,2	1,6	205	5	346	15	14,4	0,9	29,9	1,2	27,4	1,7
59	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI

NI: No informa

(I) Las incertidumbres informadas por el Laboratorio N°2 corresponden a desviaciones estándar

(III) El lab. N°25 informó resultados individuales para cada una de las muestras, los valores que figuran para los cálculos estadísticos y el parámetro Z son el promedio obtenido de los mismos.

(IV) Las incertidumbres informadas por el Laboratorio N°52 corresponden a desviaciones estándar.

**Tabla 2**  
**Datos enviados por los participantes**

Lab. N°	pH (20°C)		Sól. Totales		Alcalinidad Total		Conductividad (20°C)		Dureza Total	
	U pH	Incert	(mg/l)	Incert	(mg/l)	Incert	(microS/cm)	Incert	(mg/l)	Incert
1	8,23	0,08	1063	43	NI	NI	1686	6	NI	NI
2 (I)	7,8	NI	1180	NI	592,2	3,85	1115	NI	183,4	1,17
3	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
4	7,94	0,1	1158	5	550	2	1614	5	202	2
5	7,8	NI	1128	NI	545	NI	1701	NI	190	NI
6	7,50	0,02	NI	NI	558	3	NI	NI	NI	NI
7	8,5	NI	1119,0	NI	507,0	NI	NI	NI	245,0	NI
8	7,5	0,8	1103	18	562	14	1460	NI	181	9
9	7,96	0,04	1091	2	541,4	2,5	1676	20	188,3	1,8
10	NI	NI	NI	NI	594	NI	1674	NI	183	NI
12	8,06	0,17	1122	2	574,3	5,3	1600	10	194,7	1,4
14	8,0	0,01	1215	NI	563	NI	1690	9,055	200	NI
15	7,96	0,05	1090	2	566	4	1808	2	135	3
16	7,90	0,15	1119	2,2	562,1	8,7	NI	NI	187,6	2,3
18	8,209	NI	1083	NI	570	NI	1542	NI	218	NI
19(II)	7,8	0,05	874	0,5	598,3	NI	1,747	0,0005	187,2	NI
20	8,27	0,01	NI	NI	560	5	1615	2	186	6
21	8,04	0,01	1092	50,0	600,4	0,5	1709	2,0	197,7	0,5
22	7,85	0,083	1120	11,4	496	8,47	NI	NI	203	7,28
23	7,95	0,13	NI	NI	342	0,04	1742,5	0,01	186,5	0,03
25A(III)	7,94	0,002	1113,33	0,048	666,25	0,007	1100	0,024	190	0,023
25B(III)	8,105	0,002	1115	0,022	665	0,009	1195,8	0,005	189	0,027
26	8,06	NI	1092	NI	564,32	NI	1699	NI	194,06	NI
27	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
28	7,84	NI	1111	NI	551,9	NI	1522	NI	186,2	NI
29	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
31	8,45	NI	1106	NI	NI	NI	NI	NI	194	NI
33	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
34	7,92	0,01	1067	4	575	0,9	1529	0,7	176	0,7
35	8,03	0,13	NI	NI	563	0,04	1925	0,01	184,4	0,03
36	8,2	NI	1120	NI	594	NI	1400	NI	180	NI
38	8,2	0,1	860	25	618	30	1550	45	183	10
40	NI	NI	1110	NI	1022	NI	1623,0	NI	260	NI
42	7,97	0,1	1084,0	0,5	NI	NI	1666	10,0	190,0	0,5
43	7,9	0,3	1150	60	562	15	1710	34	186	6
44	8,00	NI	1125,5	NI	NI	NI	1645,0	NI	187,07	NI
45	7,79	0,06	NI	NI	NI	NI	1533	14	NI	NI
46	8,1	0,1	1067	NI	564,1	NI	1643	NI	191,9	0,7
47	8,04	0,01	1098	NI	706,6	NI	1572	9,2	204,1	NI
48	7,99	0,15	1114	81	602	36	1722	138	169	5
49-A	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
49-B	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
49-C	8,2	NI	NI	NI	NI	NI	1636	NI	NI	NI
51	8,4	0,2	1144	20	136	14	1509	8	183	8
52(IV)	8,78	0,08	1060	40	570	10	1560	10	175	5
53	8,02	0,02	1100	20	782	4	1850	10	201	3
54	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
55	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
56	8,15	0,14	1125	22	541	27	1500	45	175	9
58	8,21	NI	1090	10	557	18	1697	40	188	10
59	7,6	NI	NI	NI	NI	NI	1760	NI	NI	NI

NI: No informa

(I) Las incertidumbres informadas por el Laboratorio N°2 corresponden a desviaciones estándar

(II) El valor de conductividad informado por el lab. N° 19 parece estar expresado en mS/cm pero no hay modificación en la unidad de medición impresa

(III) El lab. N°25 informó resultados individuales para cada una de las muestras, los valores que figuran para los cálculos estadísticos y el parámetro Z son el promedio obtenido de los mismos.

(IV) Las incertidumbres informadas por el Laboratorio N°52 corresponden a desviaciones estándar

**Tabla 3**  
**Desvíos porcentuales respecto del valor medio interlaboratorio**

Lab. N°	Cloruro		Nitrato		Sulfato		Sodio		Potasio		Calcio		Magnesio	
	Valor (mg/l)	% desvío												
1	NI	---	NI	---	NI	---	317,26	-4,2	20,60	49,3	9,16	-69,2	22,26	-15,4
2	106,8	6,8	19,8	18,6	204	2,5	NI	---	NI	---	28,7	-3,4	26,2	-0,4
3	NI	---	NI	---	NI	---	315	-4,9	15	8,7	29	-2,4	28,4	8,0
4	88,6	-11,4	18,1	8,4	198,0	-0,5	NI	---	NI	---	64	115,5	10,2	-61,2
5	100,6	0,6	15,5	-7,2	165	-17,1	NI	---	NI	---	32	7,7	27,5	4,6
6	99	-1	NI	---										
7	73,0	-27	10,8	-35,3	170,0	-14,6	363,51	9,8	15,23	10,4	26,32	-11,4	27,28	3,7
8	96	-4	14	-16,2	213	7,0	NI	---	NI	---	31	4,4	26	-1,1
9	94,1	-5,9	12,8	-23,4	292	46,7	NI	---	NI	---	NI	---	NI	---
10	100	0	NI	---	215	8,0	NI	---	NI	---	30	1,0	NI	---
12	104,8	4,8	17,5	4,8	181,3	-8,9	370	11,7	20,2	46,4	54,4	83,2	14,3	-45,6
14	106	6	13,3	-20,4	198	-0,5	NI	---	NI	---	NI	---	NI	---
15	98	-2	16	-4,2	211	6,0	312	-5,8	14,0	1,4	10,9	-63,3	22,7	-13,7
16	110,1	10,1	17,3	3,6	203,9	2,5	329,7	-0,4	NI	---	31,3	5,4	26,6	1,1
18	154	54	18,03	8,0	221,42	11,3	316,25	-4,5	13,16	-4,6	33,7	13,5	32,1	22,1
19	98,8	-1,2	NI	---	127	-36,2	NI	---	NI	---	30,2	1,7	27,2	3,4
20	101	1	18,1	8,4	202	1,5	352	6,3	16,0	15,9	23,6	-20,5	25,6	-2,7
21	96,3	-3,7	15,5	-7,2	222,4	11,8	290,0	-12,4	23,8	72,5	30,7	3,4	30,0	14,1
22	101	1	16,7	0,0	161	-19,1	330	-0,3	13,6	-1,4	30,5	2,7	26,8	1,9
23	NI	---	15,6	-6,6	193	-3,0	NI	---	NI	---	56,4	89,9	11	-58,2
25	130,8	30,8	3,0	-82,1	43,7	-78,0	153,2	-53,7	6,3	-54,5	47,5	60,0	17,0	-35,4
26	106,98	6,98	21,16	26,7	220	10,6	315,5	-4,7	NI	---	30,81	3,7	28,09	6,8
27	NI	---	NI	---	NI	---	340	2,7	NI	---	NI	---	NI	---
28	97,02	-2,98	18,6	11,4	262,5	31,9	305,5	-7,7	9,8	-29,0	31,0	4,4	25,9	-1,5
29	NI	---												
31	98,7	-1,3	11,5	-31,1	213	7,0	323	-2,4	14	1,4	33	11,1	27	2,7
33	100,93	0,93	15,37	-8,0	200,48	0,7	NI	---	NI	---	NI	---	NI	---
34	103	3	20	19,8	200	0,5	NI	---	NI	---	27	-9,1	27	2,7
35	102,4	2,4	17,5	4,8	NI	---	NI	---	NI	---	32	7,7	25	-4,9
36	108	8	17	1,8	210	5,5	NI	---	NI	---	28	-5,7	26	-1,1
38	100	0	18	7,8	200	0,5	203	-38,7	12,3	-10,9	54	81,8	25	-4,9
40	94,57	-5,43	14,58	-12,7	0,20	-99,9	NI	---	NI	---	56	88,6	28,8	9,5
42	98,49	-1,51	12,32	-26,2	191,49	-3,8	299,34	-9,6	11,3	-18,1	30,53	2,8	24,86	-5,5
43	100	0	17,3	3,6	177	-11,1	340	2,7	14,2	2,9	30,2	1,7	27,5	4,6
44	102,81	2,81	NI	---	160,39	-19,4	342,95	3,6	11,83	-14,3	26,30	-11,4	22,54	-14,3
45	NI	---	NI	---	NI	---	356	7,5	13,5	-2,2	29,2	-1,7	26,1	-0,8
46	96,0	-4	17	1,8	203	2,0	338,1	2,1	13,9	0,7	17,0	-42,8	25,9	-1,5
47	108,6	8,6	17,3	3,6	171,7	-13,7	NI	---	NI	---	NI	---	NI	---
48	99,1	-0,9	17,9	7,2	202	1,5	342	3,3	16	15,9	62,6	110,8	3,4	-87,1
49A	95	-5	24	43,7	236	18,6	NI	---	NI	---	NI	---	NI	---
49B	NI	---	NI	---	NI	---	NI	---	15,5	12,3	48	61,6	116	341,1
49C	NI	---	NI	---	NI	---	246	-25,7	10,3	-25,4	26,1	-12,1	25,2	-4,2
51	101	1	NI	---	218	9,5	NI	---	NI	---	29	-2,4	27	2,7
52	92	-8	17	1,8	205	3,0	340	2,7	15	8,7	31	4,4	25	-4,9
53	137	37	35	109,6	196	-1,5	NI	---	NI	---	NI	---	NI	---
54	NI	---	NI	---	NI	---	551	66,4	17,5	26,8	29,1	-2,0	25,6	-2,7
55	NI	---												
56	96	-4	17,7	6,0	198	-0,5	NI	---	NI	---	31,0	4,4	23,7	-9,9
58	99	-1	18,2	9,0	205	3,0	346	4,5	14,4	4,3	29,9	0,7	27,4	4,2
59	NI	---												

NI: No informa

**Tabla 4**  
**Desvíos porcentuales respecto del valor medio interlaboratorio**

Lab. N°	pH (20°C)		Sól. Totales		Alcalinidad Total		Conductividad (20°C)		Dureza Total	
	Valor (U pH)	% desvío	Valor (mg/l)	% desvío	Valor (mg/l)	% desvío	Valor (microS/cm)	% desvío	Valor (mg/l)	% desvío
1	8,23	2,9	1063	-4,1	NI	---	1686	2,8	NI	---
2	7,8	-2,5	1180	6,5	592,2	4,1	1115	-32,0	183,4	-3,0
3	NI	---	NI	---	NI	---	NI	---	NI	---
4	7,94	-0,7	1158	4,5	550	-3,3	1614	-1,6	202	6,9
5	7,8	-2,5	1128	1,8	545	-4,2	1701	3,7	190	0,5
6	7,50	-6,3	NI	---	558	-1,9	NI	---	NI	---
7	8,5	6,3	1119,0	1,0	507,0	-10,9	NI	---	245,0	29,6
8	7,5	-6,3	1103	-0,4	562	-1,2	1460	-11,0	181	-4,2
9	7,96	-0,5	1091	-1,5	541,4	-4,8	1676	2,2	188,3	-0,4
10	NI	---	NI	---	594	4,4	1674	2,1	183	-3,2
12	8,06	0,8	1122	1,3	574,3	0,9	1600	-2,5	194,7	3,0
14	8,0	0,0	1215	9,7	563	-1,0	1690	3,0	200	5,8
15	7,96	-0,5	1090	-1,6	566	-0,5	1808	10,2	135	-28,6
16	7,90	-1,3	1119	1,0	562,1	-1,2	NI	---	187,6	-0,7
18	8,209	2,6	1083	-2,2	570	0,2	1542	-6,0	218	15,3
19	7,8	-2,5	874	-21,1	598,3	5,2	1,747	-99,9	187,2	-1,0
20	8,27	3,4	NI	---	560	-1,6	1615	-1,5	186	-1,6
21	8,04	0,5	1092	-1,4	600,4	5,5	1709	4,2	197,7	4,6
22	7,85	-1,9	1120	1,1	496	-12,8	NI	---	203	7,4
23	7,95	-0,6	NI	---	342	-39,9	1742,5	6,2	186,5	-1,3
25	8,02	0,3	1114,2	0,6	665,6	17,0	1147,9	-30,0	189,5	0,3
26	8,06	0,8	1092	-1,4	564,32	-0,8	1699	3,6	194,06	2,7
27	NI	---	NI	---	NI	---	NI	---	NI	---
28	7,84	-2,0	1111	0,3	551,9	-3,0	1522	-7,2	186,2	-1,5
29	NI	---	NI	---	NI	---	NI	---	NI	---
31	8,45	5,6	1106	-0,2	NI	---	NI	---	194	2,6
33	NI	---	NI	---	NI	---	NI	---	NI	---
34	7,92	-1,0	1067	-3,7	575	1,1	1529	-6,8	176	-6,9
35	8,03	0,4	NI	---	563	-1,0	1925	17,4	184,4	-2,4
36	8,2	2,5	1120	1,1	594	4,4	1400	-14,6	180	-4,8
38	8,2	2,5	860	-22,4	618	8,6	1550	-5,5	183	-3,2
40	NI	---	1110	0,2	1022	79,6	1623,0	-1,1	260	37,6
42	7,97	-0,4	1084,0	-2,2	NI	---	1666	1,6	190,0	0,5
43	7,9	-1,3	1150	3,8	562	-1,2	1710	4,2	186	-1,6
44	8,00	0,0	1125,5	1,6	NI	---	1645,0	0,3	187,07	-1,0
45	7,79	-2,6	NI	---	NI	---	1533	-6,5	NI	---
46	8,1	1,3	1067	-3,7	564,1	-0,8	1643	0,2	191,9	1,5
47	8,04	0,5	1098	-0,9	706,6	24,2	1572	-4,2	204,1	8,0
48	7,99	-0,1	1114	0,6	602	5,8	1722	5,0	169	-10,6
49A	NI	---	NI	---	NI	---	NI	---	NI	---
49B	NI	---	NI	---	NI	---	NI	---	NI	---
49C	8,2	2,5	NI	---	NI	---	1636	-0,3	NI	---
51	8,4	5,0	1144	3,3	136	-76,1	1509	-8,0	183	-3,2
52	8,78	9,7	1060	-4,3	570	0,2	1560	-4,9	175	-7,4
53	8,02	0,2	1100	-0,7	782	37,5	1850	12,8	201	6,3
54	NI	---	NI	---	NI	---	NI	---	NI	---
55	NI	---	NI	---	NI	---	NI	---	NI	---
56	8,15	1,9	1125	1,5	541	-4,9	1500	-8,6	175	-7,4
58	8,21	---	1090	-1,6	557	-2,1	1697	3,5	188	-0,5
59	7,6	---	NI	---	NI	---	1760	7,3	NI	---

NI: No informa

**Tabla 5**  
**Resultados luego del tratamiento estadístico**

Lab. N°	Cloruro		Nitrato		Sulfato		Sodio		Potasio		Calcio		Magnesio	
	Valor (mg/l)	T												
1	NI		NI		NI		317,26		20,60	I	9,16	I	22,26	
2	106,8		19,8		204		NI		NI		28,7		26,2	
3	NI		NI		NI		315		15		29		28,4	
4	88,6		18,1		198,0		NI		NI		64	I	10,2	I
5	100,6		15,5		165		NI		NI		32		27,5	
6	99		NI											
7	73,0	G	10,8	I	170,0		363,51		15,23		26,32		27,28	
8	96		14		213		NI		NI		31		26	
9	94,1		12,8		292	I	NI		NI		NI		NI	
10	100		NI		215		NI		NI		30		NI	
12	104,8		17,5		181,3		370		20,2	I	54,4	I	14,3	I
14	106		13,3		198		NI		NI		NI		NI	
15	98		16		211		312		14,0		10,9	I	22,7	
16	110,1		17,3		203,9		329,7		NI		31,3		26,6	
18	154	I	18,03		221,42		316,25		13,16		33,7		32,1	
19	98,8		NI		127	I	NI		NI		30,2		27,2	
20	101		18,1		202		352		16,0		23,6		25,6	
21	96,3		15,5		222,4		290,0		23,8	I	30,7		30,0	
22	101		16,7		161		330		13,6		30,5		26,8	
23	NI		15,6		193		NI		NI		56,4	I	11	I
25	130,815	G	2,982	I	43,7135	I	153,18	I	6,2785	I	47,525	I	16,99	I
26	106,98		21,16		220		315,5		NI		30,81		28,09	
27	NI		NI		NI		340		NI		NI		NI	
28	97,02		18,6		262,5	I	305,5		9,8		31,0		25,9	
29	NI													
31	98,7		11,5		213		323		14		33		27	
33	100,93		15,37		200,48		NI		NI		NI		NI	
34	103		20		200		NI		NI		27		27	
35	102,4		17,5		NI		NI		NI		32		25	
36	108		17		210		NI		NI		28		26	
38	100		18		200		203	I	12,3		54	I	25	
40	94,57		14,58		0,20	I	NI		NI		56	I	28,8	
42	98,49		12,32		191,49		299,34		11,3		30,53		24,86	
43	100		17,3		177		340		14,2		30,2		27,5	
44	102,81		NI		160,39		342,95		11,83		26,30		22,54	
45	NI		NI		NI		356		13,5		29,2		26,1	
46	96,0		17		203		338,1		13,9		17,0	I	25,9	
47	108,6		17,3		171,7		NI		NI		NI		NI	
48	99,1		17,9		202		342		16		62,6	I	3,4	I
49A	95		24		236	I	NI		NI		NI		NI	
49B	NI		NI		NI		NI		15,5		48	I	116	I
49C	NI		NI		NI		246	G	10,3		26,1		25,2	
51	101		NI		218		NI		NI		29		27	
52	92		17		205		340		15		31		25	
53	137	I	35		196	I	NI		NI		NI		NI	
54	NI		NI		NI		551	I	17,5		29,1		25,6	
55	NI													
56	96		17,7		198		NI		NI		31,0		23,7	
58	99		18,2		205		346		14,4		29,9		27,4	
59	NI													

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.

**Tabla 6**  
**Resultados luego del tratamiento estadístico**

Lab. N°	pH (20°C)		Sól. Totales		Alcalinidad Total		Conductividad (20°C)		Dureza Total	
	Valor (U pH)	T	Valor (mg/l)	T	Valor (mg/l)	T	Valor (microS/cm)	T	Valor (mg/l)	T
1	8,23		1063		NI		1686		NI	
2	7,8		1180		592,2		1115	I	183,4	
3	NI		NI		NI		NI		NI	
4	7,94		1158		550		1614		202	
5	7,8		1128		545		1701		190	
6	7,50	I	NI		558		NI		NI	
7	8,5	I	1119,0		507,0		NI		245,0	I
8	7,5	I	1103		562		1460		181	
9	7,96		1091		541,4		1676		188,3	
10	NI		NI		594		1674		183	
12	8,06		1122		574,3		1600		194,7	
14	8,0		1215	G	563		1690		200	
15	7,96		1090		566		1808		135	G
16	7,90		1119		562,1		NI		187,6	
18	8,209		1083		570		1542		218	
19	7,8		874	G	598,3		1,747	I	187,2	
20	8,27		NI		560		1615		186	
21	8,04		1092		600,4		1709		197,7	
22	7,85		1120		496		NI		203	
23	7,95		NI		342	I	1742,5		186,5	
25	8,02		1114,165		665,6		1147,9	G	189,5	
26	8,06		1092		564,32		1699		194,06	
27	NI		NI		NI		NI		NI	
28	7,84		1111		551,9		1522		186,2	
29	NI		NI		NI		NI		NI	
31	8,45	I	1106		NI		NI		194	
33	NI		NI		NI		NI		NI	
34	7,92		1067		575		1529		176	
35	8,03		NI		563		1925		184,4	
36	8,2		1120		594		1400		180	
38	8,2		860	G	618		1550		183	
40	NI		1110		1022	I	1623,0		260	I
42	7,97		1084,0		NI		1666		190,0	
43	7,9		1150		562		1710		186	
44	8,00		1125,5		NI		1645,0		187,07	
45	7,79		NI		NI		1533		NI	
46	8,1		1067		564,1		1643		191,9	
47	8,04		1098		706,6	G	1572		204,1	
48	7,99		1114		602		1722		169	
49A	NI		NI		NI		NI		NI	
49B	NI		NI		NI		NI		NI	
49C	8,2		NI		NI		1636		NI	
51	8,4		1144		136	I	1509		183	
52	8,78	I	1060		570		1560		175	
53	8,02		1100		782	I	1850		201	
54	NI		NI		NI		NI		NI	
55	NI		NI		NI		NI		NI	
56	8,15		1125		541		1500		175	
58	8,21		1090		557		1697		188	
59	7,6		NI		NI		1760		NI	

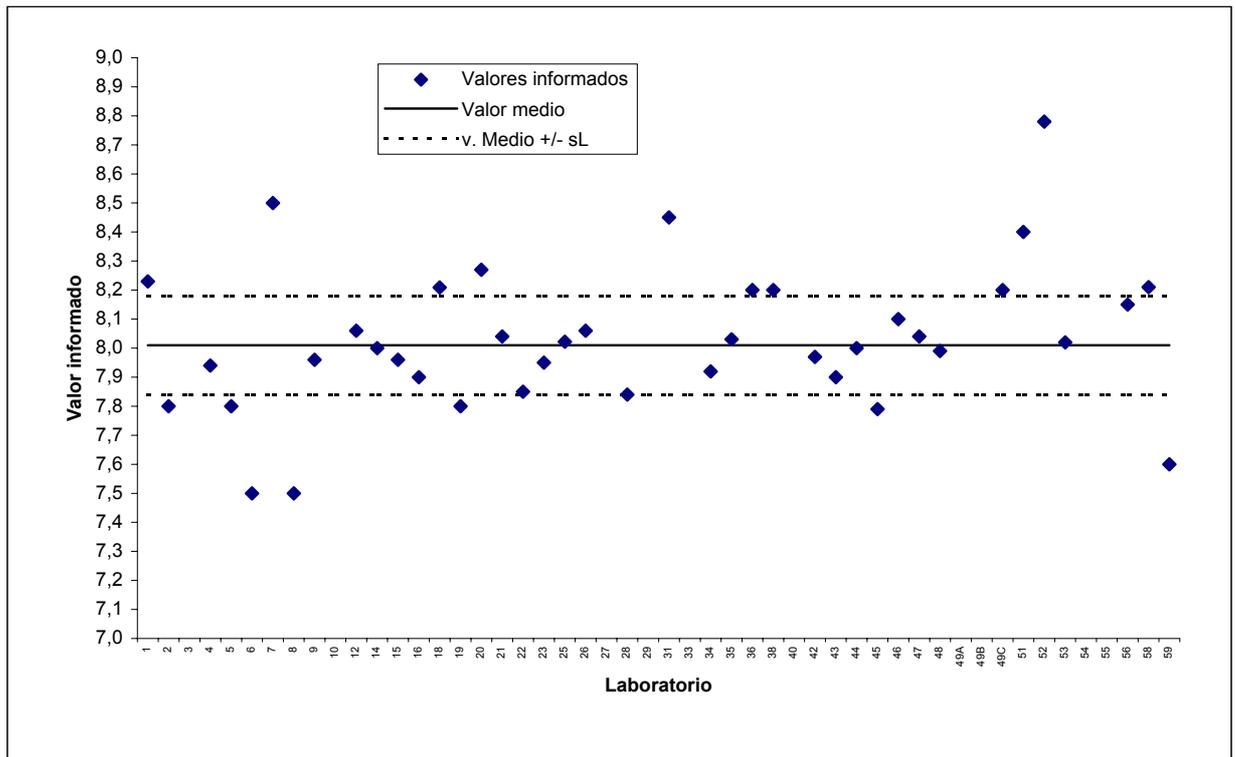
NI: No informa

T: resultado del tratamiento estadístico.

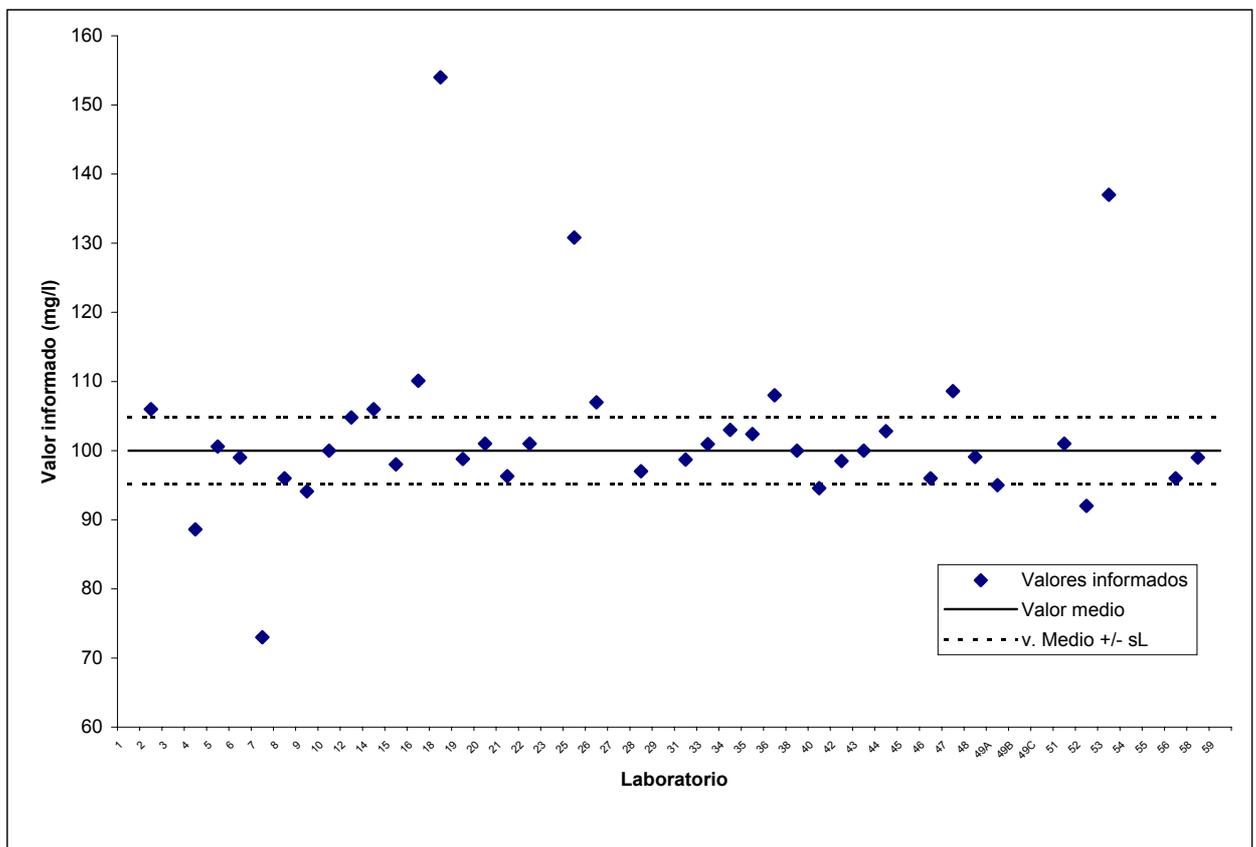
G: datos eliminados por aplicación de la prueba de Grubbs.

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

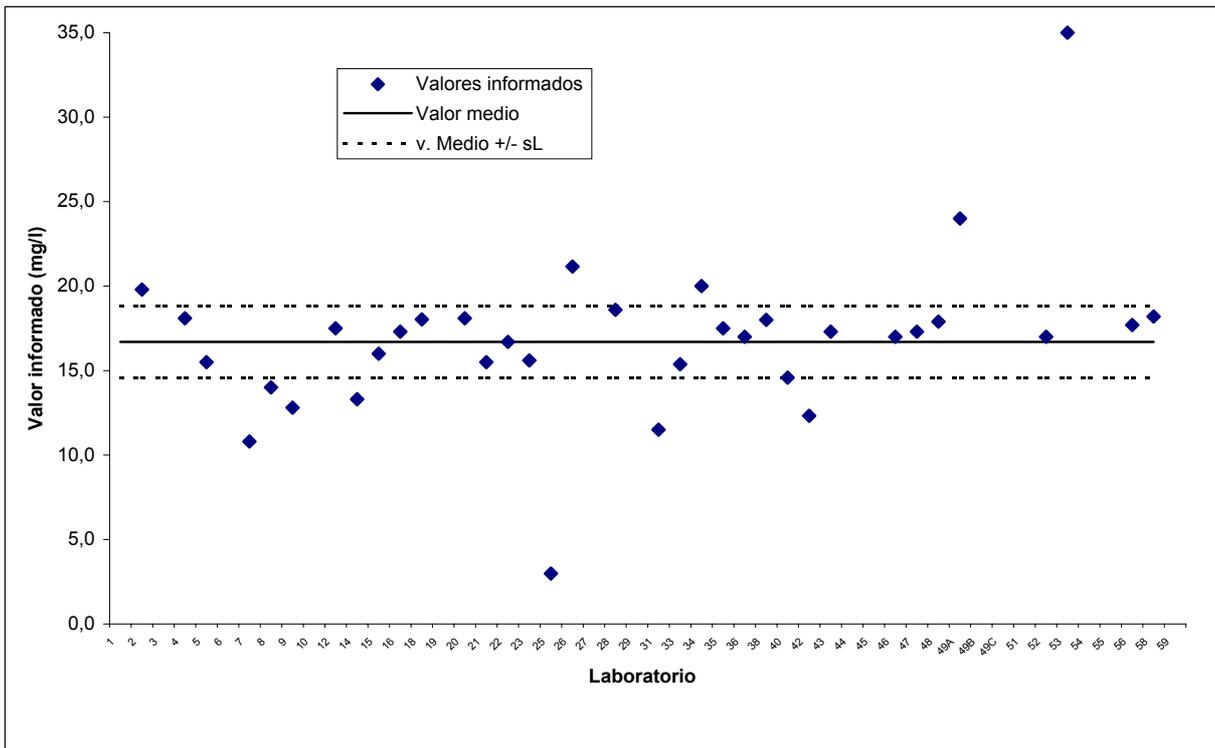
**Gráfico 1**  
**Datos enviados por los participantes - pH**



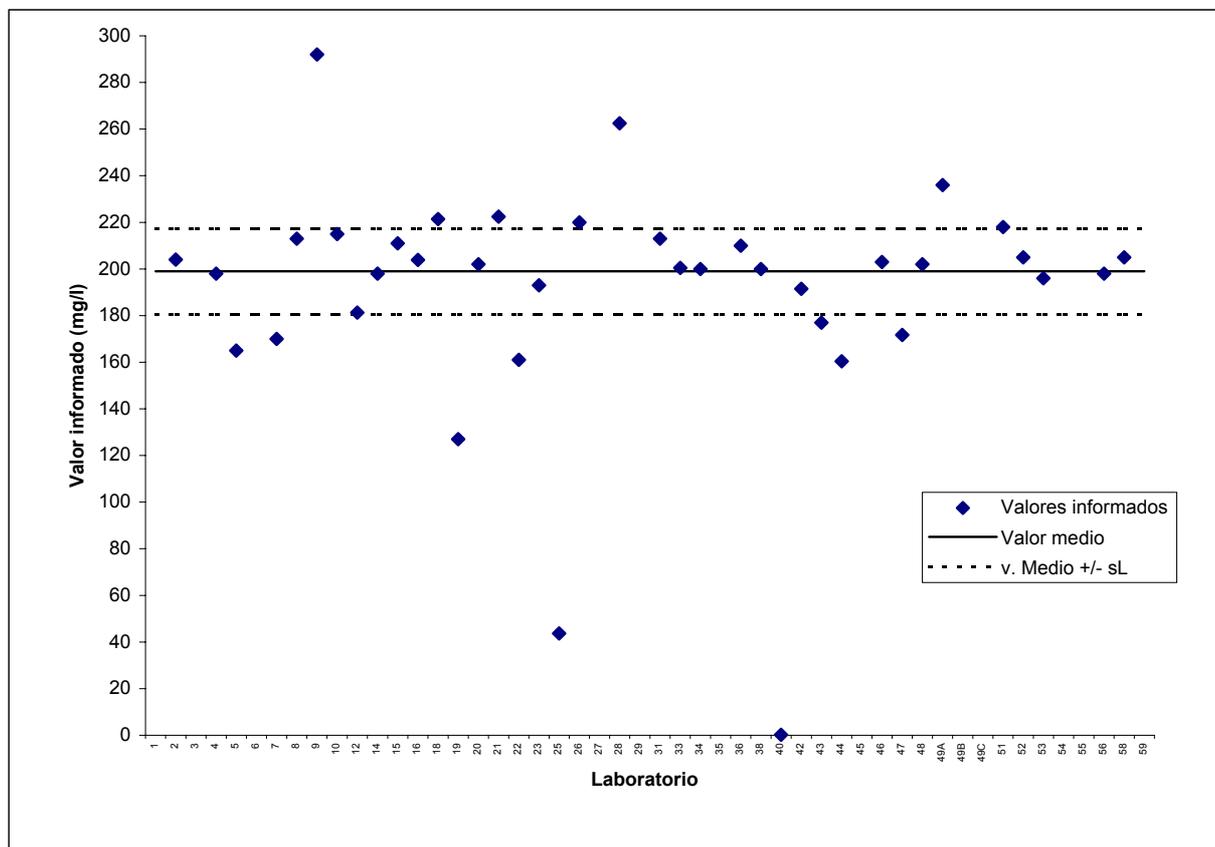
**Gráfico 2**  
**Datos enviados por los participantes - Cloruro**



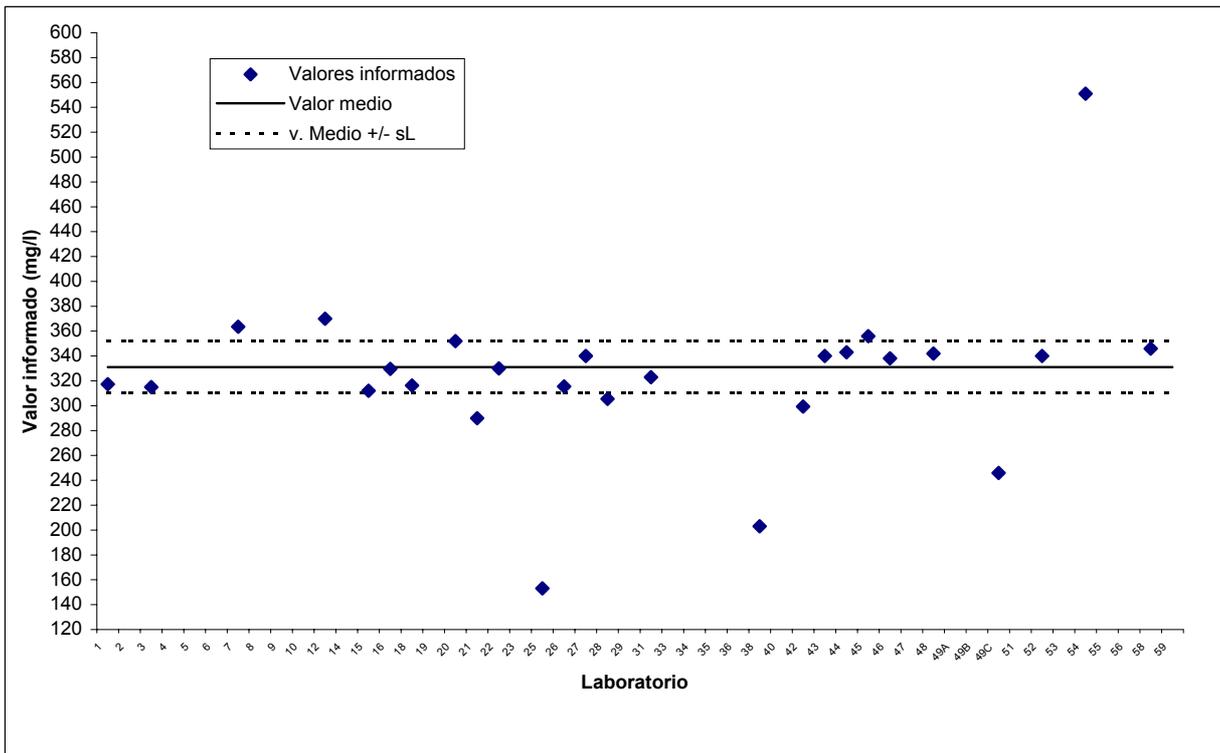
**Gráfico 3**  
**Datos enviados por los participantes - Nitrato**



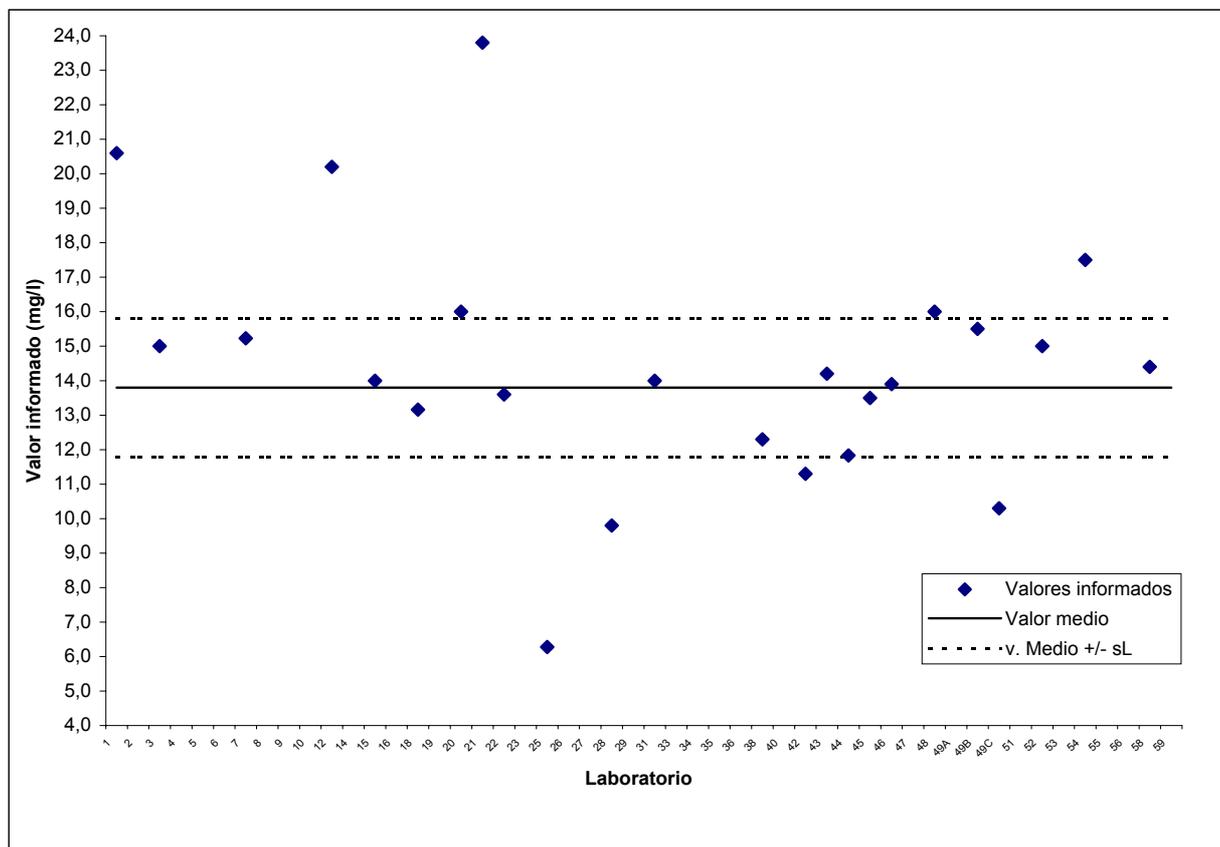
**Gráfico 4**  
**Datos enviados por los participantes - Sulfato**



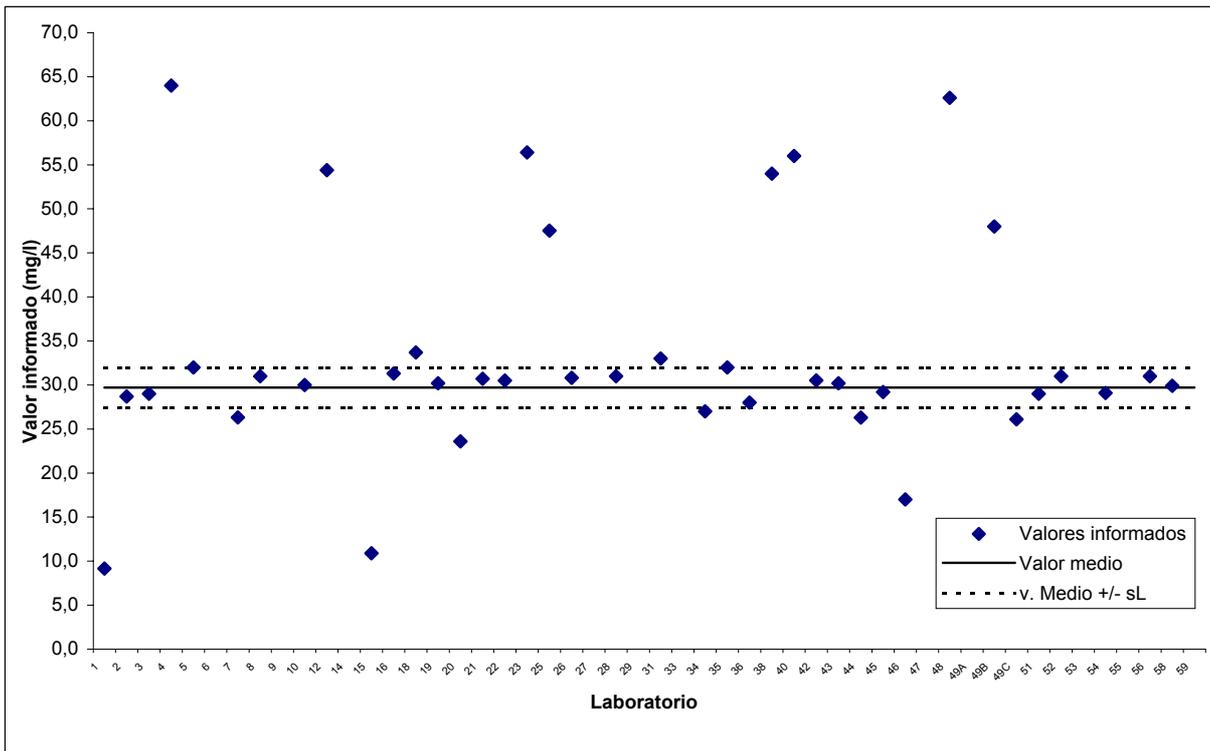
**Gráfico 5**  
**Datos enviados por los participantes - Sodio**



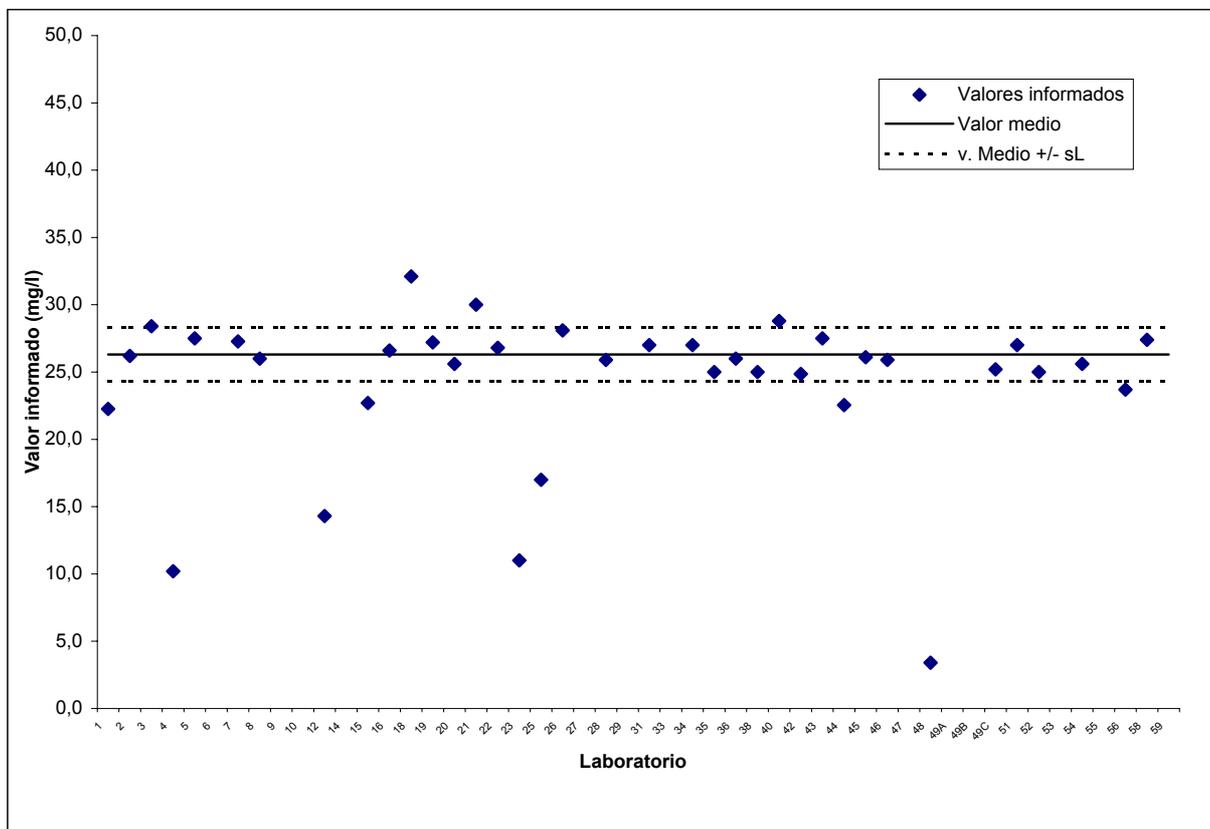
**Gráfico 6**  
**Datos enviados por los participantes - Potasio**



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



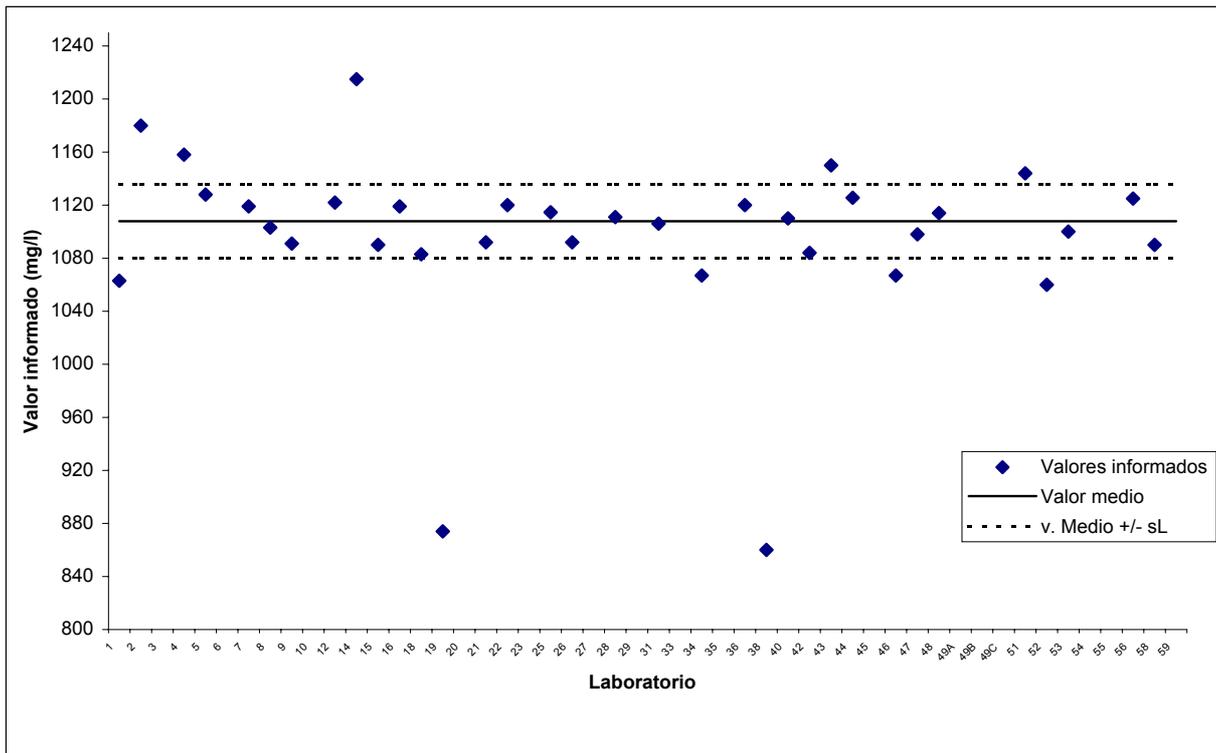
**Gráfico 8**  
**Datos enviados por los participantes - Magnesio**



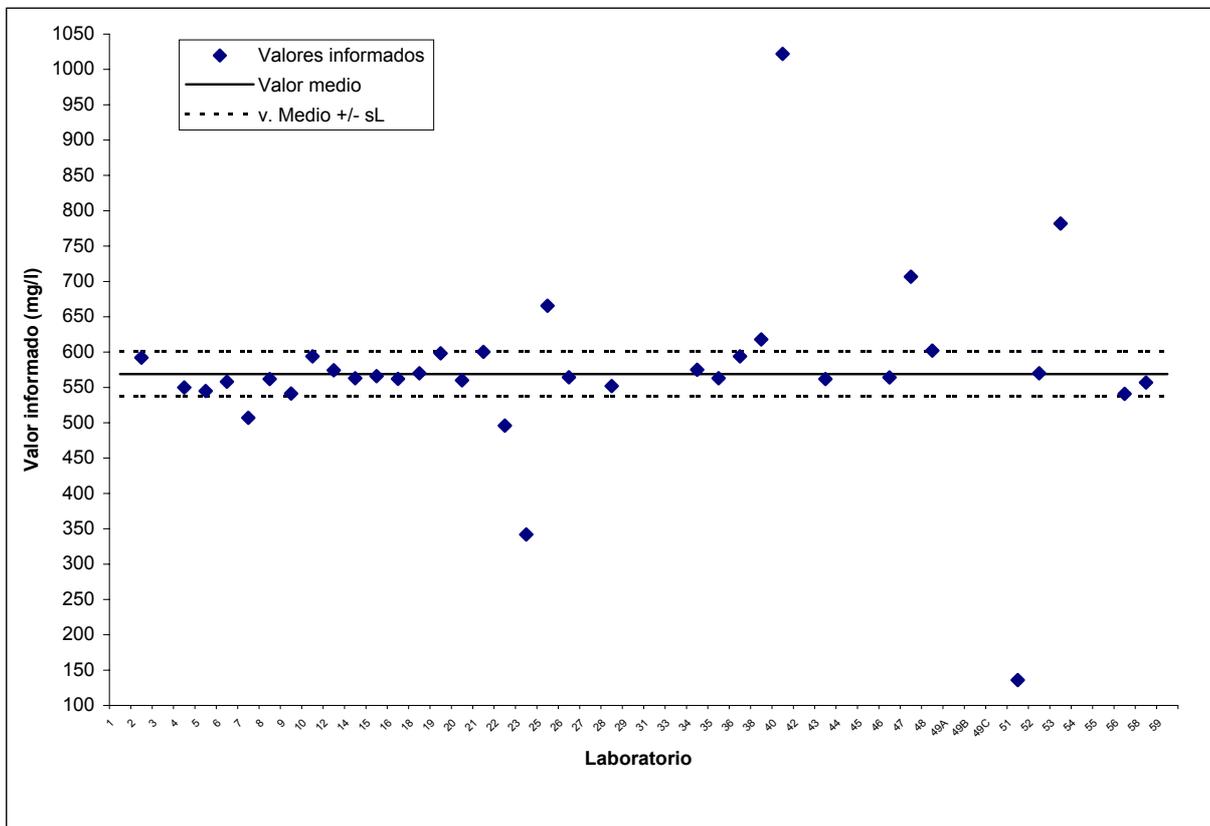
Laboratorio que excede el ámbito del gráfico:

Laboratorio	Valor
49	116

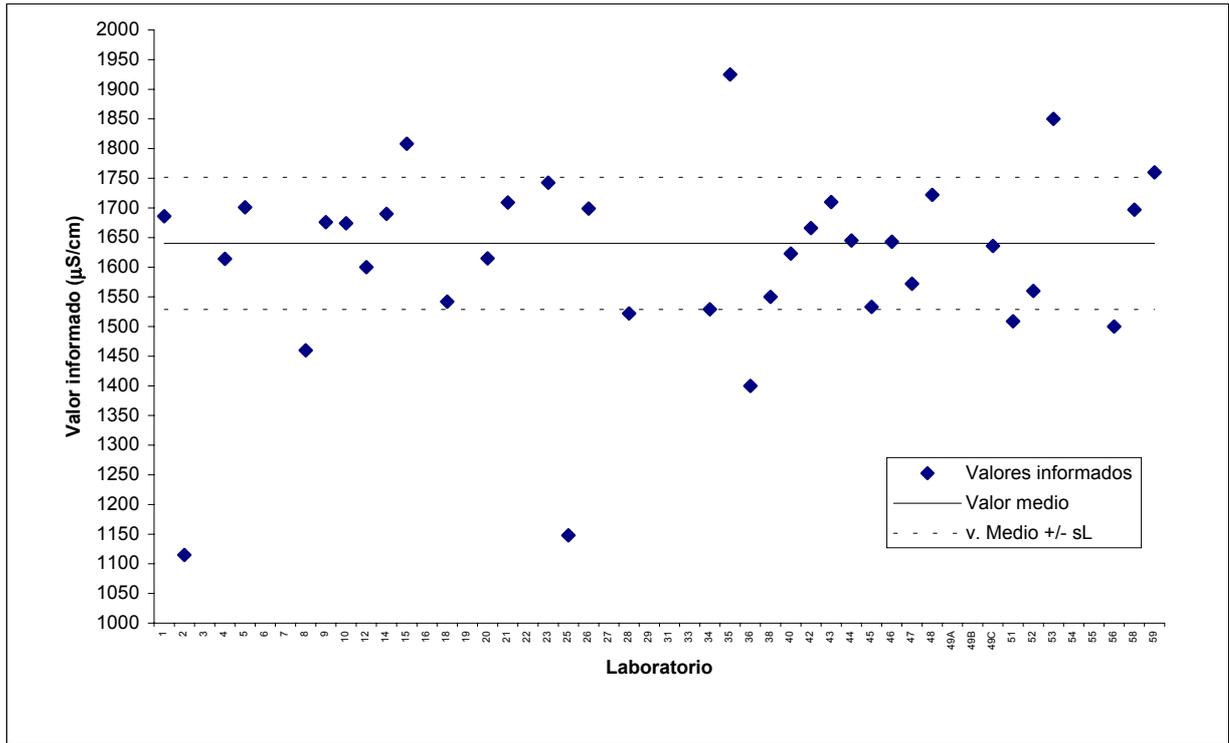
**Gráfico 9**  
**Datos enviados por los participantes - Sólidos totales**



**Gráfico 10**  
**Datos enviados por los participantes - Alcalinidad total**



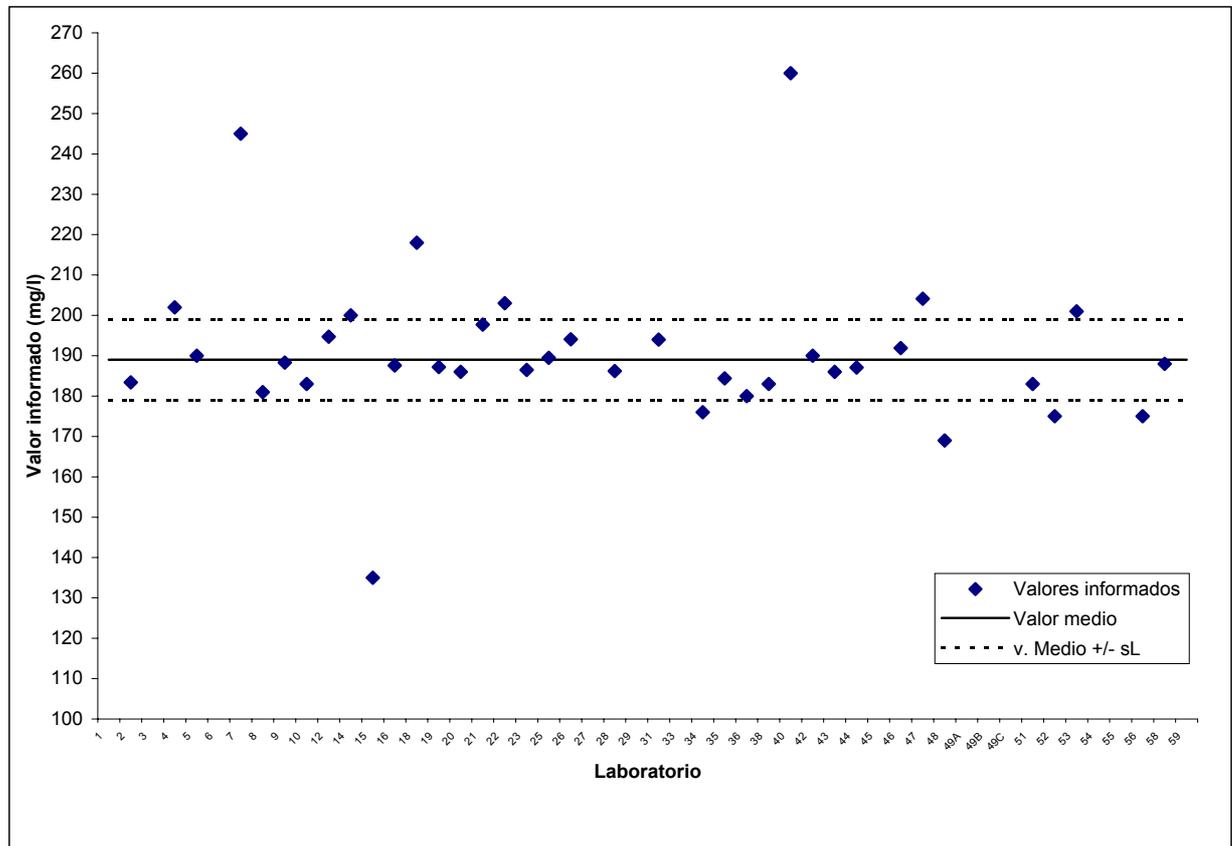
**Gráfico 11**  
**Datos enviados por los participantes - Conductividad**



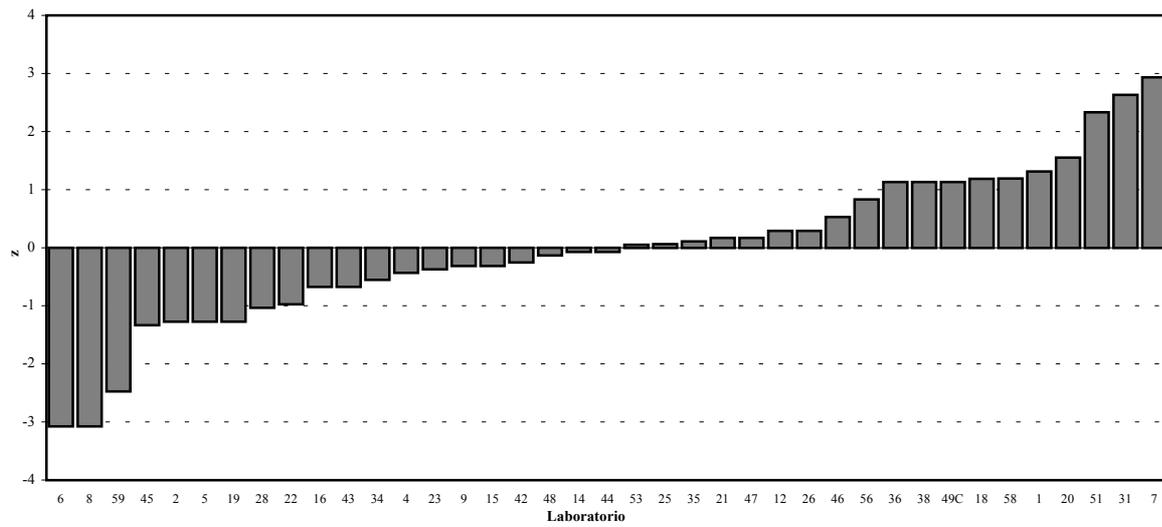
Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

Laboratorio	Valor
19	1,747

**Gráfico 12**  
**Datos enviados por los participantes - Dureza total**



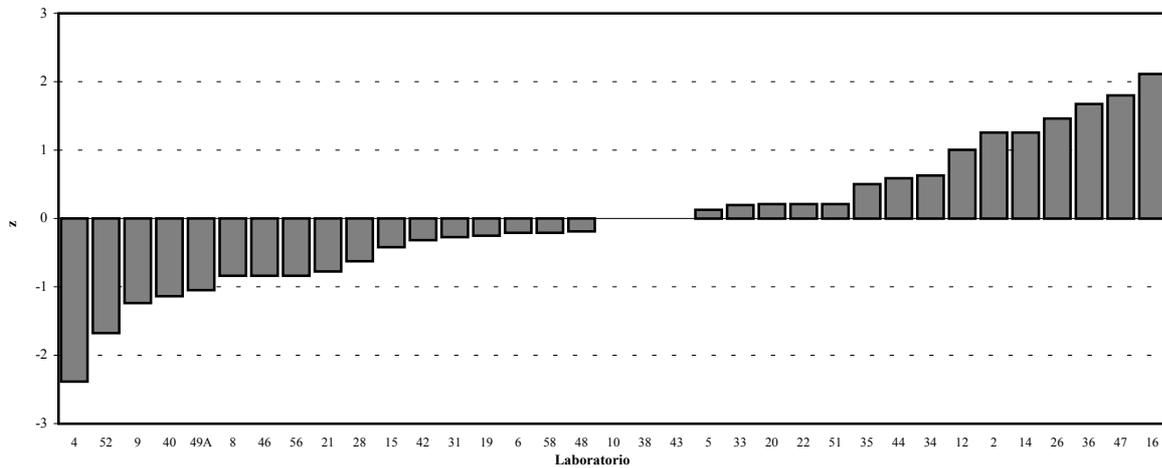
**Gráfico 13**  
**Parámetro z - pH**



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

Laboratorio	z
52	4,6

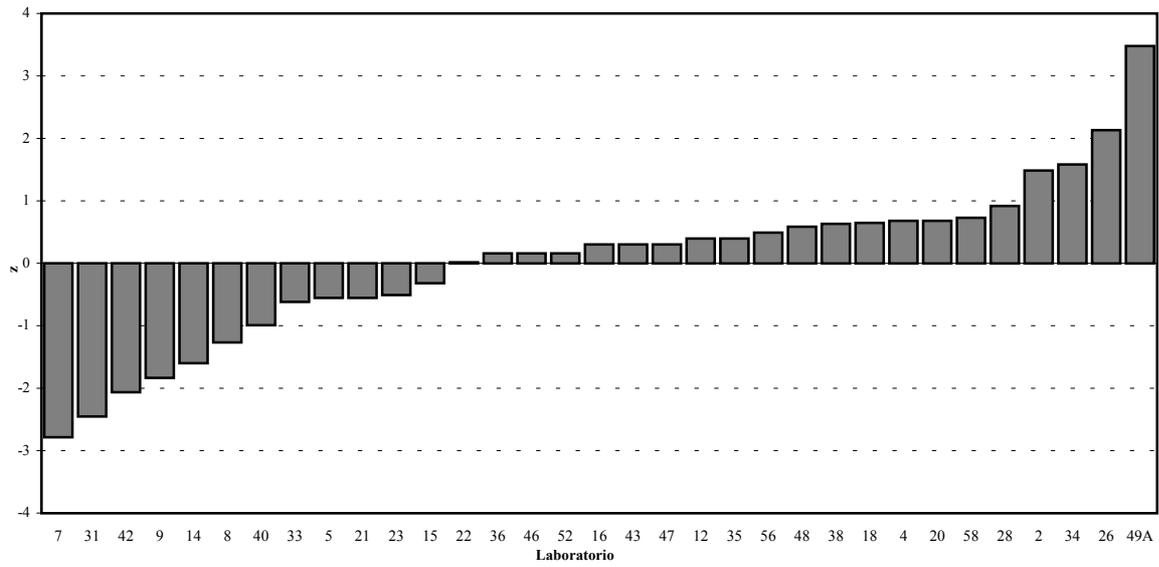
**Gráfico 14**  
**Parámetro z - Cloruro**



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico:

Laboratorio	z	Laboratorio	z
7	-5,6	53	7,7
25	6,4	18	11,3

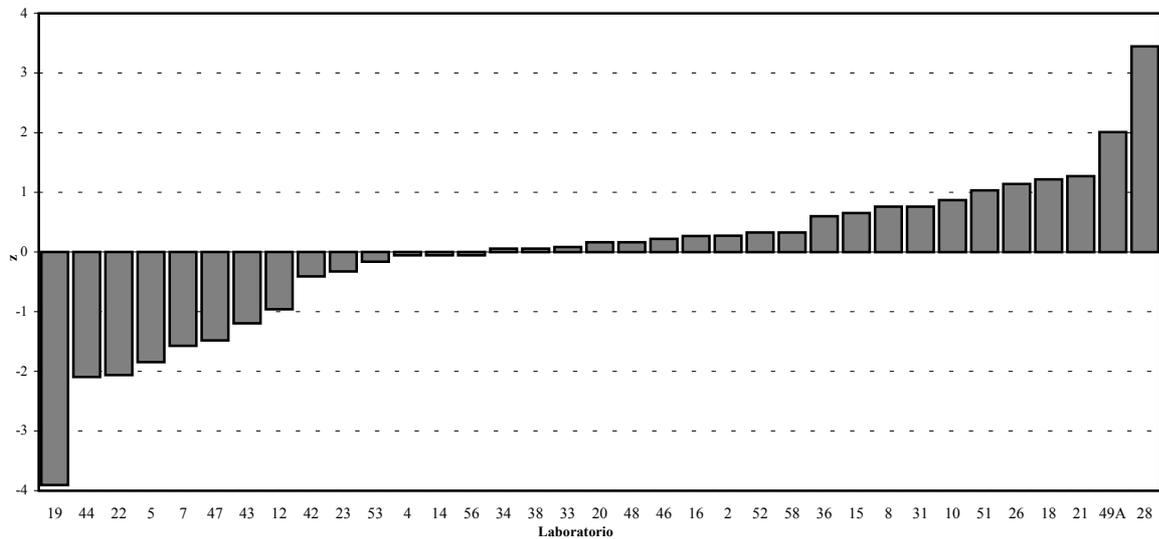
**Gráfico 15**  
**Parámetro z - Nitrato**



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico:

Laboratorio	z
25	-6,5
53	8,7

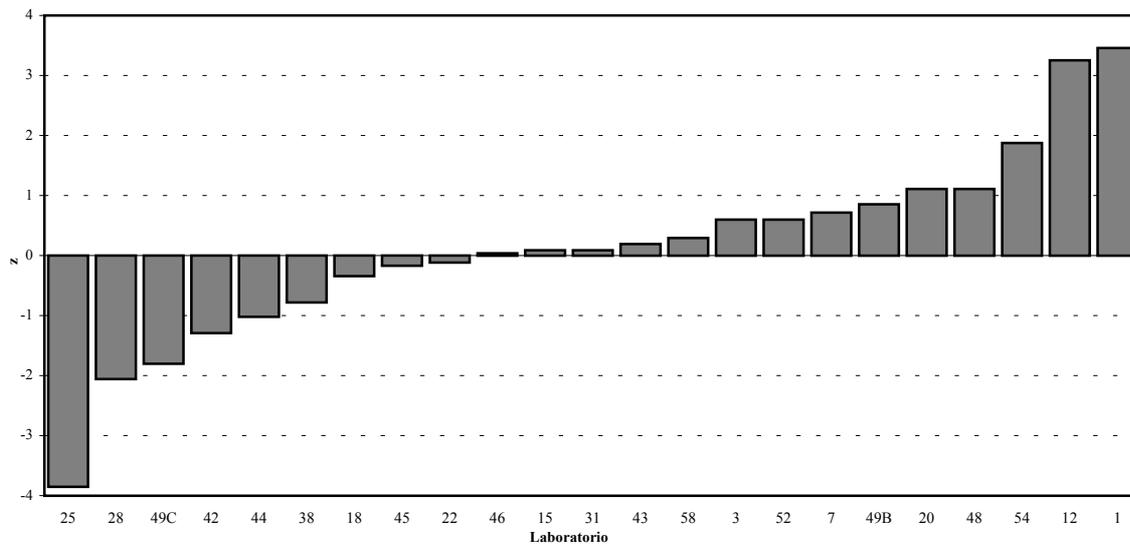
**Gráfico 16**  
**Parámetro z - Sulfato**



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico:

Laboratorio	z
40	-10,8
25	-8,4
9	5

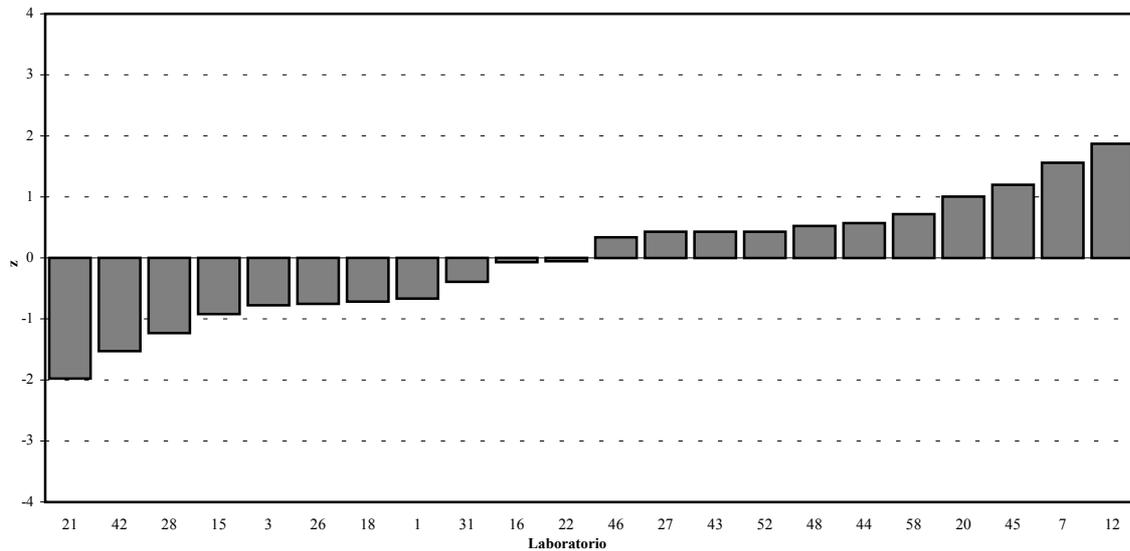
**Gráfico 17**  
**Parámetro z - Potasio**



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

Laboratorio	z
21	5,0

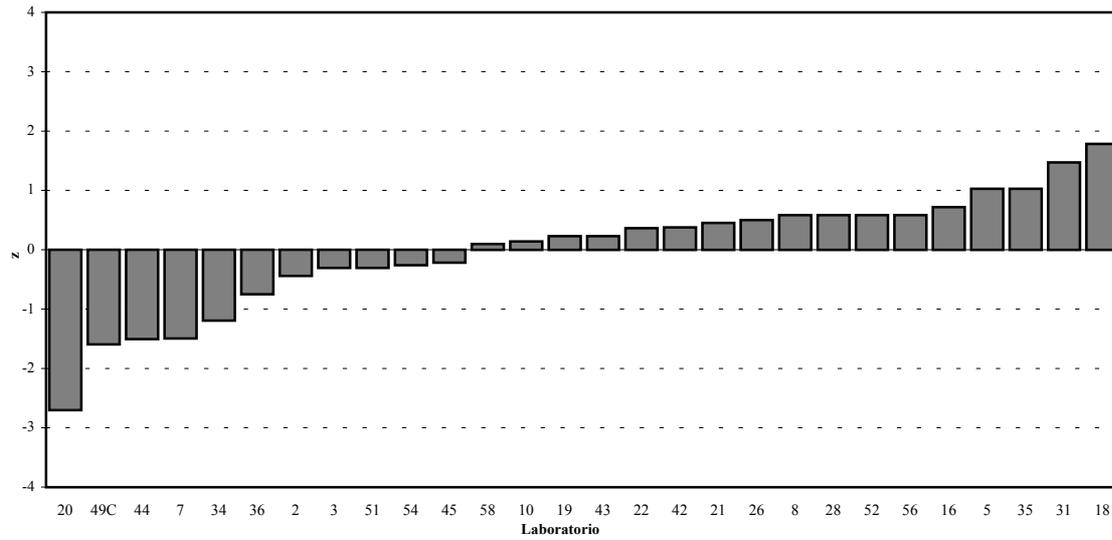
**Gráfico 18**  
**Parámetro z - Sodio**



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico:

Laboratorio	z
25	-8,5
38	-6,2
49C	-4,1
54	10,6

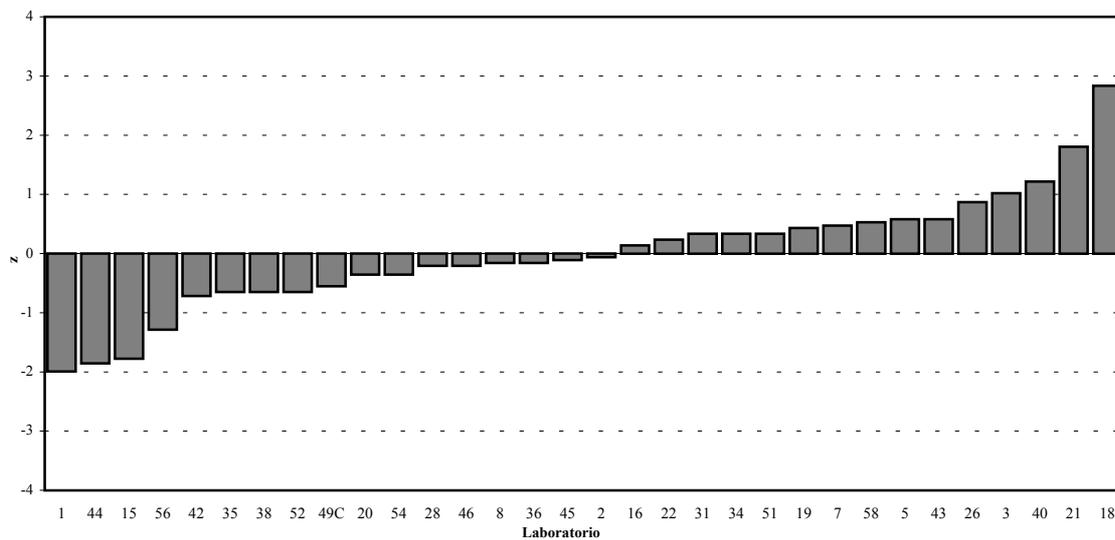
**Gráfico 19**  
**Parámetro z - Calcio**



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico:

Laboratorio	z	Laboratorio	z	Laboratorio	z
1	-9,1	49B	8,1	23	11,9
15	-8,3	38	10,8	48	14,6
46	-5,6	12	11	4	15,2
25	7,9	40	11,7		

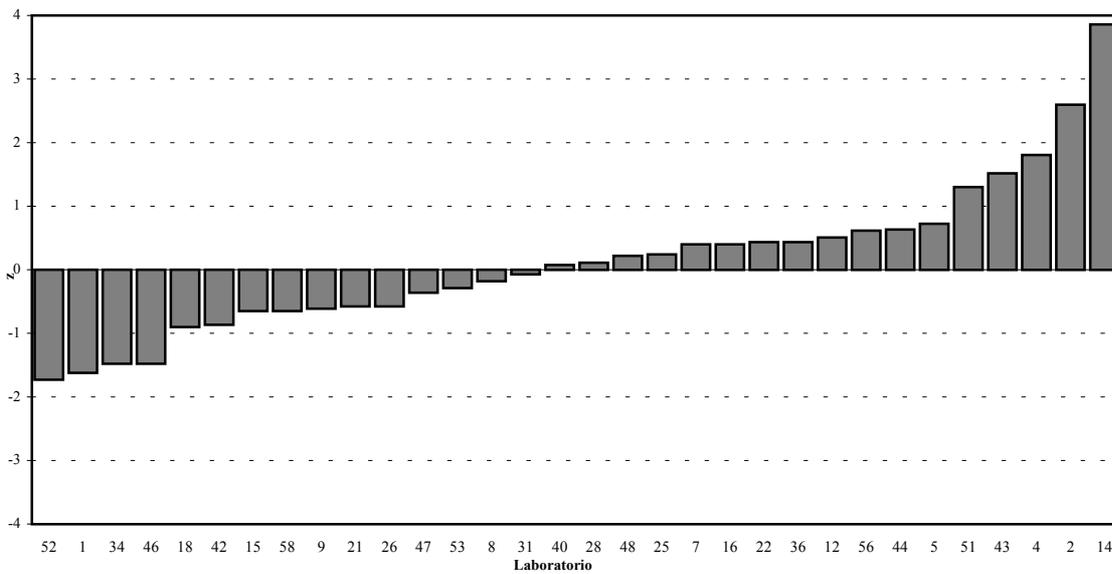
**Gráfico 20**  
**Parámetro z - Magnesio**



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico:

Laboratorio	z	Laboratorio	z
48	-11,2	12	-5,9
4	-7,9	25	-4,6
23	-7,5	49B	44

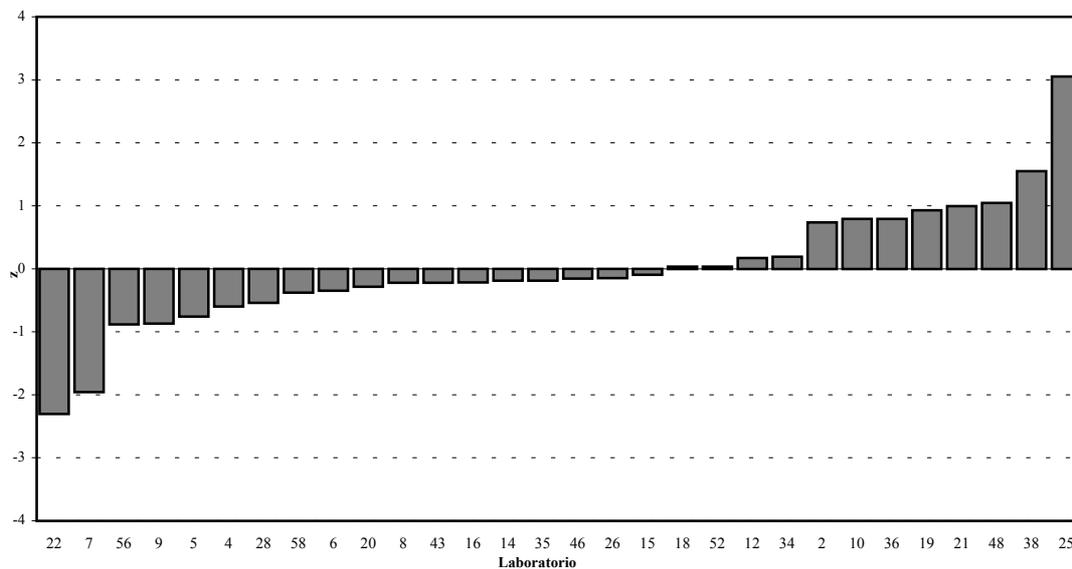
**Gráfico 21**  
**Parámetro z - Sólidos totales**



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico:

Laboratorio	z
38	-8,9
19	-8,4

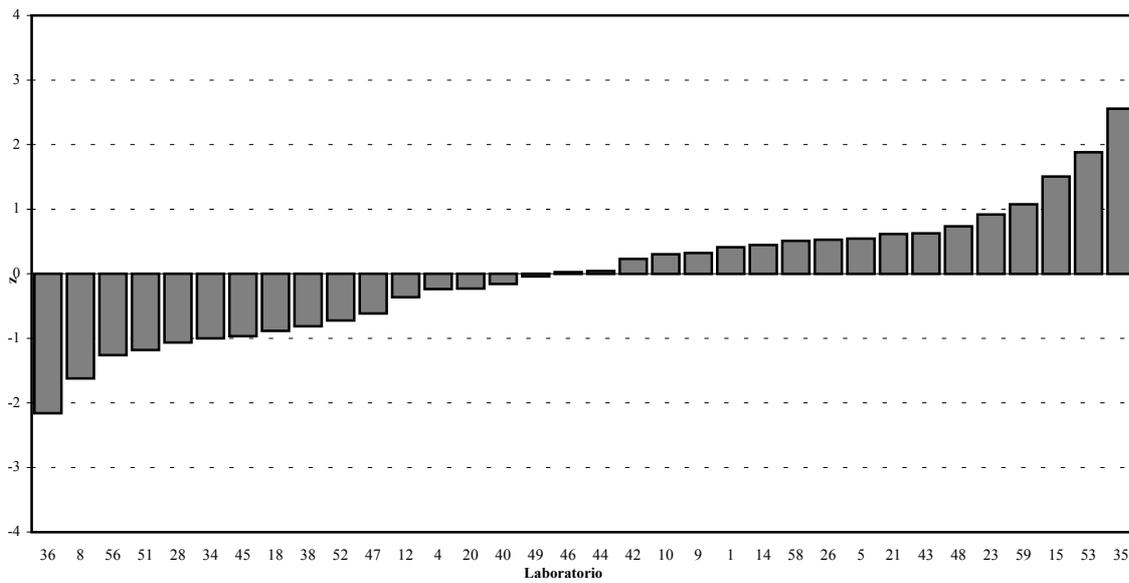
**Gráfico 22**  
**Parámetro z - Alcalinidad total**



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico:

Laboratorio	z	Laboratorio	z
51	-14,0	53	6,7
23	-7,2	40	14,3
47	4,3		

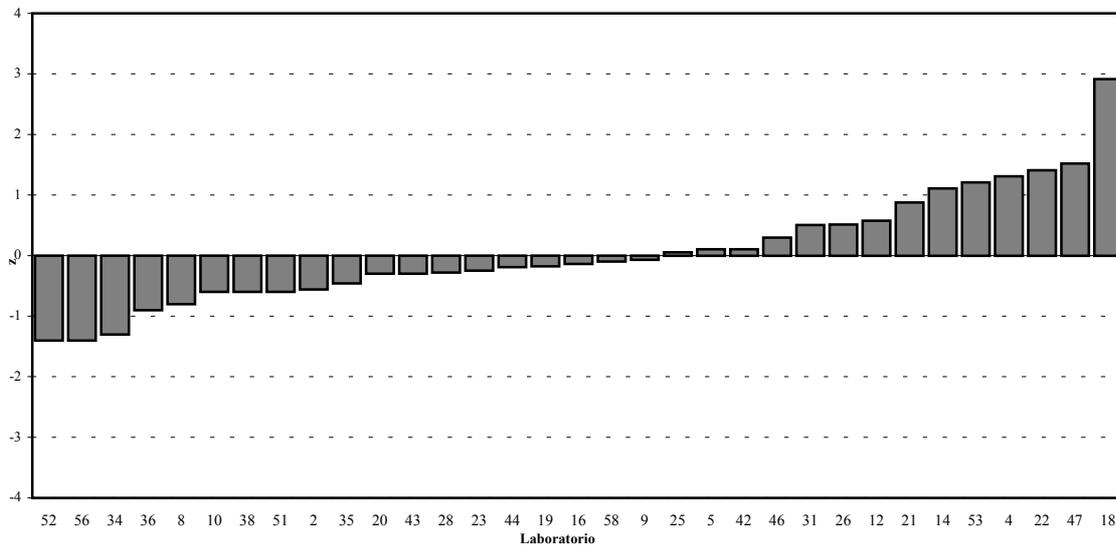
**Gráfico 23**  
**Parámetro z - Conductividad**



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico:

Laboratorio	z
19	14,7
2	-4,7
25	-4,4

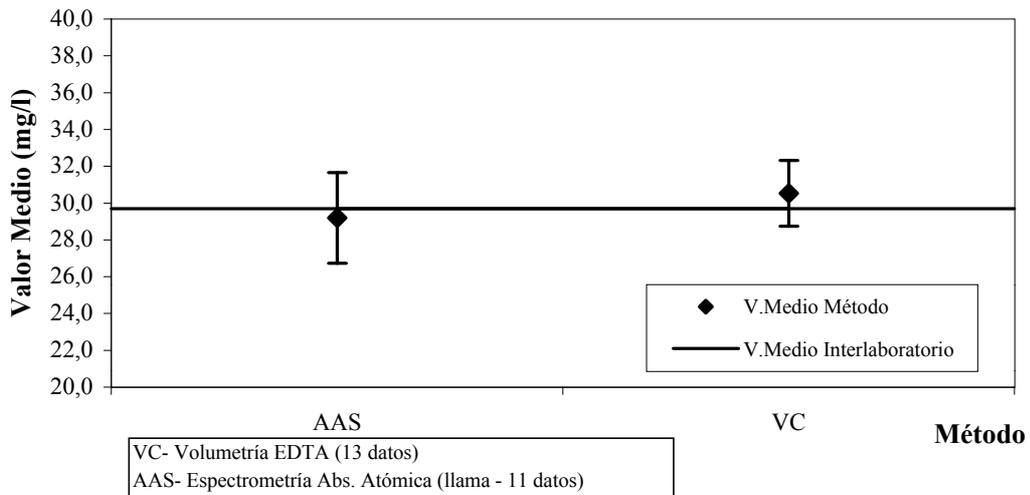
**Gráfico 24**  
**Parámetro z - Dureza total**



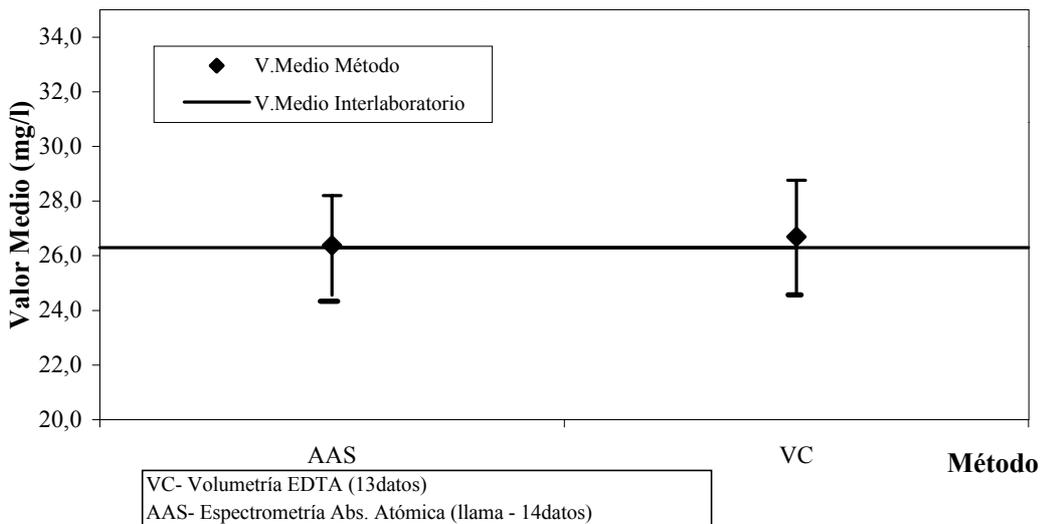
Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico:

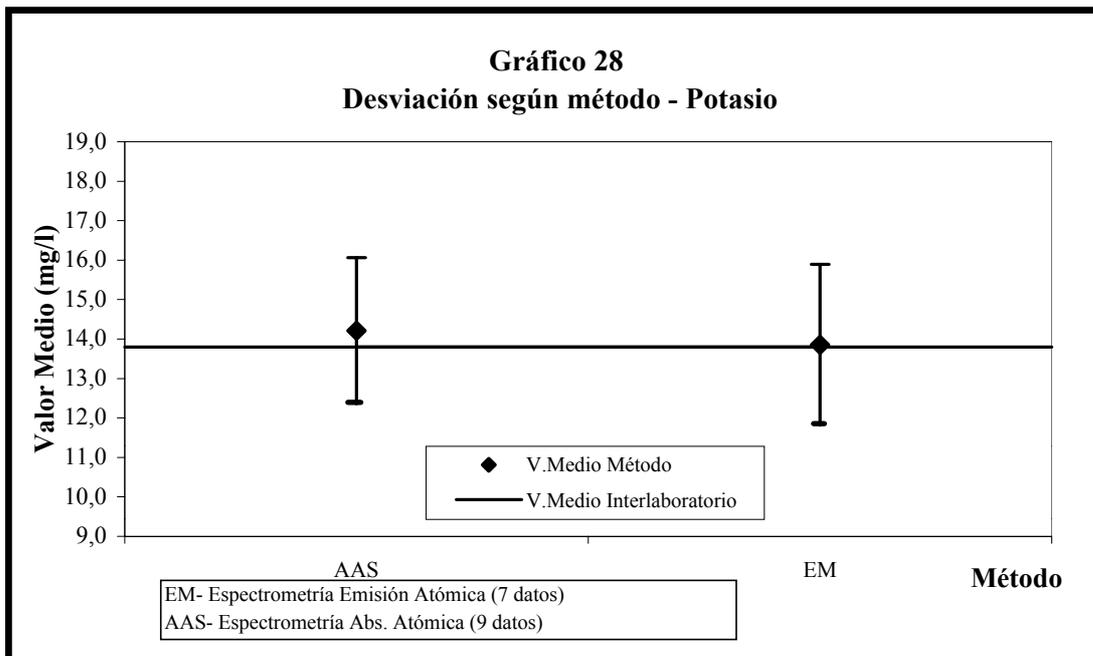
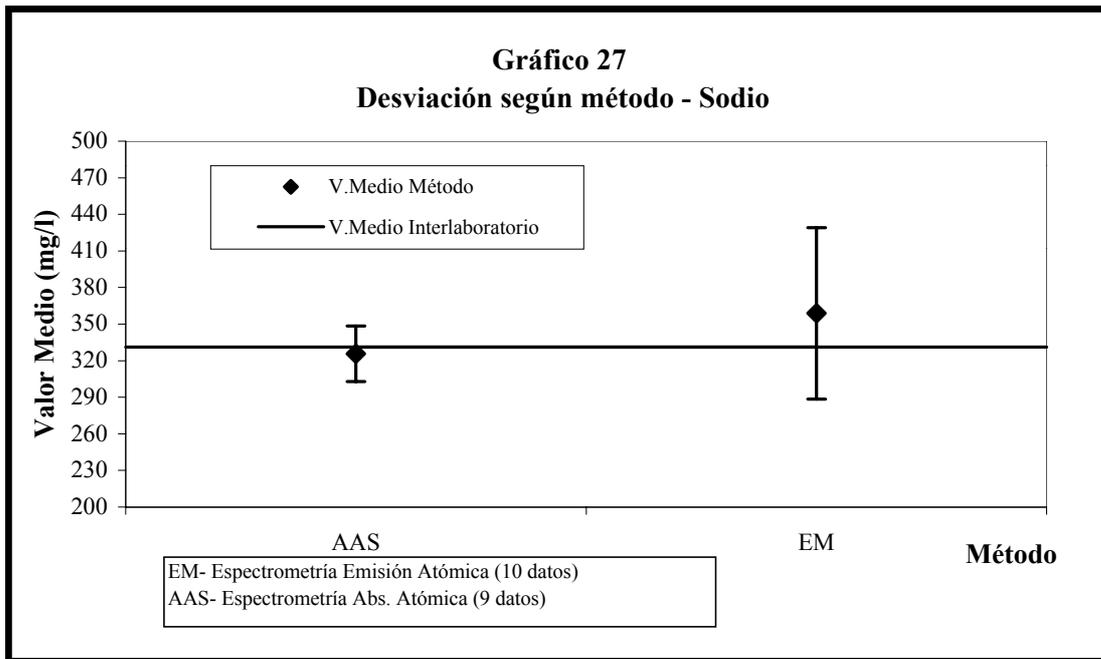
Laboratorio	z
15	-5,4
7	5,6
40	7,1

**Gráfico 25**  
**Desviación según método - Calcio**



**Gráfico 26**  
**Desviación según método - Magnesio**





## 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.

## 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%).

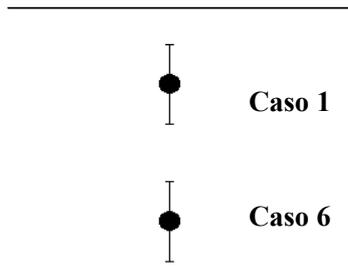
- e) Si el resultado del análisis coincide exactamente con el límite de especificación, no es posible hacer una declaración de cumplimiento o no cumplimiento para ese nivel de confianza. Se debe informar el resultado de la medición y su incertidumbre expandida junto con una afirmación que indique que 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%.*

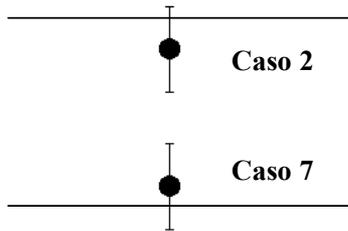
Si la legislación requiere de todas maneras que se realice una decisión de aprobación o rechazo sin tener en cuenta el nivel de confianza, la declaración dependerá de cómo este definido límite de especificación:

- 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.

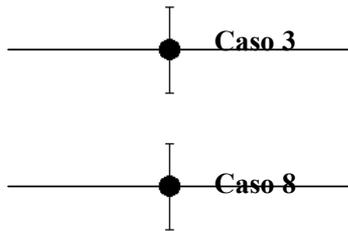
## APENDICE A



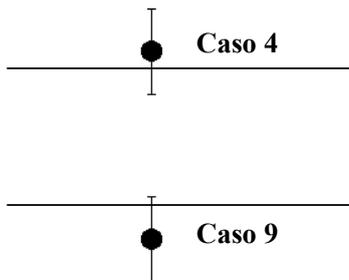
**Caso 1 y 6:** El producto cumple con la especificación.



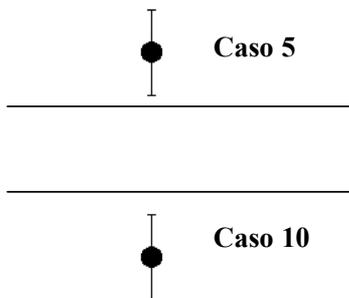
**Caso 2 y 7:** No es posible establecer si cumple o no. Sin embargo si es aceptable un nivel de confianza menor que el 95% se puede decir que el producto cumple con la especificación.



**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. 20<sup>th</sup> ed.