

Instituto Nacional de Tecnología Industrial

Parque Tecnológico Miguelete

Avenida Gral. Paz 5445

Casilla de Correo 157

B1650WAB San Martín, Buenos Aires

Teléfono (54-11) 4724-6200 / 6300 / 6400

Interno: 6323

www.inti.gov.ar

interlab@inti.gov.ar



ENSAYO INTERLABORATORIO

“AGUAS 2004”

Informe de resultados

Índice

Lista de participantes	3
1. Introducción	5
2. Muestras enviadas	6
3. Resultados enviados por los participantes	7
4. Evaluación del desempeño de los laboratorios	15
5. Tratamiento estadístico de los resultados	16
6. Comparación de los resultados obtenidos según el método utilizado	25
7. Comentarios	25
8. Referencias bibliográficas	27
Anexo I	28
Anexo II	39
Anexo III	40

Lista de participantes

AGUAS ARGENTINAS S.A.

Laboratorio Central
Av. Figueroa Alcorta 6081
(1426) Ciudad de Buenos Aires

AGUAS PROVINCIALES DE SANTA FE S.A.

Laboratorio Regional Rosario
Juan José Paso N° 499
(2000) Rosario, Prov. de Santa Fe

AGUAS PROVINCIALES DE SANTA FE

Ituzaingó 1501
(3000) Santa Fe, Prov. de Santa Fe

AGUAS & PROCESOS S.A.

Mitre 673
(2322) Sunchales, Prov. de Santa Fe

CIATI A.C.

Av. Mitre y 20 de Junio
(8336) Villa Regina, Prov. de Río Negro

CENTRALES DE LA COSTA ATLÁNTICA S.A.

Laboratorio NECO
Central Eléctrica Necochea
(7630) Puerto Quequén, Prov. de Buenos Aires

CENTRO DE ANÁLISIS CLÍNICOS Y ESPECIALIZADOS

Monteagudo 368
(T4000ICH) San Miguel de Tucumán, Prov. de Tucumán

CENTRO DE INGENIERIA SANITARIA U.N.R.

Riobamba 245 bis
(2000) Rosario, Prov. de Santa Fe

CORPLAB ARGENTINA S.A.

Hernán Cortés 104
(1870) Avellaneda, Prov. de Buenos Aires

CORPORACIÓN LABORATORIOS AMBIENTALES DEL PERÚ S.A.C.

Av. Paseo de la Republica 6237/39
Miraflores, Lima 18, Perú

CROMAQUIM S.R.L.

Republica Argentina 2815
(1822) Valentín Alsina, Prov. de Buenos Aires

C&D

Calle 65 N° 1312
(1907) La Plata, Prov. de Buenos Aires

ENTE PROVINCIAL DEL AGUA Y DE SANEAMIENTO (EPAS)

San Juan 825
(5500) Mendoza, Prov. de Mendoza

EPSILON S.R.L.

Ruta N°3, Km 1838
(9005) C.Rivadavia, Prov. de Chubut

ESSAL S.A.

Pte. Ibañez N° 700,
Puerto Montt, Chile

FOOD CONTROL S.A.

Santiago del Estero 1154
(1136) Ciudad de Buenos Aires

FUNESIL

Laboratorio de Control de la Calidad
Rawson 1899
Villa María, Prov. de Córdoba

GRUPO INDUSER S.R.L.

Caseros 1613
(1832) Lomas de Zamora, Prov. de Buenos Aires

INA – LECA

Autopista Ezeiza - Cañuelas Acc. J. Newbery
Km. 1.620
(1802) Ezeiza, Prov. de Buenos Aires

INTI - Concepción del Uruguay

Laboratorio de Espectrofotometría
Ruta Nac. 14 Km. 124
(3260) C. del Uruguay, Prov. de Entre Ríos

INTI FRUTAS Y HORTALIZAS

Servicios y envases y embalajes
Araoz 1511 y Acceso Sur
Lujan de Cuyo, Prov. de Mendoza

INTI- QUÍMICA

Lab. Tecnología de Aguas
Av. Gral. Paz 5445
(1650) San Martín, Prov. de Buenos Aires

LACAyA

Edificio Laboratorios científicos
Universidad de Panamá, lab. 207
Panamá, Panamá

LABORATORIO EMISIÓN Y CONTROL

Maipú 4169
(1702) Ciudadela, Prov. de Buenos Aires

LABORATORIO LYCA S.A.

Niza 1769
(C14116BOA) Ciudad de Buenos Aires

MASTERQUIM S.H.

San Martín 3150
(3016) Santo Tomé, Prov. de Santa Fe

MINERA ALUMBRERA LTD.

Lab. de Planta de Filtros
Ruta 302 Km16.5
(4000) Cruz del Norte, Prov. de Tucumán

MUNICIPALIDAD DE C. RIVADAVIA

Laboratorio de Aguas y Efluentes
Moreno 815
(V9000DAG) C. Rivadavia, Prov. de Chubut

**OBRAS SANITARIAS DE MAR DEL PLATA S.A.
BATAN**

Brandsen 6650
(7600) Mar del Plata, Prov. de Buenos Aires

PROANALISIS S.A.

A.J. Carranza 1947
(1414) Ciudad de Buenos Aires

REPSOL YPF

Complejo Industrial Luján de Cuyo
Brandsen s/n
(5507) Luján de Cuyo, Prov. de Mendoza

REPSOL YPF

REFINERÍA DE PUERTOLLANO
Ctra. De Calzada s/n
3500 Puertollano (Ciudad Real), España

REPSOL YPF S.A.

Refinería de La Coruña.
Bens s/n
15004 La Coruña, España

SECEGRIN - CERIDE

Güemes 3450
(3000) Santa Fe, Prov. de Santa Fe

1. INTRODUCCIÓN

El objetivo fundamental de este estudio es el de ofrecer a los laboratorios interesados la posibilidad de controlar los resultados de ensayos 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 evaluar los desvíos, desarrollar nuevos métodos y realizar la comparación de los mismos.

Desde el primer ensayo de este tipo llevado a cabo en el año 1994, se ha incrementado el número de parámetros a determinar, el número de participantes y el grado de acuerdo alcanzado.

En el presente ensayo (ronda N° 6) hay un ingreso de nuevos participantes, les damos la bienvenida y esperamos que nos acompañen en los próximos ejercicios. Para los laboratorios que han realizado varias rondas de la intercomparación agradecemos que nos ayuden a la continuidad de la actividad.

La evaluación de los ensayos interlaboratorio confirma que la participación continua en los mismos trae aparejada una mejora en la calidad de las mediciones.

La organización y evaluación de este estudio fueron realizadas por INTI-Química con el soporte técnico administrativo de INTI-Interlaboratorios y el aporte de conocimientos y experiencias de los profesionales que constituyen el grupo de trabajo del Programa para la Calidad de las Mediciones Químicas y que formaron parte de la organización de los ensayos interlaboratorios previos.

2. MUESTRAS ENVIADAS

2.1 Preparación de las muestras

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

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

La solución de aniones se preparó pesando en balanza analítica cantidades adecuadas de:

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

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

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

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

Se agregó la cantidad de agua necesaria por pesada.

La solución de cationes se preparó pesando en balanza analítica cantidades adecuadas de:

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

Sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) p. a. marca Mallinckrodt, art. 50586, lote 3068.

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

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

En el caso del cinc se tomó, utilizando material volumétrico calibrado, un volumen adecuado de la solución preparada de nitrato de cinc en ácido nítrico 0,5 mol/l - 1000 mg/l, marca Merck, art. 1.19806.0500, lote OC 306699, conc. (1001 ± 2) mg/l.

Se agregó la cantidad de agua necesaria para la dilución final por pesada.

Se acidificó la solución con ácido clorhídrico fumante 37 % marca Merck, art. 1.00317.2500, lote 290382117112.

Las muestras enviadas a los participantes se envasaron en frascos de polietileno de 500 cm^3 sin uso, lavados convenientemente y mantenidos en agua desmineralizada por una semana.

El fraccionamiento se realizó manualmente en campana de flujo laminar y los envases se enjuagaron con la solución muestra.

Las pesadas se realizaron en INTI-Química y en INTI-Física, Laboratorio de Masas. Se determinó la masa por comparación con pesas patrones con trazabilidad a los patrones nacionales.

2.2 Valores Nominales

Solución Aniones

Cloruro	65,49 ± 0,10 mg/l
Fluoruro	1,01 ± 0,09 mg/l
Nitrato	33,93 ± 0,12 mg/l
Sulfato	60,62 ± 0,21 mg/l

Solución Cationes

Calcio	44,63 ± 0,15 mg/l
Cinc	0,328 ± 0,001mg/l
Hierro	0,45 ± 0,05 mg/l
Magnesio	28,99 ± 0,23 mg/l
Potasio	23,11 ± 0,10 mg/l

La incertidumbre en el valor de cada concentración fue calculada teniendo en cuenta todos los pasos involucrados en la preparación de las soluciones, siguiendo las recomendaciones indicadas en la guía EURACHEM (Ref. 6).

3. RESULTADOS ENVIADOS POR LOS PARTICIPANTES

3.1. Métodos de análisis

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

3.1.1. Análisis de aniones

3.1.1.1. Determinación de cloruro

1) Argentometría (indicador cromato de potasio). Laboratorios: 2, 3, 4, 6,7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 16, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26,27, 33 y 34.

2) Volumetría con nitrato mercurico. Laboratorio: 1.

3) Cromatografía iónica (detector conductimétrico). Laboratorios: 15, 28 y 29

4) Cromatografía líquida (detector UV indirecto). Laboratorio: 31

5) Titulación potenciométrica: 14 y 17.

3.1.1.2. Determinación de nitrato

6) Espectrofotometría directa (UV, 220 nm): Laboratorios: 2, 4, 5, 6, 9, 10, 12, 16, 18, 19, 20 y 25.

7) Espectrofotometría (reducción con cadmio) Laboratorios: 14, 17, 21 y 24.

8) Espectrofotometría (otras): Laboratorios: 1, 3, 7, 11, 26 y 27.

9) Electrodo selectivo nitrato: Laboratorios: 13, 22 y 33.

10) Espectrofotometría (ácido fenol disulfónico). Laboratorios: 8 y 23.

11) Cromatografía iónica (detector conductimétrico). Laboratorios: 15, 28 y 29.

12) Cromatografía líquida (detector UV indirecto). Laboratorio: 31.

3.1.1.3. Determinación de sulfato

13) Turbidimetría (turbidímetro – espectrofotómetro). Laboratorios: 1, 2, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 16, 17, 18, 19, 20, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 33 y 34.

14) Gravimetría. Laboratorios: 13, 21, 30 y 32.

15) Cromatografía iónica (detector conductimétrico). Laboratorios: 15, 28 y 29.

16) Cromatografía iónica (detector UV indirecto). Laboratorio: 31.

17) Otros: Laboratorio: 3.

3.1.1.4. Determinación de fluoruro

18) Espectrofotometría (decoloración laca de circonio). Laboratorios: 4, 5, 6, 8, 11, 12, 16, 19, 23, 24, 26 y 29.

19) Electrodo selectivo fluoruro. Laboratorios: 2, 13, 14, 20, 21, 22 y 30.

20) Cromatografía iónica. Laboratorio: 15.

21) Espectrofotometría (kit de ensayos comerciales). Laboratorios: 32 y 33.

3.1.2. Análisis de cationes

3.1.2.1 Determinación de calcio

22) Volumetría (EDTA). Laboratorios: 1, 2, 3, 5, 6, 8, 11, 13, 16, 18, 20, 22, 23, 24, 25, 27, 29 y 34.

23) Espectrometría de absorción atómica. Laboratorios: 4, 9, 10, 12, 14, 17, 19, 21, 26, 30, 31, 32 y 33.

24) Espectrometría de emisión (plasma). Laboratorio: 15.

3.1.2.2. Determinación de magnesio

25) Volumetría (EDTA). Laboratorios: 2, 3, 5, 6, 8, 11, 13, 16, 18, 20, 22, 23, 24, 25, 27, 29 y 34.

26) Espectrometría de absorción atómica. Laboratorios: 4, 9, 10, 12, 14, 17, 19, 21, 26, 30, 31, 32 y 33.

27) Espectrometría de emisión (plasma). Laboratorio: 15.

3.1.2.3. Determinación de potasio

28) Espectrometría de emisión (llama). Laboratorios: 4, 6, 8, 16, 18, 19, 22, 23, 25 y 34.

29) Espectrometría de absorción atómica. Laboratorios: 10, 12, 13, 14, 17, 20, 21, 28, 31, 32 y 33.

30) Espectrometría de emisión (plasma). Laboratorio: 15.

3.1.2.4. Determinación de hierro

31) Espectrofotometría (o-fenantrolina). Laboratorios: 1, 2, 8, 16, 22, 24 y 34.

32) Espectrofotometría (tiocianato). Laboratorios: 5, 29.

33) Espectrometría de absorción atómica (llama): 4, 6, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 17, 18, 19, 20, 21, 23, 26, 28, 30, 31, 32 y 33.

34) Espectrometría de emisión (plasma). Laboratorio: 15.

3.1.2.5. Determinación de cinc

35) Espectrometría de absorción atómica (llama). Laboratorios: 4, 6, 9, 10, 12, 13, 14, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 23, 26, 28, 30, 31, 32, 33 y 34.

36) Espectrometría de emisión (plasma). Laboratorio: 15.

37) Espectrofotometría (zincón). Laboratorios: 1 y 24.

3.2 Datos enviados

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

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

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

Se indica además, en los gráficos, el valor medio interlaboratorio obtenido aplicando el procedimiento estadístico cuya descripción se realiza en el punto 5 del presente informe.

TABLA 1
Datos enviados por los participantes - Cationes

Lab.	Muestra	Calcio (mg/l)			Cinc (mg/l)			Hierro (mg/l)			Magnesio (mg/l)			Potasio (mg/l)		
N°	N°	Valor 1	Valor2	Valor3	Valor 1	Valor2	Valor3	Valor 1	Valor2	Valor3	Valor 1	Valor2	Valor3	Valor 1	Valor2	Valor3
1	C48	46,4	46,0	45,9	0,18	0,20	0,19	0,45	0,50	0,45	-	-	-	-	-	-
2	C01	46	46	46	-	-	-	0,47	0,47	0,47	29	29	29	-	-	-
3	C44	42,6	42,6	43,3	-	-	-	-	-	-	30,2	30,2	29,7	-	-	-
4	C17	43,5	43,4	43,0	0,34	0,34	0,35	0,47	0,45	0,45	29,2	28,8	29,2	22,8	23,0	23,1
5	C23	42,4	43,2	43,2	-	-	-	0,4	0,4	0,4	32,7	-	#	-	-	-
6	C05	45,7	43,3	45,7	0,36	0,36	0,35	0,64	0,64	0,64	28,2	28,6	28,7	29,1	28,8	28,8
7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	C45	47	48	49	-	-	-	0,47	0,47	0,49	28	29	30	22	23	24
9	C20	39,5	39,5	39,5	0,2040	0,2030	0,2045	0,4162	0,4280	0,4042	33,9	33,9	33,9	-	-	-
10	C14	43,41	43,25	43,33	0,356	0,353	0,356	0,449	0,451	0,456	29,17	29,34	28,92	22,21	21,90	22,05
11	C22	42,90	43,06	42,74	-	-	-	0,48	0,49	0,45	29,78	29,97	29,88	-	-	-
12	C21	45,7	45,1	46,0	0,295	0,291	0,297	0,46	0,44	0,43	21,8	22,0	21,7	22,2	21,5	22,0
13	C32	45,5	46,0	-	0,20	0,19	0,20	0,44	0,42	0,43	33,2	32,7	-	18,9	18,8	18,9
14	C34	45	45	45	0,79	0,80	0,80	0,65	0,65	-	28,6	28,6	28,3	19	20	20
15	C10	44	45	44	0,29	0,30	0,31	0,43	0,42	0,43	28,7	28,7	28,5	21	22	22
16	C28	47,4	47,4	48,1	0,35	0,37	0,34	0,455	0,440	0,442	29,0	29,5	28,2	20,0	20,2	20,6
17	C03	45	45	47	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	26	28	29	22	24	25
18	C08	45,9	46,3	46,3	0,344	0,334	0,339	0,432	0,444	0,449	28,9	28,7	28,7	23	23	23
19	C33	44,7	44,8	44,9	0,331	0,332	0,329	0,476	0,491	0,522	27,8	28,4	28,4	27,9	28,2	28,2
20	C18	53	53	49	0,32	0,32	0,33	0,50	0,50	0,51	26	26	24	22	23	23

5# Nota del participante: "una sola determinación ya que se obtuvo el valor por cálculo. Dureza por duplicado".

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

Lab.	Muestra	Calcio (mg/l)			Cinc (mg/l)			Hierro (mg/l)			Magnesio (mg/l)			Potasio (mg/l)		
N°	N°	Valor 1	Valor2	Valor3	Valor 1	Valor2	Valor3	Valor 1	Valor2	Valor3	Valor 1	Valor2	Valor3	Valor 1	Valor2	Valor3
21	C15	44,7	44,9	-	0,28	0,28	-	0,40	0,38	-	29,4	30,1	-	21,6	21,6	-
22	C09	43,6	43,1	42,8	-	-	-	0,43	0,43	0,42	30,6	30,3	30,5	22	22	23
23	C12	44,4	44,0	44,4	0,37	0,37	0,38	0,47	0,47	0,48	28,7	28,6	28,9	24,4	24,4	24,7
24	C19	44,8*	44,0*	44,0*	0,36*	0,37*	0,37*	0,42*	0,42*	0,41*	27,7*	28,2*	28,2*	-	-	-
25	C13	46,2	50,1	48,3	-	-	-	-	-	-	23,6	24,8	22,1	25	24,0	26
26	C02	41,8	40,9	41,0	0,35	0,34	0,35	0,53	0,48	0,49	27,2	26,3	26,3	-	-	-
27	C16	45,75*	45,75*	46,15*	-	-	-	-	-	-	30,33*	30,09*	30,33*	-	-	-
28	C31	50	52	48	0,3	0,4	0,4	0,5	0,5	0,5	-	-	-	28	27	25
29	C43	44,5	44,5	45,2	-	-	-	0,39	0,38	0,42	28,8	29,0	28,7	-	-	-
30	C11	-	-	-	0,330	0,329	0,328	0,438	0,435	0,441	30,26	30,15	29,67	-	-	-
31	C04	43,6	43,4	43,9	0,48	0,48	0,48	0,50	0,50	0,50	27,5	27,5	27,5	22,5	22,1	23,0
32	C36	37,60	39,40	40,20	0,38	0,38	0,38	0,43	0,42	0,43	30,90	31,68	32,20	21,55	21,67	21,33
33	C06	42,4	42,9	43,0	0,35	0,33	0,34	0,49	0,47	0,47	29,3	29,7	29,5	25,9	25,9	26,0
34	C35	43,4	45,7	44,0	0,35	0,30	0,25	0,50	0,45	0,40	30,2	28,4	29,0	24,6	25,3	23,9

*Datos con incertidumbre

Lab.	Calcio (mg/l)	Cinc (mg/l)	Hierro (mg/l)	Magnesio (mg/l)	Potasio (mg/l)
24	44.8 ± 0.5	0.36 ± 0.01	0.42 ± 0.01	27.7 ± 0.5	--
	44.0 ± 0.5	0.37 ± 0.01	0.42 ± 0.01	28.2 ± 0.5	--
	44.0 ± 0.5	0.37 ± 0.01	0.41 ± 0.01	28.2 ± 0.5	--
27	45.75 ± 0.03	--	--	30.33 ± 0.03	--
	45.75 ± 0.03	--	--	30.09 ± 0.03	--
	46.15 ± 0.03	--	--	30.33 ± 0.03	--

TABLA 2
Datos enviados por los participantes – Aniones

Lab.	Muestra	Cloruro (mg/l)			Fluoruro (mg/l)			Nitrato (mg/l)			Sulfato (mg/l)		
N°	N°	Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor 1	Valor 2	Valor 3
1	A09	68	68	68,5	-	-	-	39,76	38,92	40,03	60,95	61,6	60,88
2	A26	56	56	56	1,0	1,0	1,0	33	33	33	63	63	63
3	A14	68,0	67,5	67,5	-	-	-	38,7	38,1	38,0	56,1	55,5	56,0
4	A41	63,6	63,5	64,2	1,02	0,91	0,93	34,3	33,1	33,1	55,2	55,9	56,0
5	A34	-	-	-	0,5	0,5	0,5	36	36	35,3	60	59	58
6	A48	67,4	70,9	67,4	1,04	0,94	1,02	34,1	36,4	35,1	61	64	62
7	A18	66,96	66,96	68,72	-	-	-	-	-	-	60	60	70
8	A06	61	63	64	1,0	1,1	1,1	30	35	35	74	77	81
9	A50	68,3	68,8	67,3	-	-	-	33,9	33,1	33,5	61,3	61,6	59,9
10	A39	72,63	72,42	72,42	-	-	-	34,98	34,98	34,38	61,93	64,58	60,46
11	A32	69,06	69,76	67,98	1,10	1,05	1,00	28,40	30,30	32,25	47,6	48,2	52,6
12	A30	54,0	55,7	54,0	0,7	1,0	0,8	27,9	28,5	29,0	48	53	49
13	A37	69,6	68,9	68,9	1,09	1,10	1,13	30,8	31,0	30,1	58,6	60	59,1
14	A07	63	63	63	0,11	0,10	0,12	13,30	12,90	13,70	70	67,50	73
15	A25	66,0	66,1	66,4	1,0	1,0	1,0	33,6	33,7	33,7	60,7	60,8	60,7
16	A04	67,2	67,2	66,1	1,14	1,14	1,24	32,54	32,54	32,82	64,80	63,92	63,96
17	A42	64,9	65,0	66,0	-	-	-	30,2	33,1	27,5	60,8	56,5	53,6
18	A22 y 27	65,6	61,1	65,1	-	-	-	35,5	35,5	35,5	61	60	64

13* Nota del participante: Los resultados corresponden a distintos métodos.

TABLA 2 (Continuación)
Datos enviados por los participantes – Aniones

Lab.	Muestra	Cloruro (mg/l)			Fluoruro (mg/l)			Nitrato (mg/l)			Sulfato (mg/l)		
		Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor 1	Valor 2	Valor 3
19	A43	69,5	69,5	70,0	1,09	1,10	1,13	33,8	33,7	33,8	58,5	58,2	59,5
20	A33	65	64	66	0,97	0,96	0,98	34	33	34	58	62	61
21	A45	32,2	32,5	-	1,28	1,26	-	31	30	-	64	64	-
22	A44	67,3	66,9	67,1	0,99	1,01	0,98	32,8	32,2	32,5	59,7	60,0	59,8
23	A40	65,1	65,6	65,6	1,00	1,00	0,99	35	35	35	66,9	66,6	66,7
24	A49	67,2*	68*	68*	0,94*	0,97*	0,91*	32,7*	33,6*	33,6*	66,5*	67,5*	67,5*
25	A29	30,0	32,9	31,1	-	-	-	24,2	25,1	24,9	50,4	48,8	49,1
26	A31	65,0	64,6	65,0	1,1	1,0	1,1	31	30	32	62	61	62
27	A12	70,060*	70,060*	70,060*	-	-	-	32,86*	33,09*	32,98*	54	54	53
28	A36	63	63	63	-	-	-	32	33	33	63	64	67
29	A08	63,3	63,2	63,6	1,0	1,1	1,1	32,8	33,4	33,1	58,8	58,5	58,6
30	A46	-	-	-	0,997	0,963	0,985	-	-	-	59,68	58,44	61,32
31	A35	59,9	59,8	59,7	-	-	-	34,7	34,4	35,2	59,1	61,2	61,2
32	A17	-	-	-	1,81	1,91	1,81	-	-	-	58,9	58,9	58,5
33	A47	65,2	65,1	65,2	1,0	1,1	1,1	30,6	29,8	30,9	63,5	62,3	61,7
34	A38	65,3	64,3	63,5	-	-	-	-	-	-	60,9	62,0	61,6

*Datos con incertidumbre

Lab.	Cloruro (mg/l)	Fluoruro (mg/l)	Nitrato (mg/l)	Sulfato (mg/l)
24	67.2 ± 3	0.94 ± 0.09	32.7 ± 1.00	66.5 ± 1.00
	68 ± 3	0.97 ± 0.09	33.6 ± 1.00	67.5 ± 1.00
	68 ± 3	0.91 ± 0.09	33.6 ± 1.00	67.5 ± 1.00
27	70.060 ± 0.034	--	32.86 ± 0.84	54 - N. I.
	70.060 ± 0.034	--	33.09 ± 0.84	54 - N. I.
	70.060 ± 0.034	--	32.98 ± 0.84	53 - N. I.

4. EVALUACIÓN 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 las Referencias bibliográficas.

Se utilizó como criterio el cálculo del parámetro “z” definido de la siguiente manera:

$$z = \frac{X_i - X_{ref}}{S_L}$$

donde: x_i = promedio de los datos enviados por cada laboratorio = $\sum x_i / r$

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

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

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

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

En ejercicios anteriores se utilizó la desviación estándar interlaboratorio obtenida según el tratamiento estadístico cuya descripción se realiza en el punto 5 de este informe.

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

Analitos	Cl	NO ₃	SO ₄	F	Ca	Mg	Fe	Zn	K
S _L % Aguas 96	4,5	7,6	11,4	--	7,9	9,3	24,1	--	--
S _L % Aguas 98	3,4	8,1	15,2	--	3,4	4,2	13,1	18,8	--
S _L % Aguas 00	6,3	8,0	6,1	15,6	5,1	5,8	9,8	21,5	--
S _L % Aguas 02	5,3	6,6	11,5	10,1	8,5	7,2	11,9	10,0	8,9
S _L % Aguas 04	6,1	8,6	9,0	5,9	4,6	3,7	6,7	21,0	11,0

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

De acuerdo con la definición dada en el Anexo III, 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 ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS

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

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

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

La secuencia de operaciones realizadas se describe en el diagrama que figura en el Anexo II.

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

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

Analito	N ^a total de datos	Valor de referencia (mg/l)	Valor medio interlab. (mg/l)	S _L Aguas 04 Dev. estándar interlab. (mg/l)	S _{LR%} Aguas 04 Dev. estándar interlab. relativa %
Cloruro	31	65.49	65.51	4.03	6.15
Nitrato	30	33.93	33.30	2.91	8.57
Sulfato	35	60.62	60.45	5.48	9.04
Fluoruro	22	1.01	1.03	0.06	5.94
Calcio	32	44.63	44.16	2.06	4.61
Magnesio	31	28.99	29.06	1.08	3.72
Hierro	30	0.45	0.45	0.03	6.67
Cinc	24	0.328	0.324	0.069	21.04
Potasio	22	23.11	23.32	2.55	11.03

En las Tablas 3 y 4 se resumen los valores numéricos correspondientes a las desviaciones de todos los resultados enviados con respecto al valor medio interlaboratorio y al valor de referencia. Los resultados del análisis estadístico se muestran en las Tablas 5 y 6.

TABLA 3 - Aniones
Desviación de los resultados

Lab. N°	Muestra N°	Cloruro			Fluoruro			Nitrato			Sulfato		
		Valor Medio	%desv. V. medio	%desv. V. ref.	Valor Medio	%desv. V. medio	%desv. V. ref.	Valor Medio	%desv. V. medio	%desv. V. ref.	Valor Medio	%desv. V. medio	%desv. V. ref.
1	A09	68,17	4.06	4.09	-	-	-	39,57	18.84	16.62	61,14	1.15	0.86
2	A26	56,00	-14.52	-14.49	1,00	-3.07	-0.99	33,00	-0.89	-2.74	63,00	4.22	3.93
3	A14	67,67	3.30	3.33	-	-	-	38,27	14.94	12.79	55,87	-7.57	-7.84
4	A41	63,77	-2.66	-2.63	0,95	-7.92	-5.94	33,50	0.61	-1.27	55,70	-7.85	-8.12
5	A34	-	-	-	0,50	-51.53	-50.50	35,77	7.43	5.42	59,00	-2.39	-2.67
6	A48	68,57	4.67	4.70	1,00	-3.07	-0.99	35,20	5.72	3.74	62,33	3.12	2.82
7	A18	67,55	3.11	3.15	-	-	-	-	-	-	63,33	4.77	4.47
8	A06	62,67	-4.34	-4.31	1,07	3.72	5.94	33,33	0.10	-1.77	77,33	27.93	27.57
9	A50	68,13	4.00	4.03	-	-	-	33,50	0.61	-1.27	60,93	0.80	0.51
10	A39	72,49	10.65	10.69	-	-	-	34,78	4.46	2.51	62,32	3.10	2.80
11	A32	68,93	5.22	5.25	1,05	1.78	3.96	30,32	-8.94	-10.64	49,47	-18.16	-18.39
12	A30	54,57	-16.70	-16.67	0,83	-19.55	-17.82	28,47	-14.49	-16.09	50,00	-17.28	-17.52
13	A37	69,13	5.53	5.56	1,11	7.59	9.90	30,63	-8.01	-9.73	59,23 60,70*	-2.01	-2.29
14	A07	63,00	3.83	-3.80	0,11	-89.34	-89.11	13,30	-60.05	-60.80	70,17	16.09	15.75
15	A25	66,17	1.01	1.04	1,00	-3.07	-0.99	33,67	1.12	-0.77	60,73	0.47	0.18
16	A04	66,83	2.01	2.05	1,16	13.41	15.84	32,63	-2.00	-3.83	64,23	6.26	5.96
17	A42	65,30	-0.32	-0.29	-	-	-	30,27	-9.09	-10.79	56,97	-5.75	-6.02
18	A22 y 27	63,93	-2.41	-2.38	-	-	-	35,50	6.62	4.63	61,67	2.02	1.73

TABLA 3 - Aniones (Continuación)
Desviación de los resultados

Lab. N°	Muestra N°	Cloruro			Fluoruro			Nitrato			Sulfato		
		Valor Medio	%desv. V. medio	%desv. V. ref.	Valor Medio	%desv. V. medio	%desv. V. ref.	Valor Medio	%desv. V. medio	%desv. V. ref.	Valor Medio	%desv. V. medio	%desv. V. ref.
19	A43	69,67	6.35	6.38	1,11	7.59	9.90	33,77	1.42	-0.47	58,73	-2.84	-3.12
20	A33	65,00	-0.78	-0.75	0,97	-5.98	-3.96	33,67	1.12	-0.77	60,33	-0.19	-0.48
21	A45	32,35	-50.62	-50.60	1,27	23.10	25.74	30,50	-8.40	-10.11	64,00	5.88	5.58
22	A44	67,10	2.43	2.46	0,99	-4.04	-1.98	32,50	-2.39	-4.21	59,83	-1.02	-1.30
23	A40	65,43	-0.12	-0.09	1,00	-3.07	-0.99	35,00	5.12	3.15	66,73	10.39	10.08
24	A49	67,73	3.39	3.42	0,94	-8.89	-6.93	33,30	0.01	-1.86	67,17	11.12	10.81
25	A29	31,33	-52.18	-52.16	-	-	-	24,73	-25.73	-27.11	49,43	-18.23	-18.46
26	A31	64,87	-0.98	-0.95	1,07	3.72	5.94	31,00	-6.89	-8.64	61,67	2.02	1.73
27	A12	70,06	6.95	6.98	-	-	-	32,98	-0.95	-2.80	53,67	-11.21	-11.46
28	A36	63,00	-3.83	-3.80	-	-	-	32,67	-1.88	-3.71	64,67	6.99	6.68
29	A08	63,37	-3.27	-3.24	1,07	3.72	5.94	33,10	-0.59	-2.45	58,63	-3.01	-3.28
30	A46	-	-	-	0,98	-5.01	-2.97	-	-	-	59,81	-1.05	-1.34
31	A35	59,80	-8.72	-8.69	-	-	-	34,77	4.43	2.48	60,50	0.09	-0.20
32	A17	-	-	-	1,84	78.35	82.18	-	-	-	58,77	-2.77	-3.05
33	A47	65,17	-0.52	-0.49	1,07	3.72	5.94	30,43	-8.61	-10.32	62,50	3.40	3.10
34	A38	64,37	-1.74	-1.71	-	-	-	-	-	-	61,50	1.74	1.45

TABLA 4 - Cationes
Desviación de los resultados

Lab. N°	Muestra N°	Calcio			Cinc			Hierro			Magnesio			Potasio		
		Valor Medio	%desv. V. medio	%desv. V. ref.	Valor Medio	%desv. V. medio	%desv. V. ref.	Valor Medio	%desv. V. medio	%desv. V. ref.	Valor Medio	%desv. V. medio	%desv. V. ref.	Valor Medio	%desv. V. medio	%desv. V. ref.
1	C48	46,10	4.39	3.29	0,19	-41.29	-42.07	0,47	4.44	4.44	-	-	-	-	-	-
2	C01	46,00	4.16	3.07	-	-	-	0,47	4.44	4.44	29,00	-0.19	0.03	-	-	-
3	C44	42,83	-3.02	-4.03	-	-	-	-	-	-	30,03	3.36	3.59	-	-	-
4	C17	43,30	-1.95	-2.98	0,34	5.07	3.66	0,46	2.22	2.22	29,07	0.05	0.28	22,97	-1.52	-0.61
5	C23	42,93	-2.79	-3.81	-	-	-	0,40	-11.11	-11.11	-	-	-	-	-	-
6	C05	44,90	1.67	0.60	0,36	11.25	9.76	0,64	42.22	42.22	28,50	-1.91	-1.69	28,90	23.91	25.05
7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	C45	48,00	8.69	7.55	-	-	-	0,48	6.67	6.67	29,00	-0.19	0.03	23,00	-1.39	-0.48
9	C20	39,50	-10.56	-11.49	0,20	-38.20	-39.02	0,42	-6.67	-6.67	33,90	16.67	16.94	-	-	-
10	C14	43,33	-1.88	-2.91	0,36	11.25	9.76	0,45	0.00	0.00	29,14	0.29	0.52	22,05	-5.46	-4.59
11	C22	42,90	-2.86	-3.88	-	-	-	0,47	4.44	4.44	29,88	2.84	3.07	-	-	-
12	C21	45,60	3.26	2.17	0,29	-10.38	-11.59	0,44	-2.22	-2.22	21,83	-24.87	-24.70	21,90	-6.11	-5.24
13	C32	45,75	3.60	2.51	0,20	-38.20	-39.02	0,43	-4.44	-4.44	32,95	13.41	13.66	18,87	-19.10	-18.35
14	C34	45,00	1.90	0.83	0,80	147.21	143.90	0,65	44.44	44.44	28,50	-1.91	-1.69	19,67	-15.67	-14.89
15	C10	44,33	0.38	-0.67	0,30	-7.29	-8.54	0,43	-4.44	-4.44	28,63	-1.46	-1.24	21,67	-7.09	-6.23
16	C28	47,63	7.85	6.72	0,35	8.16	6.71	0,45	0.00	0.00	28,90	-0.53	-0.31	20,27	-13.09	-12.29
17	C03	45,67	3.41	2.33	0,30	-7.29	-8.54	0,40	-11.11	-11.11	27,67	-4.77	-4.55	23,67	1.48	2.42
18	C08	46,17	4.55	3.45	0,34	5.07	3.66	0,44	-2.22	-2.22	28,77	-0.98	-0.76	23,00	-1.39	-0.48
19	C33	44,80	1.44	0.38	0,33	1.98	0.61	0,50	11.11	11.11	28,20	-2.94	-2.73	28,10	20.48	21.59
20	C18	51,67	23.79	22.50	0,32	-1.11	-2.44	0,50	11.11	11.11	25,33	-12.82	-12.63	22,67	-2.80	-1.90

TABLA 4 – Cationes (Continuación)
Desviación de los resultados

Lab. N°	Muestra N°	Calcio			Cinc			Hierro			Magnesio			Potasio		
		Valor Medio	%desv. V. medio	%desv. V. Ref.	Valor Medio	%desv. V. medio	%desv. V. Ref.	Valor Medio	%desv. V. medio	%desv. V. Ref.	Valor Medio	%desv. V. medio	%desv. V. Ref.	Valor Medio	%desv. V. medio	%desv. V. Ref.
21	C15	44,80	1.44	0.38	0,28	-13.47	-14.63	0,39	-13.33	-13.33	29,75	2.39	2.62	21,60	-7.39	-6.53
22	C09	43,17	-2.25	-3.27	-	-	-	0,43	-4.44	-4.44	30,47	4.87	5.11	22,33	-4.26	-3.38
23	C12	44,27	0.24	-0.81	0,37	14.34	12.80	0,47	4.44	4.44	28,73	-1.12	-0.90	24,50	5.04	6.01
24	C19	44,27	0.24	-0.81	0,37	14.34	12.80	0,42	-6.67	-6.67	28,03	-3.53	-3.31	-	-	-
25	C13	48,20	9.14	8.00	-	-	-	-	-	-	23,50	-19.12	-18.94	25,00	7.19	8.18
26	C02	41,23	-6.64	-7.62	0,35	8.16	6.71	0,50	11.11	11.11	26,60	-8.45	-8.24	-	-	-
27	C16	45,88	3.89	2.80	-	-	-	-	-	-	30,25	4.11	4.35	-	-	-
28	C31	50,00	13.22	12.03	0,37	14.34	12.80	0,50	11.11	11.11	-	-	-	26,67	14.35	15.40
29	C43	44,73	1.29	0.22	-	-	-	0,40	-11.11	-11.11	28,83	-0.77	-0.55	-	-	-
30	C11	-	-	-	0,33	1.98	0.61	0,44	-2.22	-2.22	30,03	3.36	3.59	-	-	-
31	C04	43,63	-1.21	-2.24	0,48	48.33	46.34	0,50	11.11	11.11	27,50	-5.35	-5.14	22,53	-3.40	-2.51
32	C36	39,07	-11.53	-12.46	0,38	17.43	15.85	0,43	-4.44	-4.44	31,59	8.72	8.97	21,52	-7.73	-6.88
33	C06	42,77	-3.15	-4.17	0,34	5.07	3.66	0,48	6.67	6.67	29,50	1.53	1.76	25,93	11.17	12.20
34	C35	44,37	0.47	-0.58	0,30	-7.29	-8.54	0,45	0.00	0.00	29,20	1.53	1.76	24,60	5.47	6.45

TABLA 5 - Aniones
Resultados luego del tratamiento estadístico

Lab.	Muestra	Cloruro (mg/l)				Fluoruro (mg/l)				Nitrato (mg/l)				Sulfato (mg/l)			
N°	N°	Valor 1	Valor2	Valor 3	R	Valor 1	Valor2	Valor 3	R	Valor 1	Valor 2	Valor 3	RR	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R
1	A09	68	68	68,5		-	-	-	-	39,76	38,92	40,03		60,95	61,6	60,88	
2	A26	56	56	56		1,0	1,0	1,0		33	33	33		63	63	63	
3	A14	68,0	67,5	67,5		-	-	-	-	38,7	38,1	38,0		56,1	55,5	56,0	
4	A41	63,6	63,5	64,2		1,02	0,91	0,93		34,3	33,1	33,1		55,2	55,9	56,0	
5	A34	-	-	-	-	0,5	0,5	0,5	I	36	36	35,3		60	59	58	
6	A48	67,4	70,9	67,4	C	1,04	0,94	1,02		34,1	36,4	35,1		61	64	62	
7	A18	66,96	66,96	68,72		-	-	-	-	-	-	-	-	60	60	70	C
8	A06	61	63	64	C	1,0	1,1	1,1		30	35	35	C	74	77	81	
9	A50	68,3	68,8	67,3		-	-	-	-	33,9	33,1	33,5		61,3	61,6	59,9	
10	A39	72,63	72,42	72,42		-	-	-	-	34,98	34,98	34,38		61,93	64,58	60,46	
11	A32	69,06	69,76	67,98		1,10	1,05	1,00		28,40	30,30	32,25	C	47,6	48,2	52,6	
12	A30	54,0	55,7	54,0		0,7	1,0	0,8	C	27,9	28,5	29,0		48	53	49	
13	A37	69,6	68,9	68,9		1,09	1,10	1,13		30,8	31,0	30,1		58,6 60	60 61,7	59,1 60,4 *	
14	A07	63	63	63		0,11	0,10	0,12	I	13,30	12,90	13,70	I	70	67,50	73	
15	A25	66,0	66,1	66,4		1,0	1,0	1,0		33,6	33,7	33,7		60,7	60,8	60,7	
16	A04	67,2	67,2	66,1		1,14	1,14	1,24		32,54	32,54	32,82		64,80	63,92	63,96	
17	A42	64,9	65,0	66,0		-	-	-	-	30,2	33,1	27,5	C	60,8	56,5	53,6	
18	A22 y 27	65,6	61,1	65,1	C	-	-	-	-	35,5	35,5	35,5		61	60	64	
19	A43	69,5	69,5	70,0		1,09	1,10	1,13		33,8	33,7	33,8		58,5	58,2	59,5	
20	A33	65	64	66		0,97	0,96	0,98		34	33	34		58	62	61	
21	A45	32,2	32,5	-	R<3	1,28	1,26	-	R<3	31	30	-	R<3	64	64	-	R<3

TABLA 5 – Aniones (Continuación)
Resultados luego del tratamiento estadístico

Lab.	Muestra	Cloruro (mg/l)				Fluoruro (mg/l)				Nitrato (mg/l)				Sulfato (mg/l)			
N°	N°	Valor 1	Valor2	Valor 3	R	Valor 1	Valor2	Valor 3	R	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R
22	A44	67,3	66,9	67,1		0,99	1,01	0,98		32,8	32,2	32,5		59,7	60,0	59,8	
23	A40	65,1	65,6	65,6		1,00	1,00	0,99		35	35	35		66,9	66,6	66,7	
24	A49	67,2*	68*	68*		0,94*	0,97*	0,91*		32,7*	33,6*	33,6*		66,5*	67,5*	67,5*	
25	A29	30,0	32,9	31,1	I	-	-	-	-	24,2	25,1	24,9		50,4	48,8	49,1	
26	A31	65,0	64,6	65,0		1,1	1,0	1,1		31	30	32		62	61	62	
27	A12	70,060*	70,060*	70,060*		-	-	-	-	32,86*	33,09*	32,98*		54	54	53	
28	A36	63	63	63		-	-	-	-	32	33	33		63	64	67	
29	A08	63,3	63,2	63,6		1,0	1,1	1,1		32,8	33,4	33,1		58,8	58,5	58,6	
30	A46	-	-	-	-	0,997	0,963	0,985		-	-	-	-	59,68	58,44	61,32	
31	A35	59,9	59,8	59,7		-	-	-	-	34,7	34,4	35,2		59,1	61,2	61,2	
32	A17	-	-	-	-	1,81	1,91	1,81	I	-	-	-	-	58,9	58,9	58,5	
33	A47	65,2	65,1	65,2		1,0	1,1	1,1		30,6	29,8	30,9		63,5	62,3	61,7	
34	A38	65,3	64,3	63,5		-	-	-		-	-	-	-	60,9	62,0	61,6	

R: resultado del tratamiento estadístico

I : datos eliminados en el examen preliminar (inconsistentes)

C : datos eliminados por aplicación de la prueba de Cochran

G : datos eliminados por aplicación de la prueba de Grubbs

R<3 : laboratorio que envió menos de tres datos

TABLA 6 - Cationes
Resultados luego del tratamiento estadístico

Lab.	Muestra	Calcio (mg/l)				Cinc (mg/l)				Hierro (mg/l)				Magnesio (mg/l)				Potasio (mg/l)			
		Valor 1	Valor 2	Valor 3	R	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R
1	C48	46,4	46,0	45,9		0,18	0,20	0,19		0,45	0,50	0,45		-	-	-	-	-	-	-	-
2	C01	46	46	46		-	-	-	-	0,47	0,47	0,47		29	29	29		-	-	-	-
3	C44	42,6	42,6	43,3		-	-	-	-	-	-	-		30,2	30,2	29,7		-	-	-	-
4	C17	43,5	43,4	43,0		0,34	0,34	0,35		0,47	0,45	0,45		29,2	28,8	29,2		22,8	23,0	23,1	
5	C23	42,4	43,2	43,2		-	-	-	-	0,4	0,4	0,4		32,7	-	-#	R<3	-	-	-	-
6	C05	45,7	43,3	45,7		0,36	0,36	0,35		0,64	0,64	0,64	I	28,2	28,6	28,7		29,1	28,8	28,8	
7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-	-	-	-	-
8	C45	47	48	49		-	-	-	-	0,47	0,47	0,49		28	29	30	C	22	23	24	
9	C20	39,5	39,5	39,5		0,204 0	0,203 0	0,204 5		0,416 2	0,428 0	0,404 2		33,9	33,9	33,9		-	-	-	-
10	C14	43,41	43,25	43,33		0,356	0,353	0,356		0,449	0,451	0,456		29,17	29,34	28,92		22,21	21,90	22,05	
11	C22	42,90	43,06	42,74		-	-	-		0,48	0,49	0,45		29,78	29,97	29,88		-	-	-	-
12	C21	45,7	45,1	46,0		0,295	0,291	0,297		0,46	0,44	0,43		21,8	22,0	21,7		22,2	21,5	22,0	
13	C32	45,5	46,0	-	R<3	0,20	0,19	0,20		0,44	0,42	0,43		33,2	32,7	-	R<3	18,9	18,8	18,9	
14	C34	45	45	45		0,79	0,80	0,80	I	0,65	0,65	-	R<3	28,6	28,6	28,3		19	20	20	
15	C10	44	45	44		0,29	0,30	0,31		0,43	0,42	0,43		28,7	28,7	28,5		21	22	22	
17	C03	45	45	47		0,3	0,3	0,3	C	0,4	0,4	0,4		26	28	29	C	22	24	25	
18	C08	45,9	46,3	46,3		0,344	0,334	0,339		0,432	0,444	0,449		28,9	28,7	28,7		23	23	23	
19	C33	44,7	44,8	44,9		0,331	0,332	0,329		0,476	0,491	0,522		27,8	28,4	28,4		27,9	28,2	28,2	
20	C18	53	53	49	C	0,32	0,32	0,33		0,50	0,50	0,51		26	26	24	C	22	23	23	

TABLA 6 – Cationes (Continuación)
Resultados luego del tratamiento estadístico

Lab.	Muestra	Calcio (mg/l)				Cinc (mg/l)				Hierro (mg/l)				Magnesio (mg/l)				Potasio (mg/l)			
		Valor 1	Valor 2	Valor 3	R	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R
21	C15	44,7	44,9	-		0,28	0,28	-	R<3	0,40	0,38	-	R<3	29,4	30,1	-	R<3	21,6	21,6	-	R<3
22	C09	43,6	43,1	42,8		-	-	-		0,43	0,43	0,42		30,6	30,3	30,5		22	22	23	
23	C12	44,4	44,0	44,4		0,37	0,37	0,38		0,47	0,47	0,48		28,7	28,6	28,9		24,4	24,4	24,7	
24	C19	44,8*	44,0*	44,0*		0,36*	0,37*	0,37*		0,42*	0,42*	0,41*		27,7*	28,2*	28,2*		-	-	-	-
25	C13	46,2	50,1	48,3	C	-	-	-		-	-	-	-	23,6	24,8	22,1	C	25	24,0	26	
26	C02	41,8	40,9	41,0		0,35	0,34	0,35		0,53	0,48	0,49		27,2	26,3	26,3		-	-	-	-
27	C16	45,75*	45,75*	46,15*		-	-	-		-	-	-	-	30,33*	30,09*	30,33*		-	-	-	-
28	C31	50	52	48	C	0,3	0,4	0,4	C	0,5	0,5	0,5		-	-	-	-	28	27	25	
29	C43	44,5	44,5	45,2		-	-	-		0,39	0,38	0,42		28,8	29,0	28,7		-	-	-	-
30	C11	-	-	-		0,330	0,329	0,328		0,438	0,435	0,441		30,26	30,15	29,67		-	-	-	-
31	C04	43,6	43,4	43,9		0,48	0,48	0,48		0,50	0,50	0,50		27,5	27,5	27,5		22,5	22,1	23,0	
32	C36	37,60	39,40	40,20		0,38	0,38	0,38		0,43	0,42	0,43		30,90	31,68	32,20		21,55	21,67	21,33	
33	C06	42,4	42,9	43,0		0,35	0,33	0,34		0,49	0,47	0,47		29,3	29,7	29,5		25,9	25,9	26,0	
34	C35	43,4	45,7	44,0		0,35	0,30	0,25	C	0,50	0,45	0,40	C	30,2	28,4	29,0	C	24,6	25,3	23,9	

R: resultado del tratamiento estadístico

I : datos eliminados en el examen preliminar (inconsistentes)

C : datos eliminados por aplicación de la prueba de Cochran

G : datos eliminados por aplicación de la prueba de Grubbs

R<3 : laboratorio que envió menos de tres datos

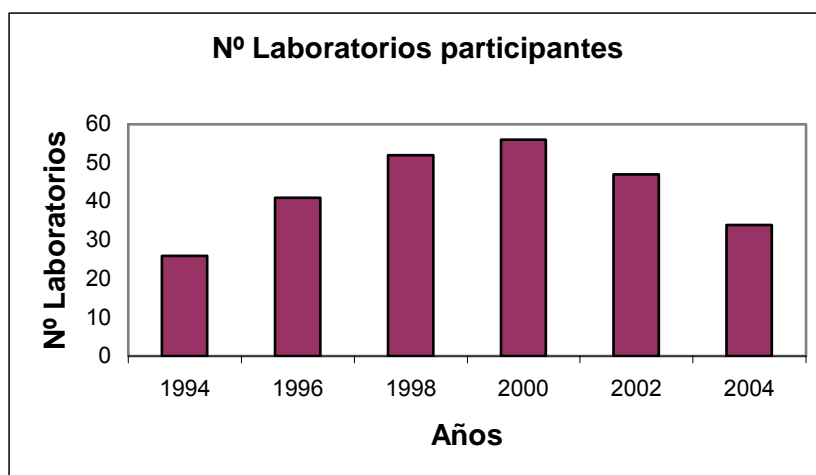
6. COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS SEGÚN EL MÉTODO UTILIZADO

En los gráficos 19 a 22 (Anexo I) se puede observar como varían los resultados obtenidos para un mismo analito utilizando distintas técnicas de análisis.

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

7. COMENTARIOS

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



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

Año	Nº laboratorios Aniones	Nº laboratorios Cationes
1994	17	19
1996	36	37
1998	41	46
2000	52	51
2002	48	50
2004	35	32

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

Analito	Satisfactorio	Cuestionable	No satisfactorio
Cloruro	24	2	5
Nitrato	26	2	2
Sulfato	30	4	1
Fluoruro	16	2	4
Calcio	25	3	4
Magnesio	23	2	6
Hierro	28	-	2
Cinc	19	-	5
Potasio	19	3	-

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

Año	% datos satisfactorios
1994	68
1996	83
1998	81
2000	82
2002	76
2004	82

Estos resultados en conjunto son satisfactorios. El porcentaje de datos satisfactorios parece estabilizarse alrededor del 82 %.

En este ejercicio se observa una mejora en la homogeneidad de la expresión de los resultados informados por los participantes. Todavía no es satisfactorio el grado de cumplimiento de los participantes con los requisitos solicitados en las planillas que acompañan a las muestras (número de repeticiones, descripción del método de ensayo).

También hay que insistir en la revisión de los cálculos y supervisión del informe de resultados ya que, por ejemplo, hay datos que corresponden a la mitad del valor de referencia y otros fuera del rango de concentraciones preestablecidas.

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

Por otro lado, en caso de tener alguna duda sobre la ejecución de los métodos de ensayo, de las causas de diferencias en los resultados o dudas sobre las evaluaciones individuales, esperamos su consulta.

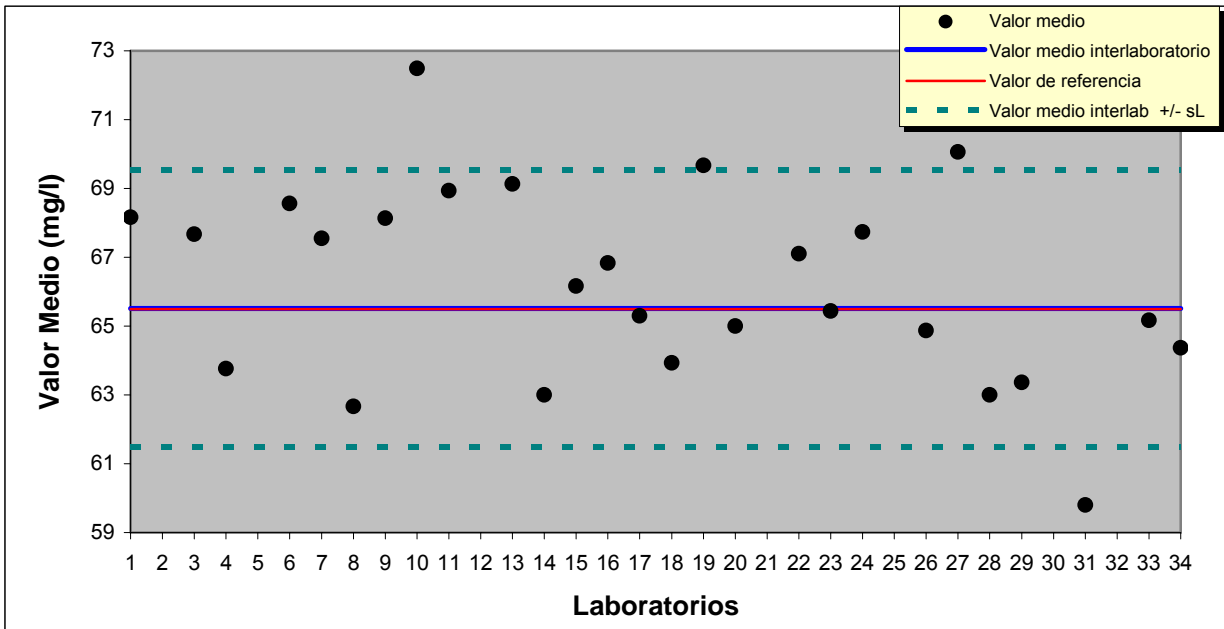
8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

ANEXO I

GRAFICO 1

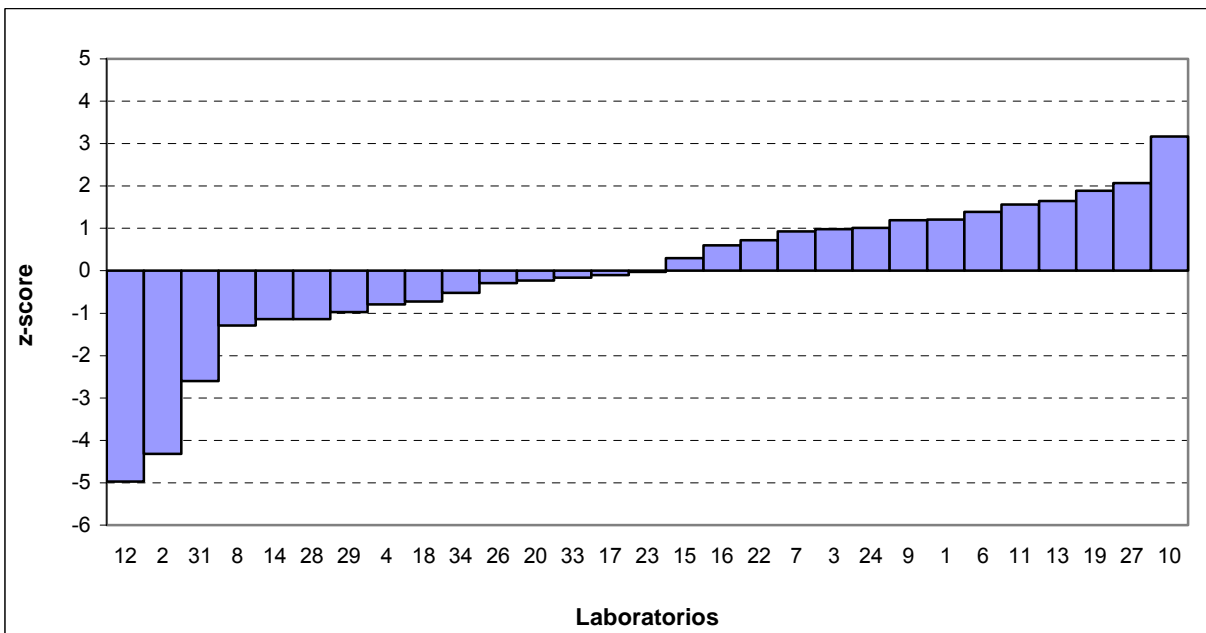
Datos enviados por los participantes – Cloruro



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 2, 12, 21 y 25

GRAFICO 10

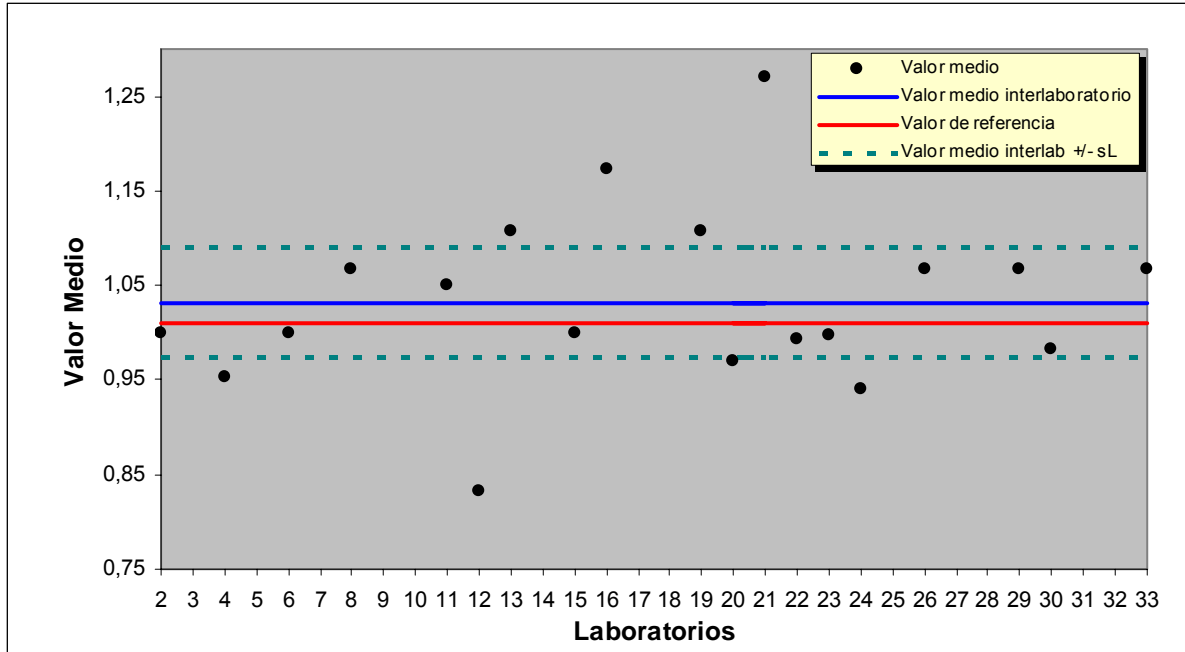
Parámetro z – Cloruro



Laboratorios cuyos valores z exceden el ámbito del gráfico: 21 (-15,07) y 25 (-15,53)

GRAFICO 2

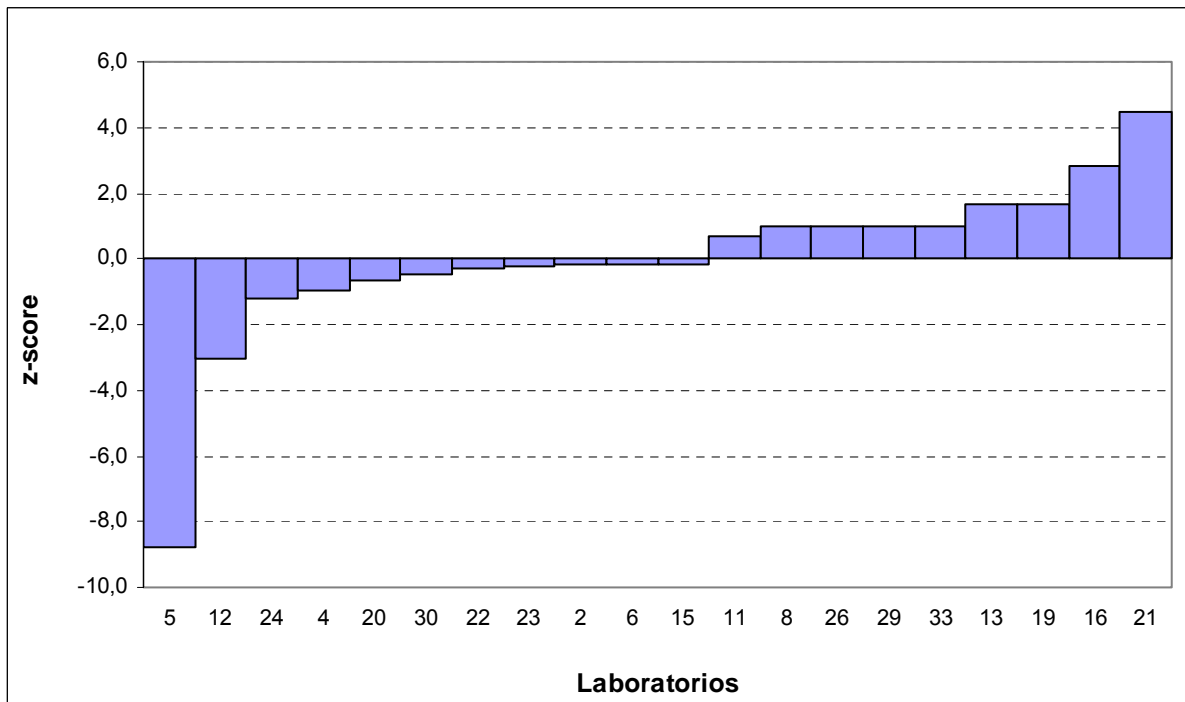
Datos enviados por los participantes – Fluoruro



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 5, 14 y 32

GRAFICO 11

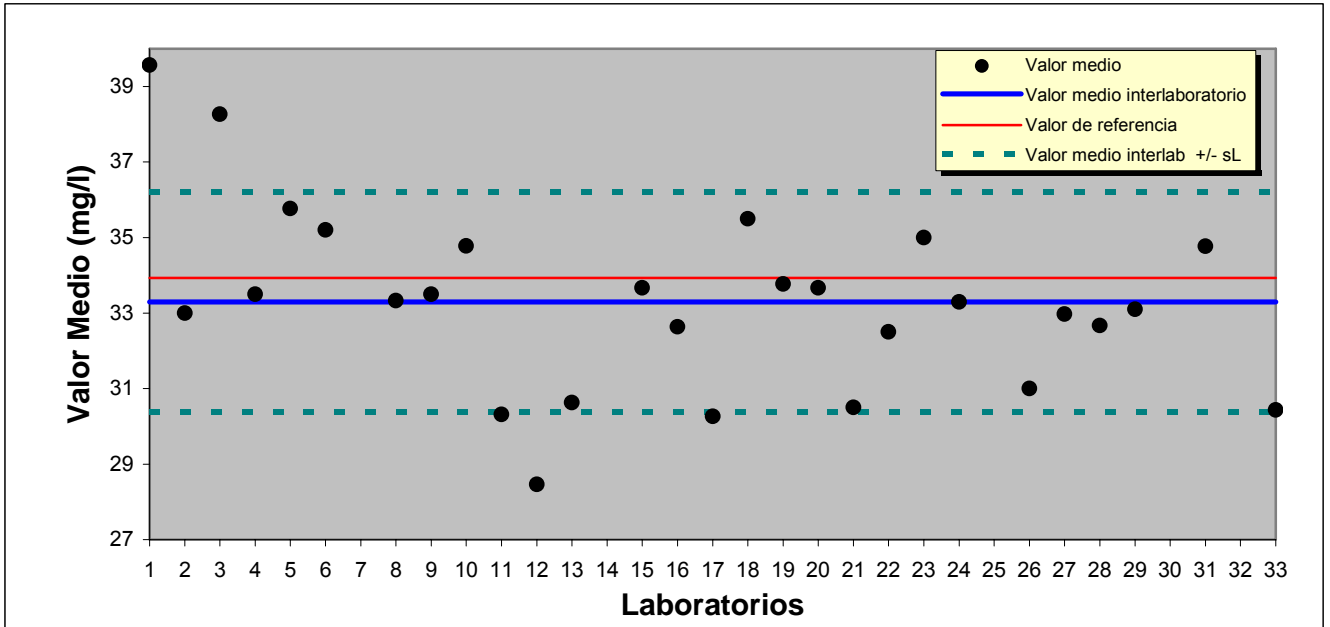
Parámetro z – Fluoruro



Laboratorios cuyos valores z exceden el ámbito del gráfico: 14 (-15,44) y 32 (14,30)

GRAFICO 3

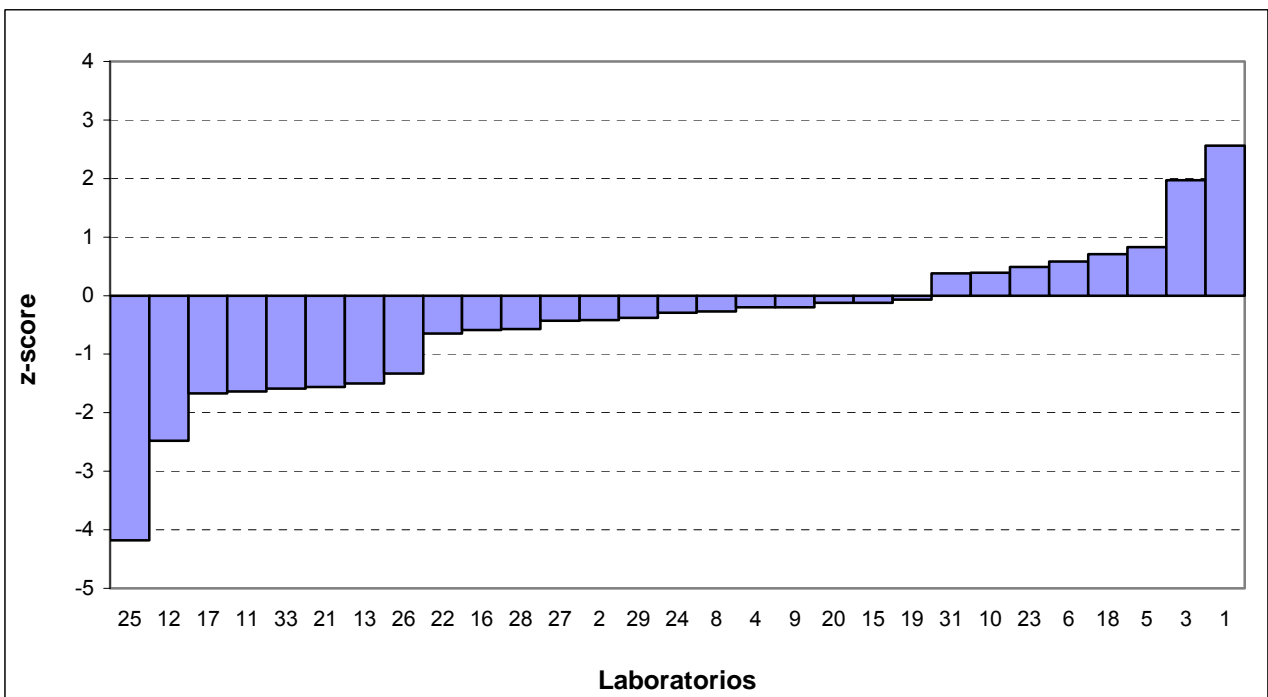
Datos enviados por los participantes – Nitrato



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 14 y 25

GRAFICO 12

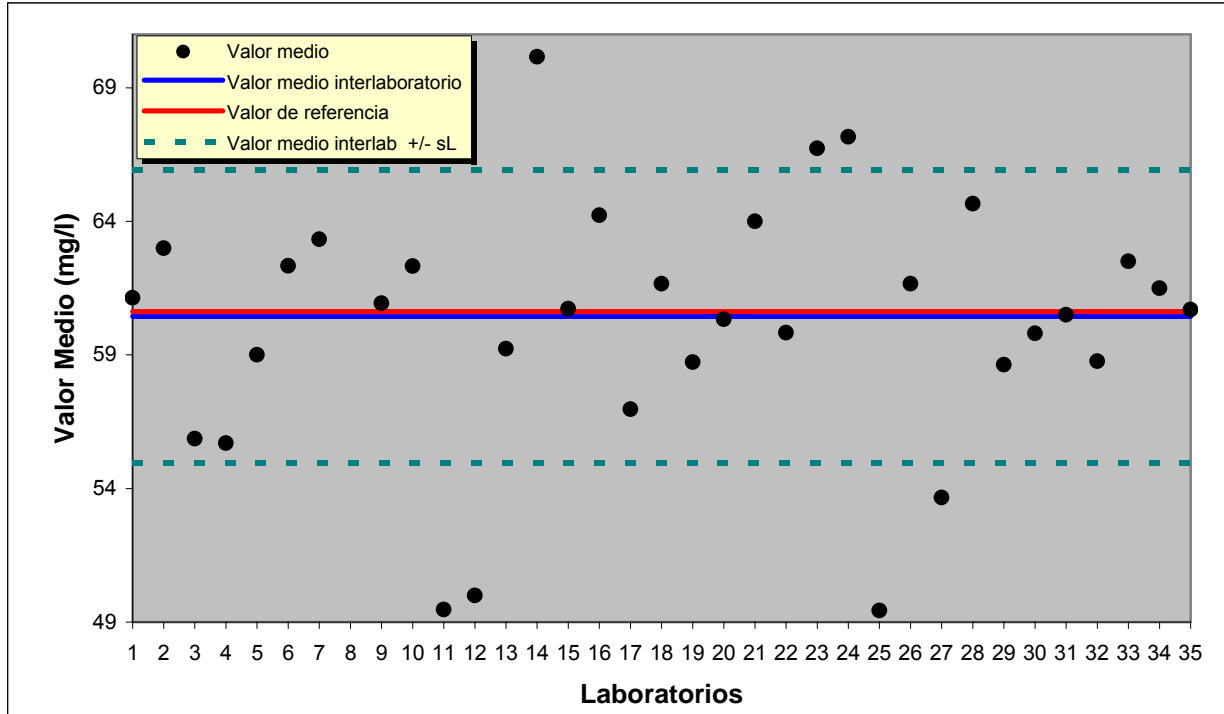
Parámetro z – Nitrato



Laboratorio cuyo valor z excede el ámbito del gráfico: 14 (-9,38)

GRAFICO 4

Datos enviados por los participantes – Sulfato



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico: 8
Laboratorio 35 corresponde al segundo dato del participante 13

GRAFICO 13

Parámetro z – Sulfato

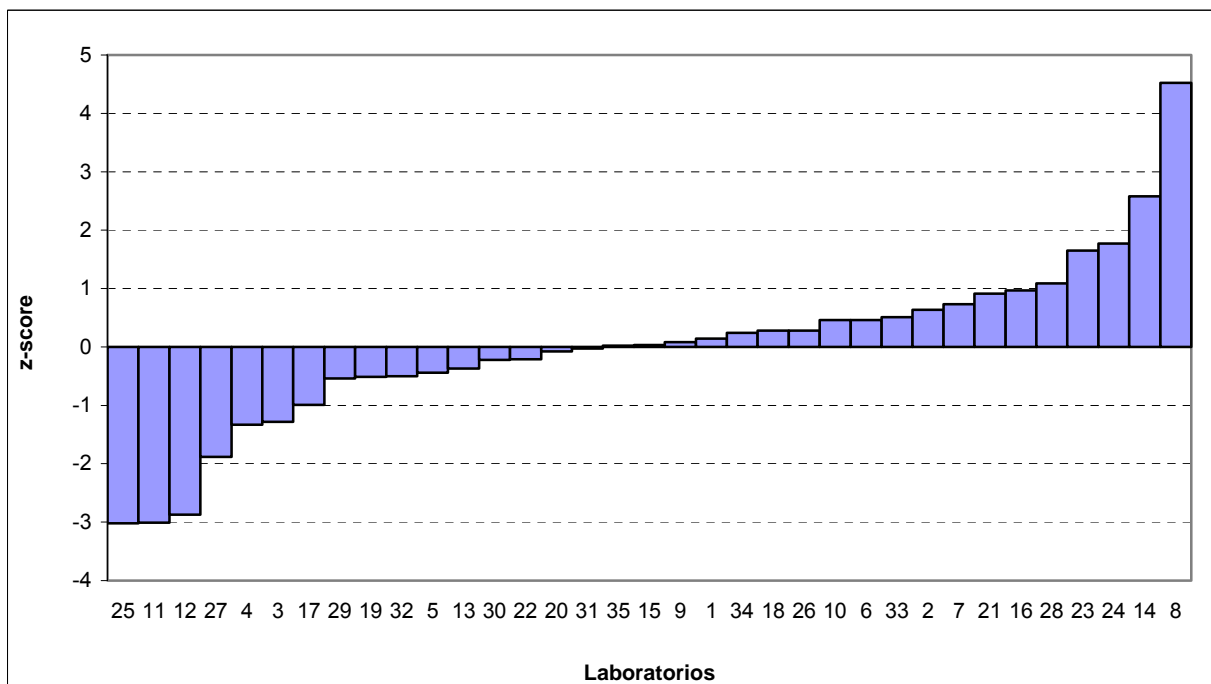


GRAFICO 5
Datos enviados por los participantes –Calcio

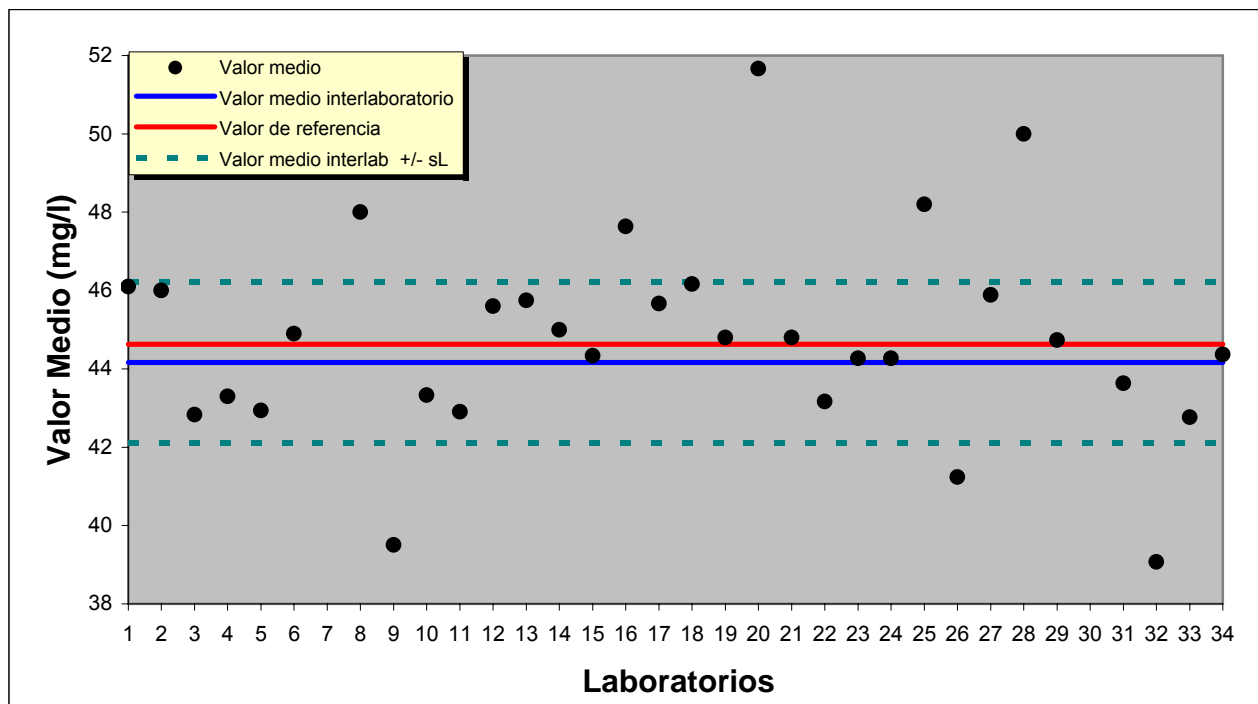


GRAFICO 14
Parámetro z – Calcio

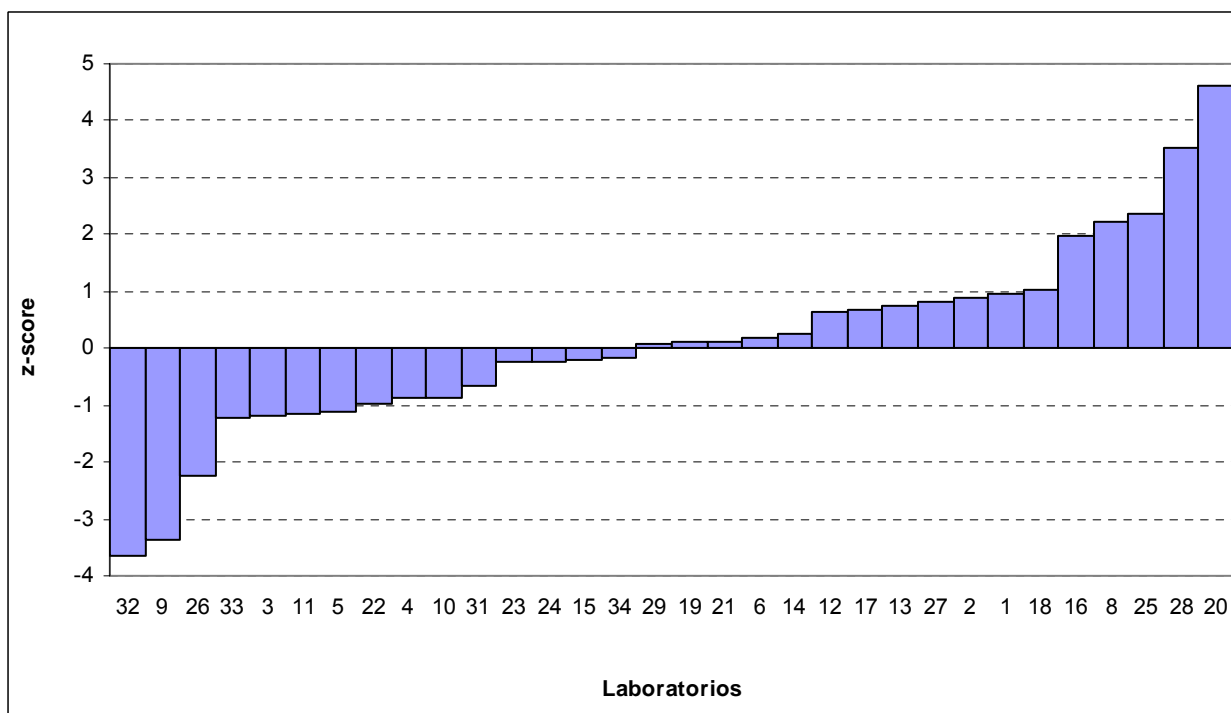


GRAFICO 6

Datos enviados por los participantes – Cinc

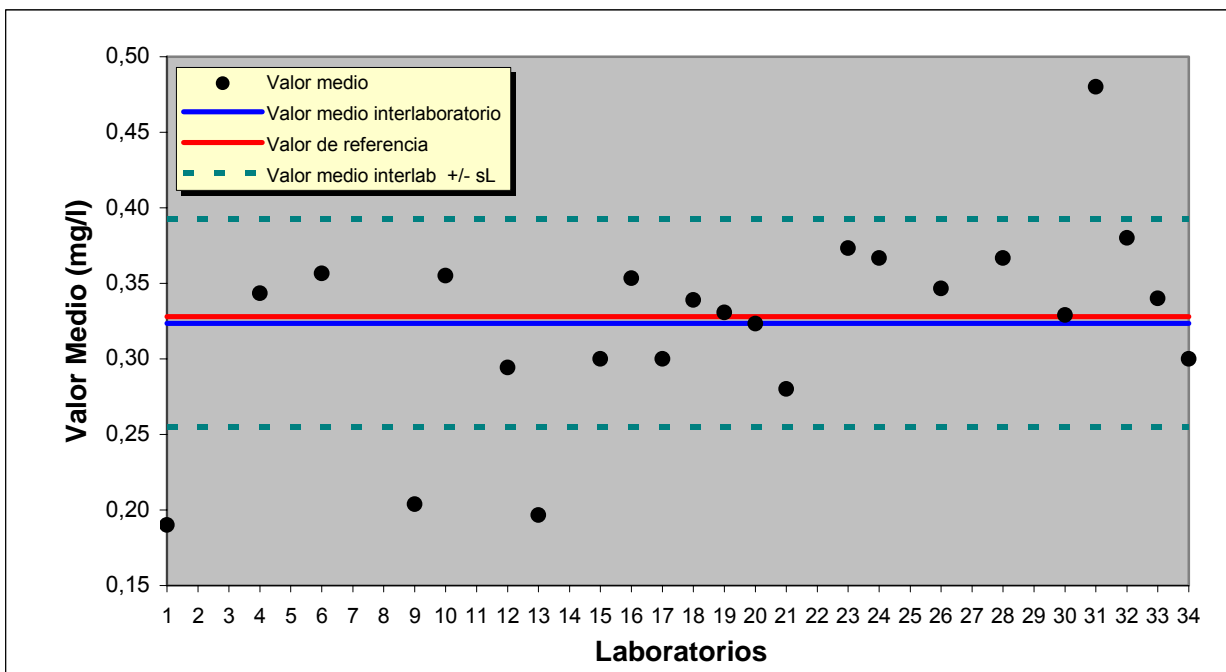


GRAFICO 15

Parámetro z – Cinc

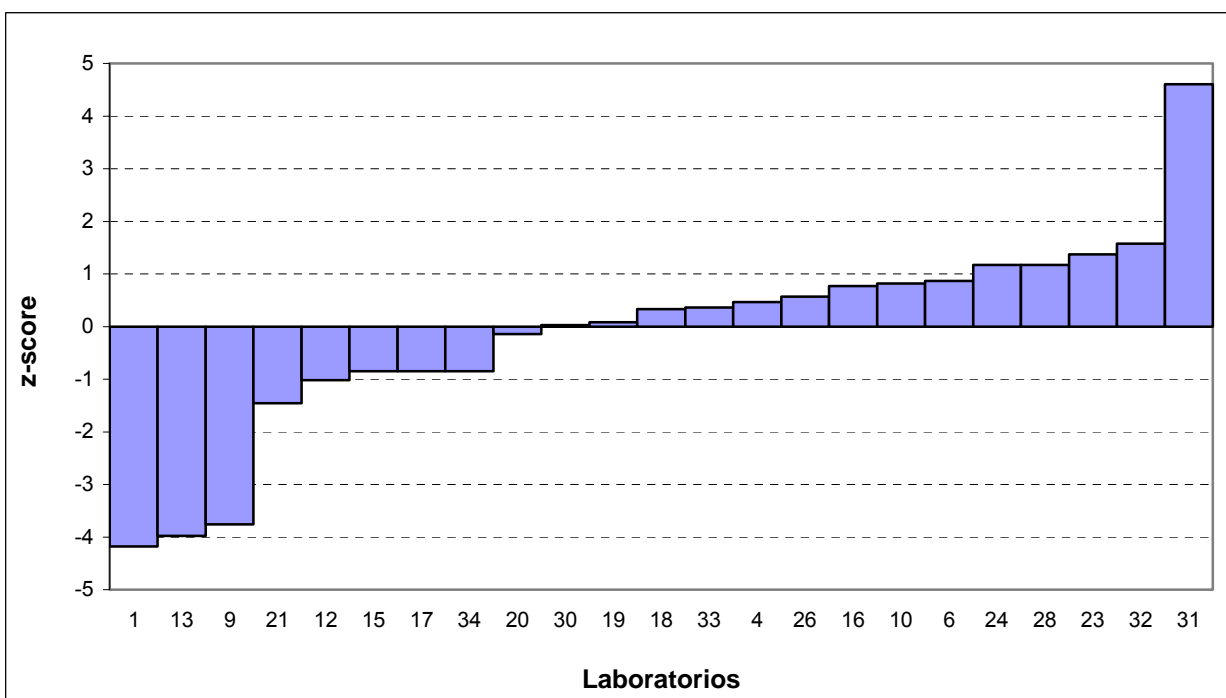
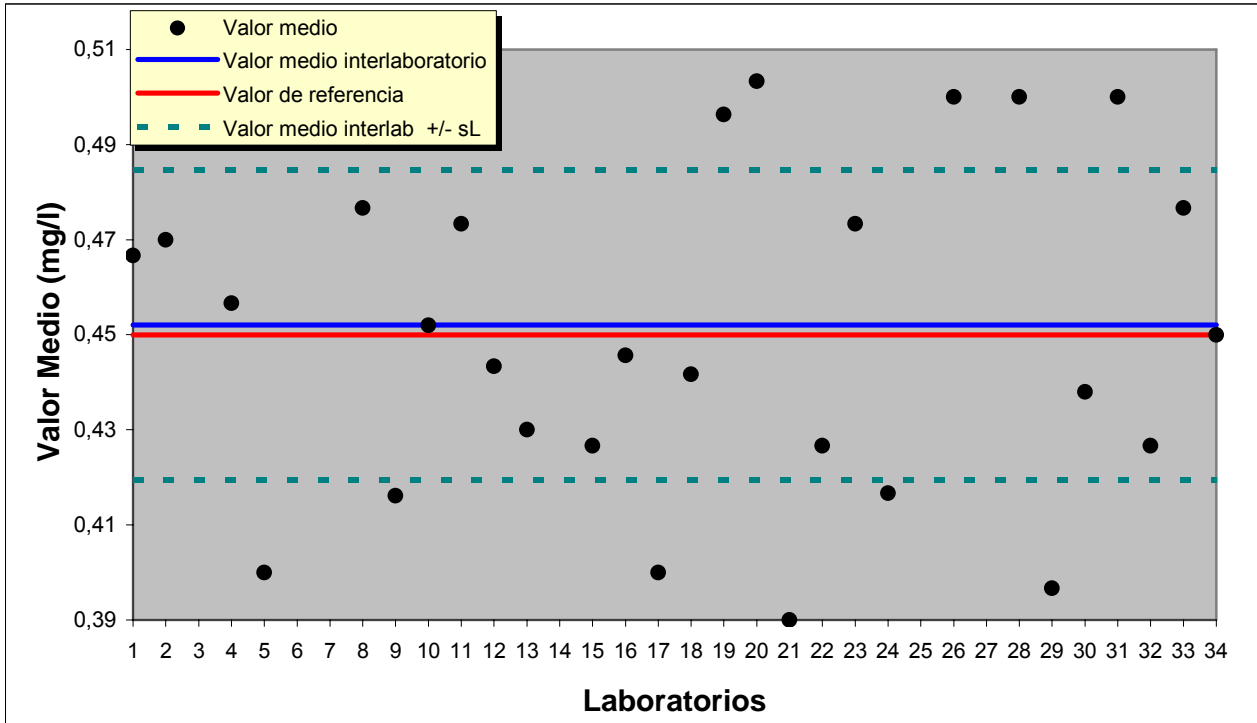


GRAFICO 7

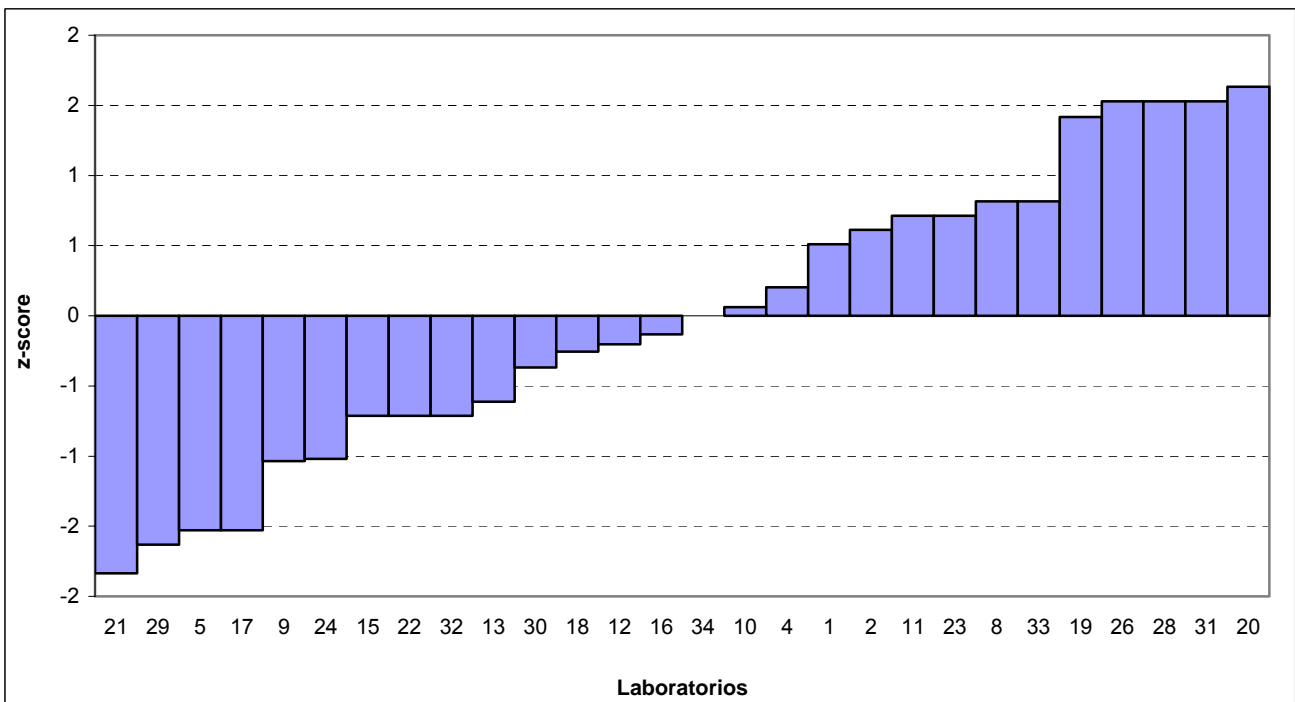
Datos enviados por los participantes – Hierro



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 6 y 14

GRAFICO 16

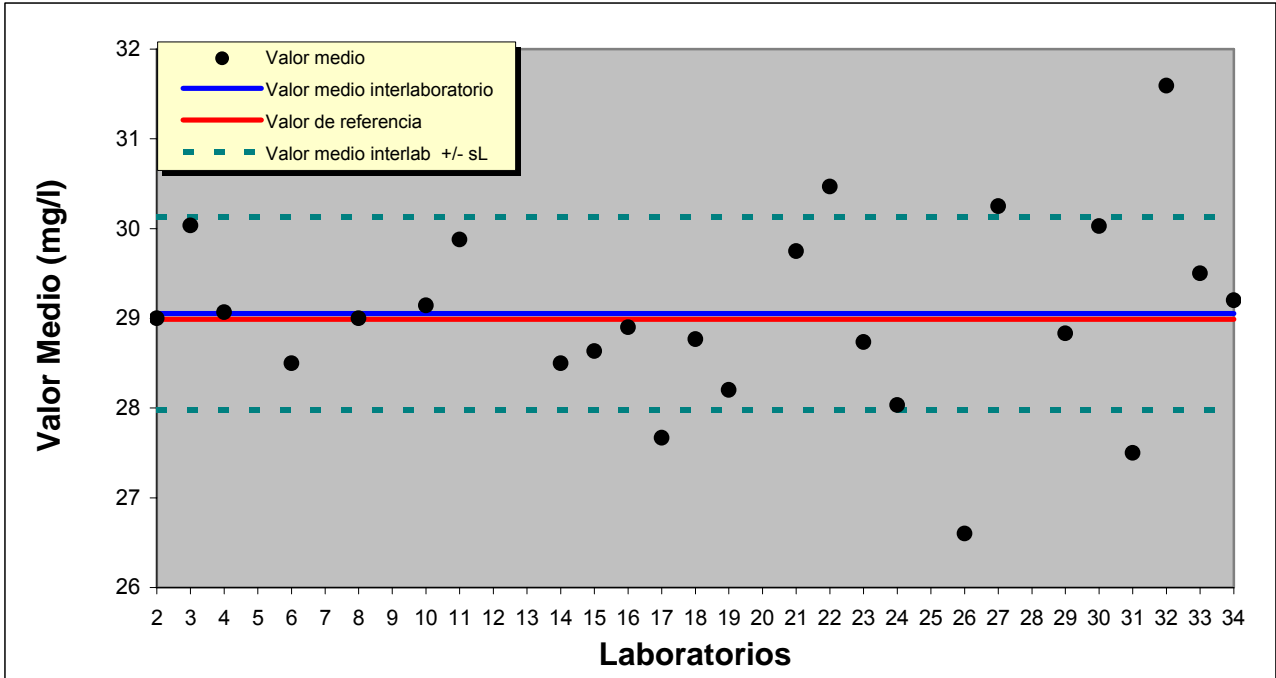
Parámetro z – Hierro



Laboratorios cuyos valores z exceden el ámbito del gráfico: 6 (5,82), 14 (6,12)

GRAFICO 8

Datos enviados por los participantes – Magnesio



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 5, 9 y 13

GRAFICO 17

Parámetro z – Magnesio

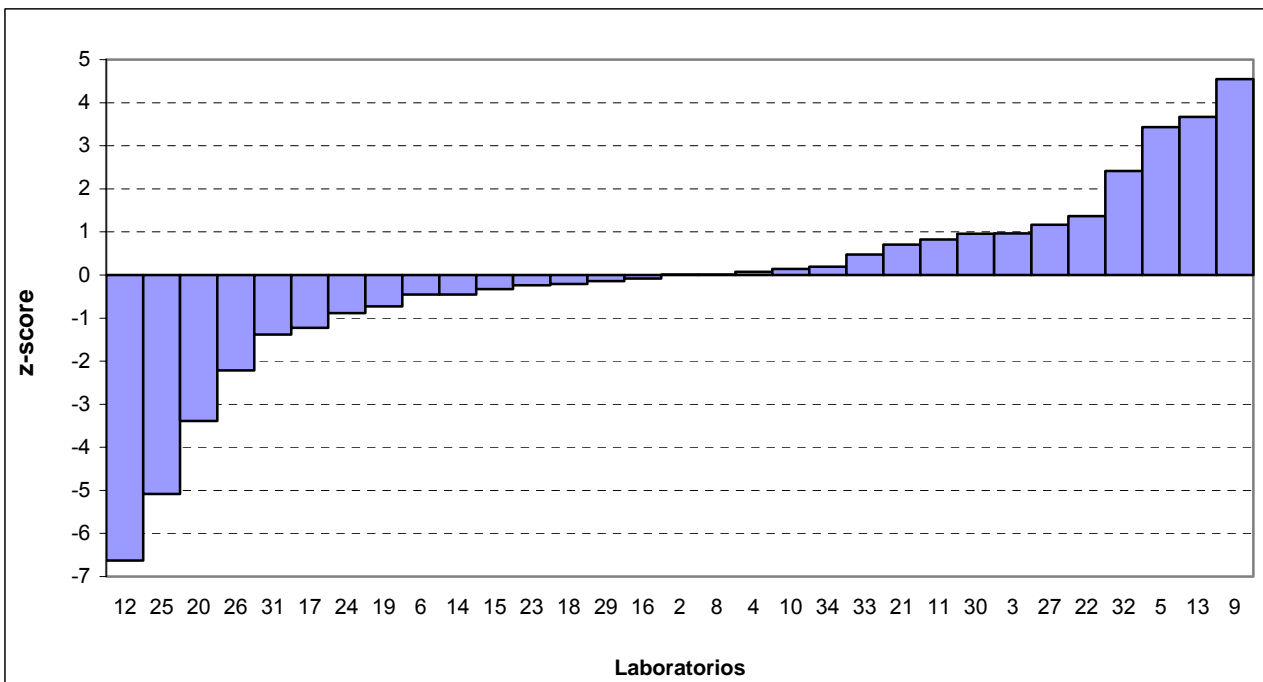


GRAFICO 9

Datos enviados por los participantes – Potasio

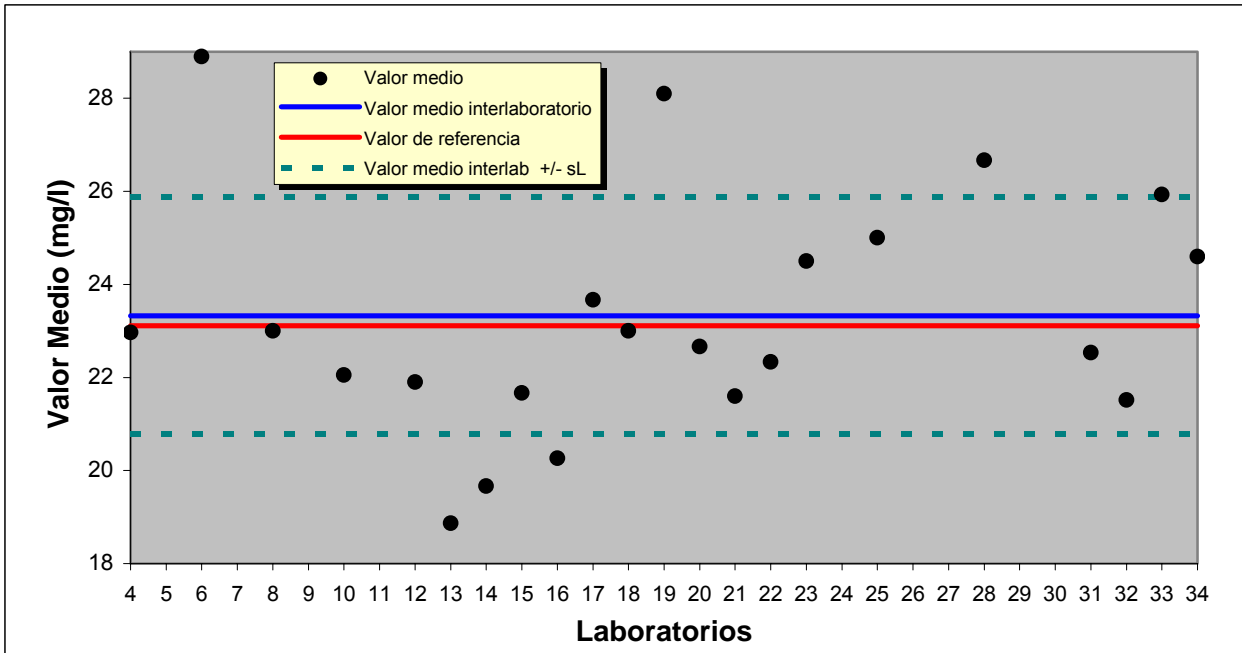


GRAFICO 18

Parámetro z – Potasio

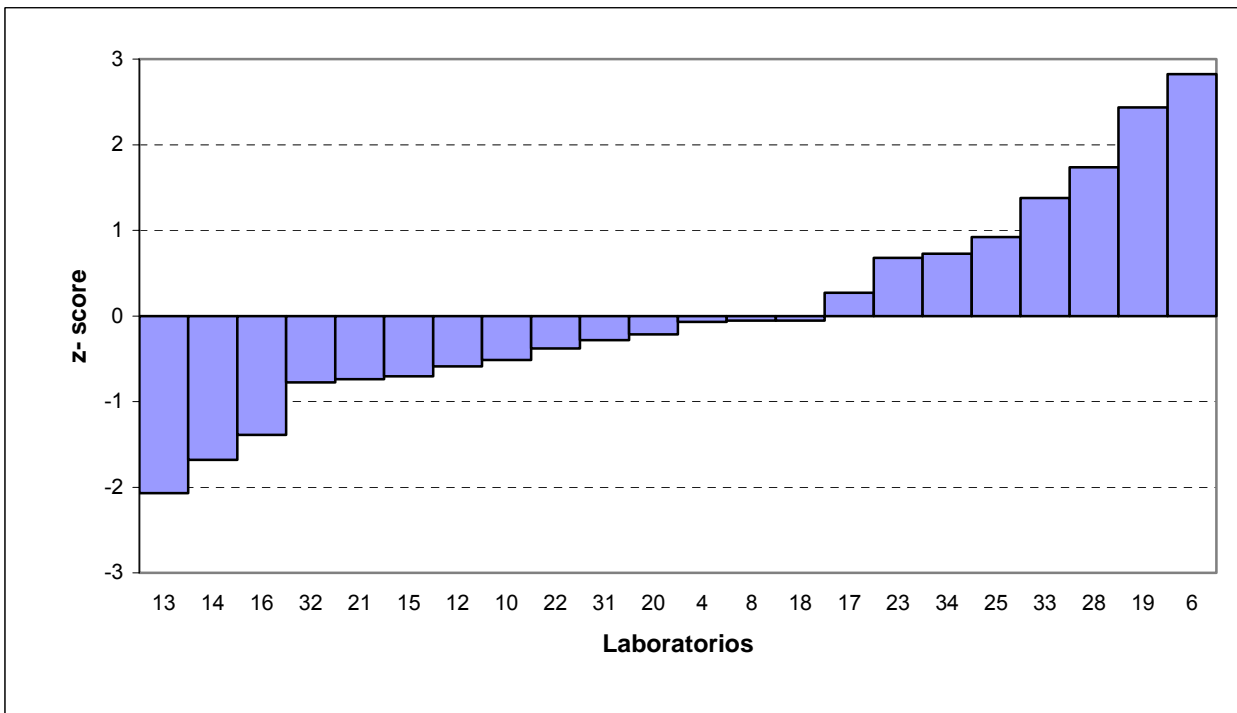
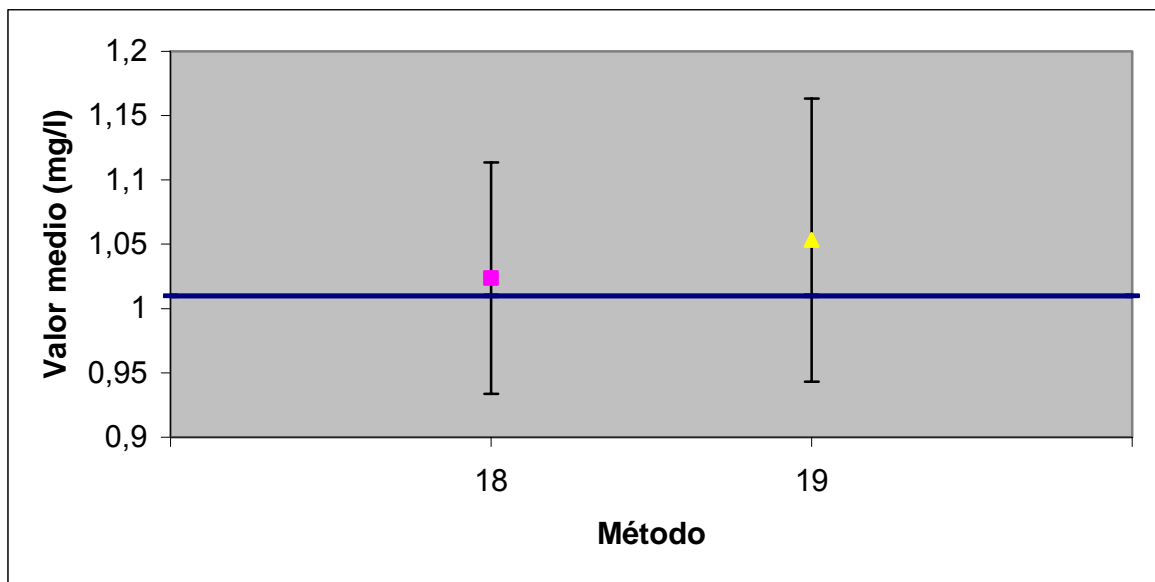


GRAFICO Nº 19

Desviación según método – Fluoruro

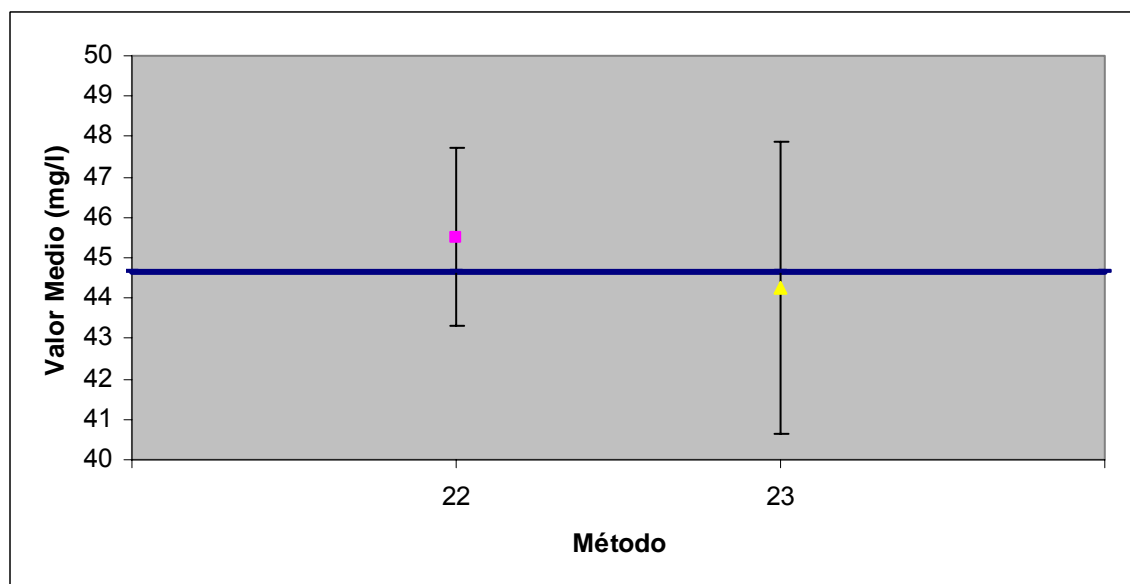


18: Espectrofotometría (decoloración laca de circonio).

19: Electrodo selectivo fluoruro.

GRAFICO Nº 20

Desviación según método – Calcio

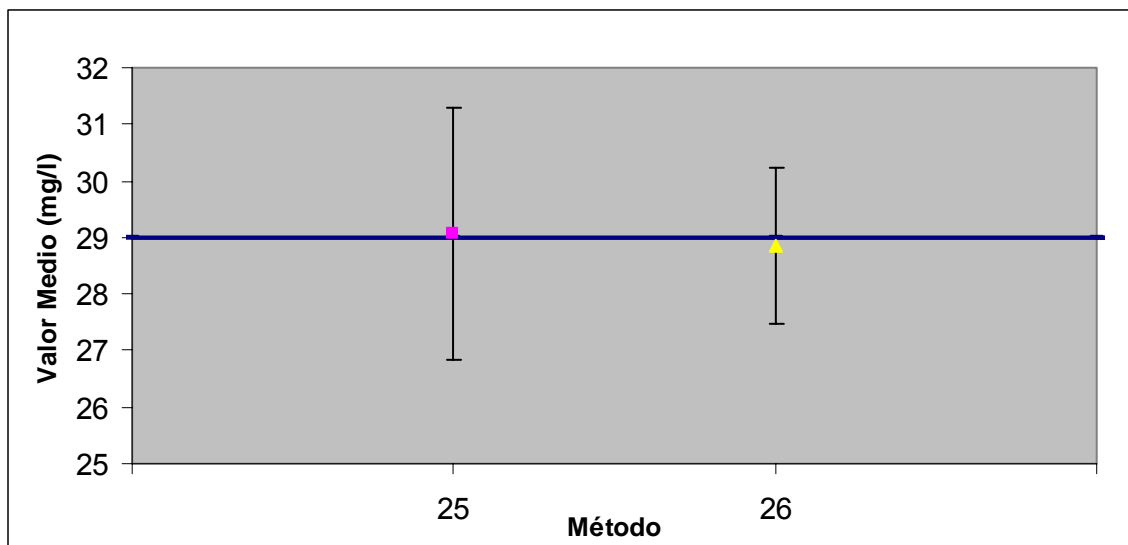


22: Volumetría (EDTA).

23: Espectrometría de absorción atómica.

GRAFICO Nº 21

Desviación según método – Magnesio

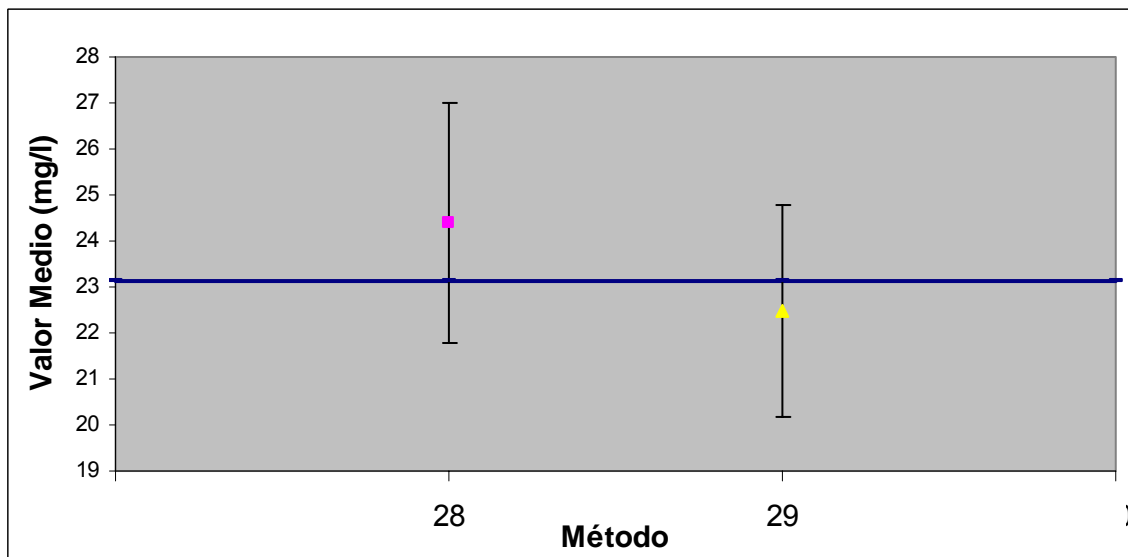


25: Volumetría (EDTA).

26: Espectrometría de absorción atómica.

GRAFICO Nº 22

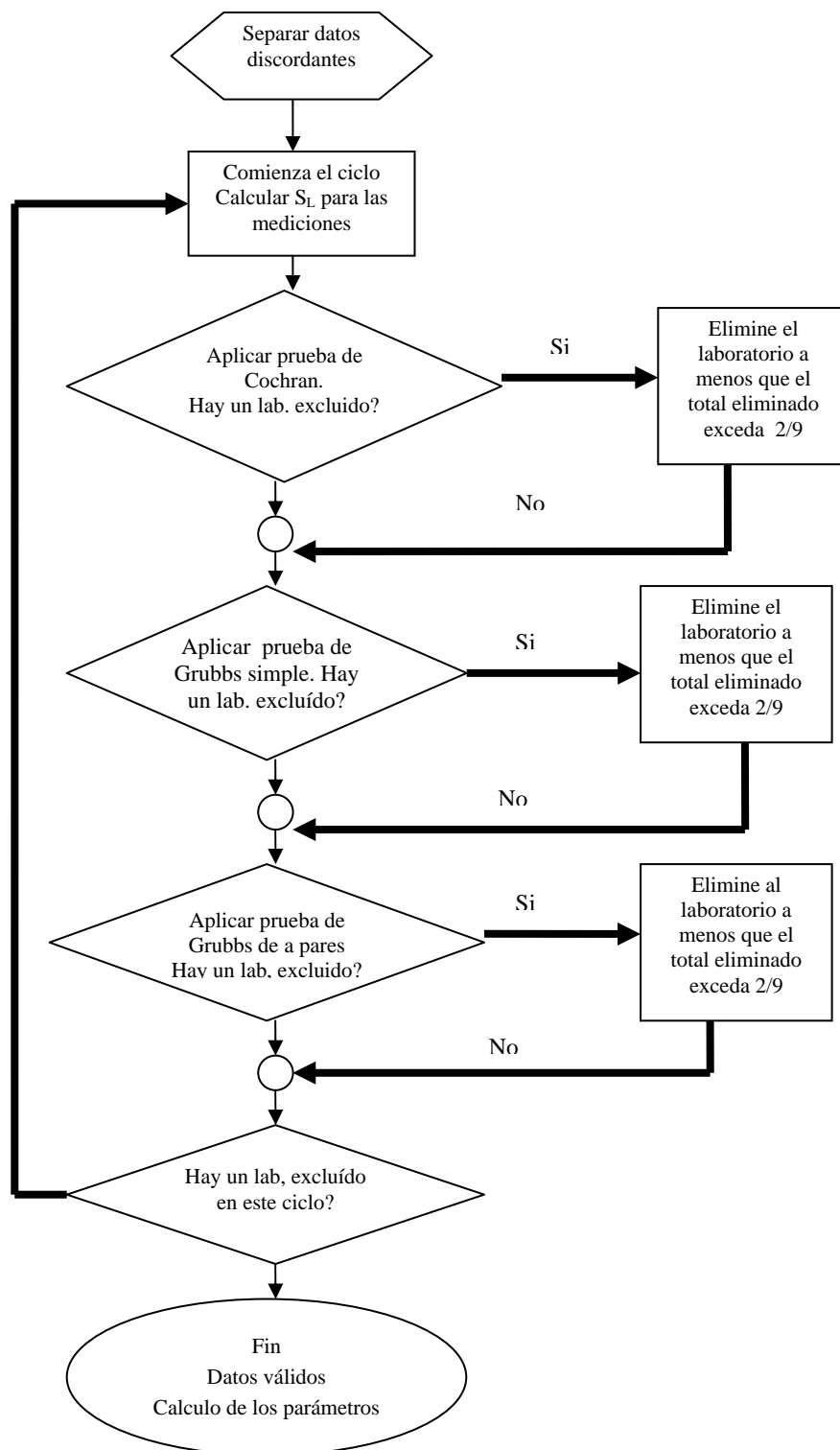
Desviación según método – Potasio



28: Espectrometría de emisión (llama).

29: Espectrometría de absorción atómica

ANEXO II



ANEXO III

Definiciones

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.

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

Desviación estándar de 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.

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

Incertidumbre: parámetro, asociado con el resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían ser razonablemente atribuidos al mesurando. En otras palabras, la incertidumbre es un intervalo de valores en donde existe una alta probabilidad, con un dado nivel de confianza, de que se encuentre el valor verdadero de la medición.

Tratamiento de los resultados

Definiciones generales

número de resultados = n

resultados = x_i

Valor medio = $x_{1/2}$ = media aritmética = $(\sum x_i) / n$

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

% de desvío respecto del valor medio = $[(x_i - x_{1/2}) / x_{1/2}] \cdot 100$

% de desvío respecto del valor de referencia = $[(x_i - x_{ref}) / x_{ref}] \cdot 100$

Definición del parámetro z

El primer paso para evaluar un resultado es calcular cuán apartado está ese dato del valor asignado o del valor de referencia, es decir: $x_i - x_{ref}$ (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 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 debiera tener valores tales que $|z| < 2$.

Es posible establecer entonces la siguiente clasificación:

$|z| \leq 2$ satisfactorio

$2 < |z| < 3$ cuestionable

$|z| \geq 3$ no satisfactorio

Prueba de Grubbs

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

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

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

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

Prueba de Cochran

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

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

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.
