

Instituto Nacional de Tecnología Industrial

Parque Tecnológico Miguelete
Avenida Gral. Paz 5445
Casilla de Correo 157
B1650KNA - San Martín, Buenos Aires
Teléfono (54-11) 4724-6200 / 6300 / 6400
Interno: 6323
www.inti.gov.ar/interlaboratorios
interlab@inti.gov.ar



ENSAYO INTERLABORATORIO

“Aguas – Parámetros Básicos”

Ensayo N° 2 – Año 2005

Informe de resultados

Índice

<u>Lista de participantes</u>	3
<u>1. Introducción</u>	5
<u>2. Muestras enviadas</u>	6
<u>3. Resultados enviados por los participantes</u>	6
<u>4. Evaluación del desempeño de los laboratorios</u>	15
<u>5. Tratamiento estadístico de los resultados</u>	16
<u>6. Comparación de los resultados obtenidos según el método utilizado</u>	24
<u>7. Comentarios</u>	24
<u>8. Referencias bibliográficas</u>	27
<u>Anexo I - Gráficos</u>	28
<u>Anexo II - Diagrama de flujo</u>	49
<u>Anexo III - Definiciones</u>	50

Lista de participantes

AGUAS ARGENTINAS S.A.

Laboratorio de Planta San Martín
La Pampa 452
(1426) Ciudad de Buenos Aires

AGUAS ARGENTINAS S.A.

Laboratorio de Planta General Belgrano
Caseros 269
(1405) Bernal, Buenos Aires

ARGENTAGUAS S.R.L.

Av. Warnes 354
(1414) Ciudad de Buenos Aires

BIOMED NOA S.R.L.

Laboratorio Toxicología
Monteagudo 368
(4000) San Miguel de Tucumán

CENTRALES DE LA COSTA ATLÁNTICA S.A.

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

CEQUIMAP, CENTRO DE QUÍMICA APLICADA

Univ. Nac. Córdoba
Laboratorio de Agua
Medina Allende esq. Haya de la Torre
(5000) Ciudad Universitaria, Córdoba

CIATI A.C.

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

**COMISIÓN DE CONTROL ANALÍTICO Y
AMPLIACIÓN DE COBERTURA**

Laboratorio Aguas y Metales
Calzada de Tlalpan 4492, Col. T. Guerra
(14050) Tlalpan D.F., México

CROMAQUIM S.R.L.

República Argentina 2815
(1822) Valentín Alsina, Buenos Aires

C&D LABORATORIO

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

**EMPRESA PROVINCIAL DE ENERGÍA CÓRDOBA
(E.P.E.C.)**

Div. Gestión Ambiental, Lab. Físicoquímico
Arturo Orgaz 1279 esq. Costanera
(5000) Bo. Villa Páez, Córdoba

**ENTE PROVINCIAL DEL AGUA Y DE
SANEAMIENTO (EPAS)**

San Juan 825
(5500) Mendoza. Mendoza

FOOD CONTROL S.A.

Santiago del Estero 1154
(1136) Ciudad de Buenos Aires

FUNESIL

Laboratorio de Control de la Calidad
Rawson 1899
(5900) Villa María, Córdoba

GRUPO INDUSER S.R.L.

Caseros 1613
(1832) Lomas de Zamora, Buenos Aires

INDUSLAB S.R.L.

Laboratorio de Análisis, Agua, Petróleo y Gas
Roque S. Peña 4
(8307) Catriel, Río Negro

I.S.E.T.A.

Laboratorio de Análisis
Irigoyen 931
(6500) 9 de Julio, Buenos Aires

INTI - Concepción del Uruguay

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

INTI – Frutas y Hortalizas

Servicios y envases y embalajes
Aráoz 1511 y Acceso Sur
(5507) Luján de Cuyo, Mendoza

INTI-Química

Lab. Análisis de Trazas
Av. Gral. Paz 5445
(1650) San Martín, Buenos Aires

INTI-Química

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

LABORATORIO L.A.A.I.

Laboratorio Analítico Agro-Industrial
Av. España 1566
Paysandú, Uruguay

LABORATORIO LYCA S.A.
Niza 1769
(C1416BOA) Ciudad de Buenos Aires

MICROQUIM S.A.
Av. Triunvirato 3447
(1427) Ciudad de Buenos Aires

MUNICIPALIDAD DE C. RIVADAVIA
Laboratorio de Aguas y Efluentes
Moreno 815
(V9000DAG) C. Rivadavia, Chubut

PROANALISIS S.A.
A.J. Carranza 1941 / 47
(1414) Ciudad de Buenos Aires

REPSOL YPF S.A.
Refinería de La Coruña
Polígono de Bens s/n
(15008) La Coruña, España

ROWEN QUÍMICA S.A.I.C.
Roque S. Peña 3580
(1752) Lomas del Mirador, Buenos Aires

**SEC. MEDIO AMBIENTE Y DESARROLLO
SUSTENTABLE, MIN. DE LA PRODUCCIÓN**
Laboratorio Ambiental
Bolívar 655 PB.
(4400) Salta

**SUBSECRETARÍA DE DESARROLLO,
ECOLOGÍA Y CONTROL AMBIENTAL**
Laboratorio de Agua – Paraná
Laprida 386
(3100) Paraná, Entre Ríos

SECEGRIN - CERIDE
Güemes 3450
(3000) Santa Fe, Santa Fe

UTN – FRRe
GISTAQ
French 414
(3500) Resistencia, Chaco

YPF S.A.
Complejo Industrial Luján de Cuyo
Laboratorio Refinería
Brandsen s/n
(5507) Luján de Cuyo, Mendoza

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.

Esta intercomparación es la segunda ronda organizada sobre una muestra real, aunque ya se cuenta con suficientes antecedentes en análisis de aguas por otros ejercicios organizados previamente.

En el presente ensayo hay un ingreso de nuevos participantes, por lo tanto les damos la bienvenida y esperamos que nos acompañen en los próximos ejercicios. Para los laboratorios que han participado en la primera ronda de la intercomparación agradecemos que nos ayuden a la continuidad de la actividad.

La evaluación de los ensayos interlaboratorios 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

Preparación de las muestras

Se enviaron botellas conteniendo la misma muestra de agua de un pozo domiciliario en servicio.

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

Se fraccionaron las muestras en frascos plásticos blancos sin uso de 500 cm³ y 1000 cm³.

Los envases utilizados fueron previamente lavados convenientemente y mantenidos con agua desmineralizada por una semana.

Se enjuagaron con la solución muestra y el fraccionamiento se realizó manualmente en campana de flujo laminar.

Las botellas fueron numeradas 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 y se mencionan a continuación.

3.1.1. Determinación de cloruro

- 1) Argentometría (indicador cromato de potasio). Laboratorios: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 13, 14, 15, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 25, 27, 28, 31 y 33
- 2) Volumetría con nitrato mercúrico. Laboratorio: 10
- 3) Cromatografía iónica (detector conductimétrico). Laboratorios: 24 y 26
- 4) Electrodo selectivo de cloruro: Laboratorio: 11

3.1.2. Determinación de nitrato

- 5) Espectrofotometría directa (UV, 220 nm): Laboratorios: 4, 5, 7, 18, 21, 22, 23, 31 y 32
- 6) Espectrofotometría (reducción con cadmio) Laboratorios: 6, 10, 11, 19, 25 y 33
- 7) Espectrofotometría (brucina) Laboratorios: 1 y 3
- 8) Espectrofotometría (ácido fenol disulfónico). Laboratorios: 17 y 27
- 9) Cromatografía iónica (detector conductimétrico). Laboratorios: 24 y 26
- 10) Electrodo selectivo nitrato: Laboratorios: 2 y 31

3.1.3. Determinación de sulfato

- 11) Turbidimetría (turbidímetro – espectrofotómetro). Laboratorios: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 17, 18, 19, 20, 21, 23, 25, 27, 28, 31, 32 y 33
- 12) Gravimetría. Laboratorios: 2, 8, 14 y 22
- 13) Cromatografía iónica (detector conductimétrico). Laboratorios: 24 y 26

3.1.4 Determinación de calcio

- 14) Volumetría (EDTA). Laboratorios: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 12, 15, 17, 22, 24, 25, 27, 31 y 32
- 15) Espectrometría de absorción atómica. Laboratorios: 11, 14, 18, 19, 21, 23, 26, 28, 29, 30 y 33

3.1.5 Determinación de magnesio

- 16) Volumetría (EDTA). Laboratorios: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 12, 15, 17, 22, 24, 25, 27, 31 y 32
- 17) Espectrometría de absorción atómica. Laboratorios: 11, 14, 18, 19, 21, 23, 28, 29, 30 y 33
- 18) Espectrometría de emisión (ICP - MS). Laboratorio: 13

3.1.6 Determinación de potasio

- 19) Espectrometría de emisión (llama). Laboratorios: 2, 7, 10, 12, 17, 18, 21, 22, 25, 31 y 32
- 20) Espectrometría de absorción atómica. Laboratorios: 11, 14, 19, 23, 26, 28, 29, 30 y 33

3.1.7 Determinación de sodio

- 21) Espectrometría de emisión (llama). Laboratorios: 2, 4, 7, 10, 12, 17, 18, 21, 22, 25, 31 y 32
- 22) Espectrometría de absorción atómica. Laboratorios: 11, 14, 23, 26, 28, 29, 30 y 33
- 23) Espectrometría de emisión (ICP - MS). Laboratorio: 13
- 24) Electrodo selectivo sodio. Laboratorios: 15 y 27

3.1.8 Determinación de sólidos totales

- 25) Gravimetría. Laboratorios: 1, 2, 3, 4, 5, 8, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 18, 19, 21, 22, 24, 25, 26, 27, 28, 31, 32 y 33
- 26) Por cálculo (residuo conductimétrico y otros). Laboratorios: 6 y 7

3.2 Datos enviados

Los datos enviados por los participantes pueden verse en las tablas 1, 2 y 3.

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

En los gráficos 1 a 13 (ver Anexo I) se pueden observar la desviación de todos los resultados respecto del 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

Lab.	Muestra	Cloruro (mg/l)		Nitrato (mg/l)		Sulfato (mg/l)		Calcio (mg/l)		
		N°	Conc.	Incert.	Conc.	Incert.	Conc.	Incert.	Conc.	Incert.
1	11		25,6	NI	60,5	NI	46,5	NI	15,5	NI
2	38, 39		28	1	53	1	10	1	15	1
3	31		34	1 %	94,23	1,3 %	7,77	5,5 %	25	5,3 %
4	12		24,75	3,18	57,56	2,19	7,66	0,35	15,36	5,08
5	6		5,1	2	53,3	2	7,5	4	15,5	NI
6	28		28,51	NI	0,561	NI	8,00	NI	14,43	NI
7	25		25	1	48	0,05	< 1	0,2	14	1
8	30		4,7	0,2	-	-	11,1	0,4	10	0,3
9	7		-	-	-	-	-	-	-	-
10	13		22	2	61,3	0,1	8,1	0,2	16,9	0,5
11	22		24	1	52	1,5	6,7	NI	18	NI
12	40, 41		26,6	NI	57,0	NI	9	NI	16,8	NI
13	18		25,96	NI	-	-	7,55	NI	-	-
14	14		24,5	0,3	48	1	8	7	18,3	9,7
15	21		25	3	-	-	40,5	3	16,5	0,5
16	8		-	-	-	-	-	-	-	-
17	1		26	2,0	60	1,0	8	1,0	16	1,0
18	32, 33		24,7	0,4	51	3	< 10	0,5	16,7	0,9
19	10		25,5	0,5	48,7	-	7,8	NI	16,30	NI
20	5		25,3	2	-	-	1	NI	-	-

TABLA 1 (continuación)
Datos enviados por los participantes

Lab.	Muestra	Cloruro (mg/l)		Nitrate (mg/l)		Sulfate (mg/l)		Calcio (mg/l)	
N°	N°	Conc.	Incert.	Conc.	Incert.	Conc.	Incert.	Conc.	Incert.
21	26	24	1	45,3	0,5	9	1	20	1
22	27	21,8	1,2	12,4	1,6	6,6	2,14	13,5	1,0
23	36, 37	26,8	0,2	58,7	0,6	10	1	13,8	0,2
24	19	23,5	1,5	55	2,5	7,6	0,5	16,5	0,7
25	9	24	1	9,3	0,2	80	5	17	3
26	2	23	NI	49	NI	7	NI	3,5	NI
27	29	25,78	0,03	47,61	2,10	4,16	0,45	18,04	0,03
28	34, 35	29,5	NI	55,8	NI	7,4	NI	16,3	NI
29	16	-	-	-	-	-	-	16,8	1,2
30	20	-	-	-	-	-	-	15,25	0,91
31	3	24,6	1,5 %	32,6	2,1 %	3,5	1,7 %	28	1,6 %
32	17	-	-	8,5	0,5	6,6	0,5	18	2
33	23	25	0,8	19,8	0,7	10	2,8	16	1,7

TABLA 2
Datos enviados por los participantes

Lab.	Muestra	Magnesio (mg/l)		Potasio (mg/l)		Sodio (mg/l)		Alcalinidad total (mg/l)	
		Conc.	Incert.	Conc.	Incert.	Conc.	Incert.	Conc.	Incert.
1	11	8,4	NI	-	-	-	-	368,9	NI
2	38, 39	10	1	8,1	0,1	179	1	378	10
3	31	3	5,3 %	-	-	-	-	411	1,2 %
4	12	9,72	3,05	-	-	32,85	0,32	429,33	2,87
5	6	9,3	NI	-	-	-	-	373,1	5
6	28	9,24	NI	7,78	NI	156,85	NI	367	NI
7	25	10	1	5,1	0,1	123	1	377	1
8	30	16,1	0,3	-	-	-	-	385	3
9	7	-	-	-	-	-	-	366	22
10	13	8,2	0,4	3,2	0,1	180	3	371	11
11	22	9	NI	7	NI	169	NI	-	-
12	40, 41	9,2	NI	7,2	NI	176	NI	377	NI
13	18	8,85	NI	-	-	156,5	NI	373,09	NI
14	14	8,9	0,9	7,6	0,8	173,6	NI	369,5	1,0
15	21	9,2	0,5	-	-	173	5	373	2
16	8	-	-	-	-	-	-	390	23
17	1	9	1,0	12	1,0	175	1,0	382	5,0
18	32, 33	8,5	0,4	8,5	0,1	165	4	375	3
19	10	8,70	NI	8,4	NI	167,5	NI	377	NI
20	5	-	-	-	-	-	-	9,3 epm	2 epm

TABLA 2 (continuación)
Datos enviados por los participantes

Lab.	Muestra	Magnesio (mg/l)		Potasio (mg/l)		Sodio (mg/l)		Alcalinidad total (mg/l)	
		Conc.	Incert.	Conc.	Incert.	Conc.	Incert.	Conc.	Incert.
21	26	9	0,1	11	2	194	10	438	2
22	27	8,0	0,5	8,4	0,12	177	2	404,0	1,7
23	36, 37	8,60	0,09	8,1	0,1	163	2	382	5
24	19	8,4	0,5	-	-	-	-	375	18
25	9	10	2	7,0	0,5	136	5	440	20
26	2	-	-	10	NI	160	NI	365	NI
27	29	9,97	0,03	-	-	163	2	374,9	0,1
28	34, 35	8,86	NI	7,63	NI	174	NI	371	NI
29	16	8,98	0,34	7,71	0,32	174	10	-	-
30	20	8,08	0,48	6,98	0,42	187,71	18,77	-	-
31	3	3,6	1,5 %	8,5	1,9 %	174	1,4 %	353,4	1,1 %
32	17	12	2	7,8	0,4	130	10	367	8
33	23	8	0,8	8	NI	158	7	266,7	2,5

TABLA 3
Datos enviados por los participantes

Lab. N°	Muestra N°	pH		Conductividad (µS/cm)		Dureza total (mg/l)		Sólidos totales (mg/l)	
		Valor	Incert.	Valor	Incert.	Conc.	Incert.	Conc.	Incert.
1	11	7,92	NI	810 (20 °C)	NI	73,5	NI	720	NI
2	38, 39	8,0	0,1	870 (25 °C)	10	78	2	594	6
3	31	7,4	0,5 %	892 (25 °C)	0,5 %	73	5,3 %	5,1	5,1 %
4	12	7,79	0,02	864,33 (25 °C)	1,43	77,43	2,72	590	30,5
5	6	8,1	5	793 (20 °C)	NI	83,3	6	598	NI
6	28	7,80	NI	778 (20 °C)	NI	74	NI	667,26	NI
7	25	8,02	0,02	819 (20 °C)	1	77	1	571	1
8	30	7,05	0,01	-	-	81	4	532	0,01
9	7	8,1	0,1	845 (25 °C)	17	-	-	-	-
10	13	8,09	0,09	778 (20 °C)	2	76	3	609	5
11	22	7,9	0,1	-	-	82	NI	500	NI
12	40, 41	8,3	NI	859 (25 °C)	NI	80,0	NI	596	NI
13	18	8,08	NI	856,0 (20 °C)	NI	76,91	NI	550,5	NI
14	14	8,2	0,05	781 (20 °C) *	10	79,0	0,7	576	10
15	21	7,97	0,05	768 (20 °C)	5	79,8	2	554	11
16	8	7,94	0,07	848 (25 °C)	17	-	-	-	-
17	1	8,1	0,02	838 (25 °C)	3,0	79	5,0	-	-
18	32, 33	8,0	0,1	886 (25 °C)	3	76	3	590	44
19	10	8,1	0,03	783 (20 °C)	17	75	NI	578	NI
20	5	7,95	0,1	770,0 (20 °C)	NI	78,4	2	-	-

* participante 14 informa a 25 °C: 871 ± 10

TABLA 3 (continuación)
Datos enviados por los participantes

Lab.	Muestra	pH		Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)		Dureza total (mg/l)		Sólidos totales (mg/l)	
		Valor	Incert.	Valor	Incert.	Conc.	Incert.	Conc.	Incert.
21	26	8,1	0,1	1052 (25 °C)	10	71	2	554	10
22	27	7,80	0,16	923,0 (20 °C)	30,8	66,7	3,3	574,0	27,9
23	36, 37	8,1	0,1	824 (25 °C)	3	76	1	-	-
24	19	8,1	0,14	780 (20 °C)	15	76	3,5	600	15
25	9	7,90	0,05	730 (20 °C)	10	86	5	570	30
26	2	8,16	NI	766 (20 °C)	NI	72	NI	544,4	NI
27	29	8,19	0,01	813 (20 °C)	NI	86,65	0,03	552	NI
28	34, 35	8,20	NI	1120 (25 °C)	NI	93,0	NI	748	NI
29	16	-	-	-	-	-	-	-	-
30	20	8,36	0,14	763 (20 °C)	9	-	-	-	-
31	3	8,36	1,1 %	755,6 (20 °C)	1,8%	84,8	0,7 %	614	0,9
32	17	7,8	0,2	930 (20 °C)	1	97	6	607	5
33	23	7,8	0,1	706,3 (20 °C)	5	75,4	2,5	550	16,9

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 (ver punto 8 del presente informe).

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 = valor informado por cada laboratorio

x_{ref} = valor medio interlaboratorio

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

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

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

Dado que en cada uno de los interlaboratorios realizados previamente 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:

Desviación estándar relativa	P B - 2003 %	P B - 2005 %
Cloruro	4,8	7,2
Nitrato	12,7	9,4
Sulfato	9	13,4
Calcio	7,6	9,4
Magnesio	7,7	7,0
Potasio	14,2	6,9
Sodio	6,2	7,2
pH	2,5	2,0
Conductividad	6,8	3,8 (20 °C); 2,5 (25 °C)
Alcalinidad total	5,6	5,7
Dureza total	5,3	5,9
Sólidos totales	2,5	5,9

A modo de comparación, se muestra la desviación estándar relativa porcentual obtenida para algunos parámetros en ejercicios anteriores realizados sobre muestras sintéticas.

Analito	Cl	NO ₃	SO ₄	Ca	Mg	K
S_L Aguas 96	4,5 %	7,6 %	11,4 %	7,9 %	9,3 %	--
S_L Aguas 98	3,4 %	8,1 %	15,2 %	3,4 %	4,2 %	--
S_L Aguas 00	6,3 %	8,0 %	6,1 %	5,1 %	5,8 %	--
S_L Aguas 02	5,3 %	6,6 %	11,4 %	8,5 %	7,2 %	8,8 %
S_L Aguas 04	6,1 %	8,6 %	9,0 %	4,6 %	3,7 %	11,0 %

Los valores de z para cada uno de los parámetros así obtenidos pueden verse en los gráficos 14 a 26.

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. Se aplicó la prueba de Grubbs, que se describe en el Anexo III de este informe.

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 III.

La secuencia de operaciones realizadas se describe en el diagrama de flujo que se muestra en el ANEXO II.

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 parámetros.

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

Parámetro	Unidad	Valor medio interlab	Mediana	Desv. estándar Interlab.	Desv. estándar interlab. relativa %
pH	-	8,04	8,05	0,16	1,99
Conductividad (20 °C)	µS/cm	784,0	780,5	29,49	3,76
Conductividad (25 °C)	µS/cm	859,73	861,66	21,32	2,48
Cloruro	mg/l	25,18	25,00	1,81	7,19
Nitrato	mg/l	53,43	51,00	5,03	9,41
Sulfato	mg/l	8,01	7,80	1,07	13,36
Potasio	mg/l	7,79	7,8	0,54	6,93
Sodio	mg/l	169,6	169	12,2	7,19
Calcio	mg/l	16,26	16,30	1,53	9,41
Magnesio	mg/l	8,96	8,98	0,63	7,03
Sólidos totales	mg/l	577	577	34,1	5,91
Alcalinidad total	mg/l	382,6	375	21,9	5,72
Dureza total	mg/l	77,55	77,43	4,60	5,93

En las Tablas 4, 5 y 6 se resumen los valores numéricos correspondientes a las desviaciones de todos los resultados enviados con respecto al valor medio interlaboratorio.

TABLA 4
Desvíos porcentuales respecto del valor medio interlaboratorio

Lab.	Muestra	Cloruro		Nitrato		Sulfato		Calcio	
N°	N°	Conc. (mg/l)	% desvío						
1	11	25,6	1,68	60,5	13,23	46,5	480,23	15,5	-4,67
2	38, 39	28	11,22	53	-0,81	10	24,78	15	-7,74
3	31	34	35,05	94,23	76,36	7,77	-3,04	25	53,76
4	12	24,75	-1,69	57,56	7,73	7,66	-4,42	15,36	-5,53
5	6	5,1	-79,74	53,3	-0,25	7,5	-6,41	15,5	-4,67
6	28	28,51	13,24	0,561	-98,95	8,00	-0,17	14,43	-11,25
7	25	25	-0,70	48	-10,17	< 1	-	14	-13,90
8	30	4,7	-81,33	-	-	11,1	38,51	10	-38,50
9	7	-	-	-	-	-	-	-	-
10	13	22	-12,61	61,3	14,73	8,1	1,07	16,9	3,94
11	22	24	-4,67	52	-2,68	6,7	-16,40	18	10,71
12	40, 41	26,6	5,66	57,0	6,68	9	12,30	16,8	3,33
13	18	25,96	3,11	-	-	7,55	-5,79	-	-
14	14	24,5	-2,68	48	-10,17	8	-0,17	18,3	12,55
15	21	25	-0,70	-	-	40,5	405,37	16,5	1,48
16	8	-	-	-	-	-	-	-	-
17	1	26	3,27	60	12,29	8	-0,17	16	-1,59
18	32, 33	24,7	-1,89	51	-4,55	< 10	-	16,7	2,71
19	10	25,5	1,29	48,7	-8,86	7,8	-2,67	16,30	0,25
20	5	25,3	0,49	-	-	1	-87,52	-	-

Nota: los desvíos presentados en la tabla pueden diferir ligeramente del cálculo directo porque provienen de una planilla de cálculo

TABLA 4 (continuación)
Desvíos porcentuales respecto del valor medio interlaboratorio

Lab.	Muestra	Cloruro		Nitrato		Sulfato		Calcio	
N°	N°	Conc. (mg/l)	% desvío	Conc. (mg/l)	% desvío	Conc. (mg/l)	% desvío	Conc. (mg/l)	% desvío.
21	26	24	-4,67	45,3	-15,22	9	12,30	20	23,01
22	27	21,8	-13,41	12,4	-76,79	6,6	-17,64	13,5	-16,97
23	36, 37	26,8	6,45	58,7	9,86	10	24,78	13,8	-15,12
24	19	23,5	-6,66	55	2,94	7,6	-5,17	16,5	1,48
25	9	24	-4,67	9,3	-82,59	80	898,25	17	4,56
26	2	23	-8,64	49	-8,29	7	-12,65	3,5	-78,47
27	29	25,78	2,40	47,61	-10,90	4,16	-48,09	18,04	10,95
28	34, 35	29,5	17,17	55,8	4,43	7,4	-7,66	16,3	0,25
29	16	-	-	-	-	-	-	16,8	3,33
30	20	-	-	-	-	-	-	15,25	- 6,21
31	3	24,6	-2,29	32,6	-38,99	3,5	-56,64	28	73,21
32	17	-	-	8,5	-84,09	6,6	-17,64	18	10,71
33	23	25	-0,70	19,8	-62,94	10	24,78	16	-1,59

Nota: los desvíos presentados en la tabla pueden diferir ligeramente del cálculo directo porque provienen de una planilla de cálculo

TABLA 5
Desvíos porcentuales respecto del valor medio interlaboratorio

Lab.	Muestra	Magnesio		Potasio		Sodio		Alcalinidad total	
N°	N°	Conc. (mg/l)	% desvío	Conc. (mg/l)	% desvío	Conc. (mg/l)	% desvío	Conc. (mg/l)	% desvío
1	11	8,4	-6,29	-	-	-	-	368,9	-3,58
2	38, 39	10	11,56	8,1	3,98	179	5,52	378	-1,21
3	31	3	-66,53	-	-	-	-	411	7,42
4	12	9,72	8,43	-	-	32,85	-80,64	429,33	12,21
5	6	9,3	3,75	-	-	-	-	373,1	-2,49
6	28	9,24	3,08	7,78	-0,13	156,85	-7,54	367	-4,08
7	25	10	11,56	5,1	-34,53	123	-27,50	377	-1,47
8	30	16,1	79,61	-	-	-	-	385	0,62
9	7	-	-	-	-	-	-	366	-4,34
10	13	8,2	-8,52	3,2	-58,92	180	6,10	371	-3,04
11	22	9	0,40	7	-10,14	169	-0,38	-	-
12	40, 41	9,2	2,63	7,2	-7,57	176	3,75	377	-1,47
13	18	8,85	-1,27	-	-	156,5	-7,75	373,09	-2,49
14	14	8,9	-0,71	7,6	-2,44	173,6	2,33	369,5	-3,43
15	21	9,2	2,63	-	-	173	1,98	373	-2,51
16	8	-	-	-	-	-	-	390	1,93
17	1	9	0,40	12	54,04	175	3,16	382	-0,16
18	32, 33	8,5	-5,18	8,5	9,11	165	-2,74	375	-1,99
19	10	8,70	-2,95	8,4	7,83	167,5	-1,26	377	-1,47
20	5	-	-	-	-	-	-	9,3 epm	21,53

Nota: los desvíos presentados en la tabla pueden diferir ligeramente del cálculo directo porque provienen de una planilla de cálculo

TABLA 5 (continuación)
Desvíos porcentuales respecto del valor medio interlaboratorio

Lab.	Muestra	Magnesio		Potasio		Sodio		Alcalinidad total	
N°	N°	Conc. (mg/l)	% desvío	Conc. (mg/l)	% desvío	Conc. (mg/l)	% desvío	Conc. (mg/l)	% desvío
21	26	9	0,40	11	41,21	194	14,36	438	14,48
22	27	8,0	-10,75	8,4	7,83	177	4,34	404,0	5,59
23	36, 37	8,60	-4,06	8,1	3,98	163	-3,92	382	-0,16
24	19	8,4	-6,29	-	-	-	-	375	-1,99
25	9	10	11,56	7,0	-10,14	136	-19,83	440	15,00
26	2	-	-	10	28,37	160	-5,68	365	-4,60
27	29	9,97	11,22	-	-	163	-3,92	374,9	-2,02
28	34, 35	8,86	-1,16	7,63	-2,05	174	2,57	371	-3,04
29	16	8,98	0,18	7,71	-1,03	174	2,57	-	-
30	20	8,08	-9,86	6,98	-10,40	187,71	10,65	-	-
31	3	3,6	-59,84	8,5	9,11	174	2,57	353,4	-7,64
32	17	12	33,87	7,8	0,13	130	-23,37	367	-4,08
33	23	8	-10,75	8	2,70	158	-6,86	266,7	-30,30

Nota: los desvíos presentados en la tabla pueden diferir ligeramente del cálculo directo porque provienen de una planilla de cálculo

TABLA 6
Desvíos porcentuales respecto del valor medio interlaboratorio

Lab.	Muestra	pH		Conductividad		Dureza total		Sólidos totales	
N°	N°	Valor	% desvío	Valor (µS/cm)	% desvío	Conc. (mg/l)	% desvío	Conc. (mg/l)	% desvío
1	11	7,92	-1,50	810 (20 °C)	3,32	73,5	-5,22	720	24,78
2	38, 39	8,0	-0,51	870 (25 °C)	1,19	78	0,58	594	2,95
3	31	7,4	-7,97	892 (25 °C)	3,75	73	-5,87	5,1	-99,12
4	12	7,79	-3,12	864,33 (25 °C)	- 0,06	77,43	-0,16	590	2,25
5	6	8,1	0,73	793 (20 °C)	1,15	83,3	7,41	598	3,64
6	28	7,80	-3,00	778 (20 °C)	- 0,76	74	-4,58	667,26	15,64
7	25	8,02	-0,26	819 (20 °C)	4,47	77	-0,71	571	-1,04
8	30	7,05	-12,32	-	-	81	4,45	532	-7,80
9	7	8,1	0,73	845 (25 °C)	- 1,71	-	-	-	-
10	13	8,09	0,61	778 (20 °C)	- 0,76	76	-2,00	609	5,54
11	22	7,9	-1,75	-	-	82	5,74	500	-13,35
12	40, 41	8,3	3,22	859 (25 °C)	- 0,09	80,0	3,16	596	3,29
13	18	8,08	0,49	856,0 (20 °C)	9,19	76,91	-0,83	550,5	-4,59
14	14	8,2	1,98	781 (20 °C)	- 0,38	79,0	1,87	576	-0,17
15	21	7,97	-0,88	768 (20 °C)	- 2,04	79,8	2,90	554	-3,99
16	8	7,94	-1,26	848 (25 °C)	-1,36	-	-	-	-
17	1	8,1	0,73	838 (25 °C)	- 2,53	79	1,87	-	-
18	32, 33	8,0	-0,51	886 (25 °C)	3,06	76	-2,00	590	2,25
19	10	8,1	0,73	783 (20 °C)	- 0,12	75	-3,29	578	0,17
20	5	7,95	-1,13	770 (20 °C)	- 1,78	78,4	1,09	-	-

Nota: los desvíos presentados en la tabla pueden diferir ligeramente del cálculo directo porque provienen de una planilla de cálculo

TABLA 6 (continuación)
Desvíos porcentuales respecto del valor medio interlaboratorio

Lab.	Muestra	pH		Conductividad		Dureza total		Sólidos totales	
		Valor	% desvío	Valor ($\mu\text{S/cm}$)	% desvío	Conc. (mg/l)	% desvío	Conc. (mg/l)	% desvío
21	26	8,1	0,73	1052 (25 °C)	22,36	71	-8,45	554	-3,99
22	27	7,80	-3,00	923,0 (20 °C)	17,73	66,7	-13,99	574,0	-0,52
23	36, 37	8,1	0,73	824 (25 °C)	- 4,16	76	-2,00	-	-
24	19	8,1	0,73	780 (20 °C)	- 0,51	76	-2,00	600	3,98
25	9	7,90	-1,75	730 (20 °C)	-6,88	86	10,89	570	-1,21
26	2	8,16	1,48	766 (20 °C)	- 2,29	72	-7,16	544,4	-5,65
27	29	8,19	1,85	813 (20 °C)	3,70	86,65	11,73	552	-4,33
28	34, 35	8,20	1,98	1120 (25 °C)	30,27	93,0	19,92	748	29,63
29	16	-	-	-	-	-	-	-	-
30	20	8,36	3,97	763 (20 °C)	- 2,68	-	-	-	-
31	3	8,36	3,97	755,6 (20 °C)	- 3,62	84,8	9,35	614	6,41
32	17	7,8	-3,00	930 (20 °C)	18,63	97	25,08	607	5,20
33	23	7,8	-3,00	706,3 (20 °C)	- 9,91	75,4	-2,77	550	-4,68

Nota: los desvíos presentados en la tabla pueden diferir ligeramente del cálculo directo porque provienen de una planilla de cálculo

6. COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS SEGÚN EL MÉTODO UTILIZADO

En los gráficos 40, 41 y 42 (Anexo I) se pueden 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 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 valor de z.

Analito	Satisfactorio	Cuestionable	No satisfactorio
Cloruro	20	4	4
Nitrato	18	-	7
Sulfato	17	3	7
Calcio	23	1	5
Magnesio	25	-	4
Potasio	16	-	5
Sodio	21	1	3
Alcalinidad total	25	3	2
pH	30	-	2
Conductividad	24	2	4
Dureza total	26	1	2
Sólidos totales	16	4	6

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

Año	% datos satisfactorios
2003	83,4
2005	78,8

Estos resultados en conjunto son satisfactorios.

Sin embargo, no es satisfactorio el grado de cumplimiento de los participantes con los requisitos solicitados en las planillas que acompañan a las muestras (expresión de los resultados, incertidumbre y descripción del método de ensayo).

También es importante recalcar la importancia de la revisión de los cálculos y la supervisión del informe de resultados ya que, por ejemplo, hay datos transcritos en forma errónea en la planilla.

7.1 Incertidumbre de medición

Se observa que los valores de incertidumbre consignados por los participantes son muy diversos aun en los casos en los cuales todos los participantes han utilizado el mismo método de ensayo (pH, conductividad, alcalinidad total, dureza total). Algunos de los valores informados coinciden con lo esperado para este tipo de mediciones y nivel de concentración, mientras que otros son inconsistentes (ver los gráficos 27 a 39).

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

Otros laboratorios simplemente no informan ningún valor de incertidumbre ni tampoco justifican por qué no completaron la planilla de resultados.

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 las Referencias bibliográficas.

También es importante destacar 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 III).

La incertidumbre de medición depende del método 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.

7.2 Ensayo de conductividad

Este ensayo merece algunas consideraciones particulares. Según las características del ensayo interlaboratorio detalladas durante la fase de inscripción, se indicaba que la medición de conductividad debía realizarse a 20 °C. La solicitud de temperatura requería que los equipos fueran usados en condiciones manuales y no en forma automática como funciona la mayoría de los equipos cuando se informan los resultados a 25 °C. Se quería evitar de esta forma el uso de algoritmos que no son conocidos ni verificables por los usuarios de los equipos.

Sin embargo los participantes han realizado los ensayos e informado a 20 °C, 25 °C y a las dos temperaturas. Para no declarar inválido el ensayo, se ha realizado una evaluación a las dos temperaturas separadamente. En los casos que los participantes no hubieran declarado la temperatura de ensayo en la planilla de resultados se les solicitó una declaración escrita.

7.3 Observaciones generales

Para una mejor evaluación de los resultados del interlaboratorio, se solicita a los participantes leer las instrucciones al momento de confeccionar el informe de resultados respetando las unidades y la forma de expresión de los mismos.

En muchos casos los requerimientos del ensayo interlaboratorio no están contemplados en la norma de ensayo que aplica el participante. Por lo tanto el participante debe adecuar la metodología y cumplir con los requisitos del ensayo interlaboratorio.

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, le solicitamos que nos consulten 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.

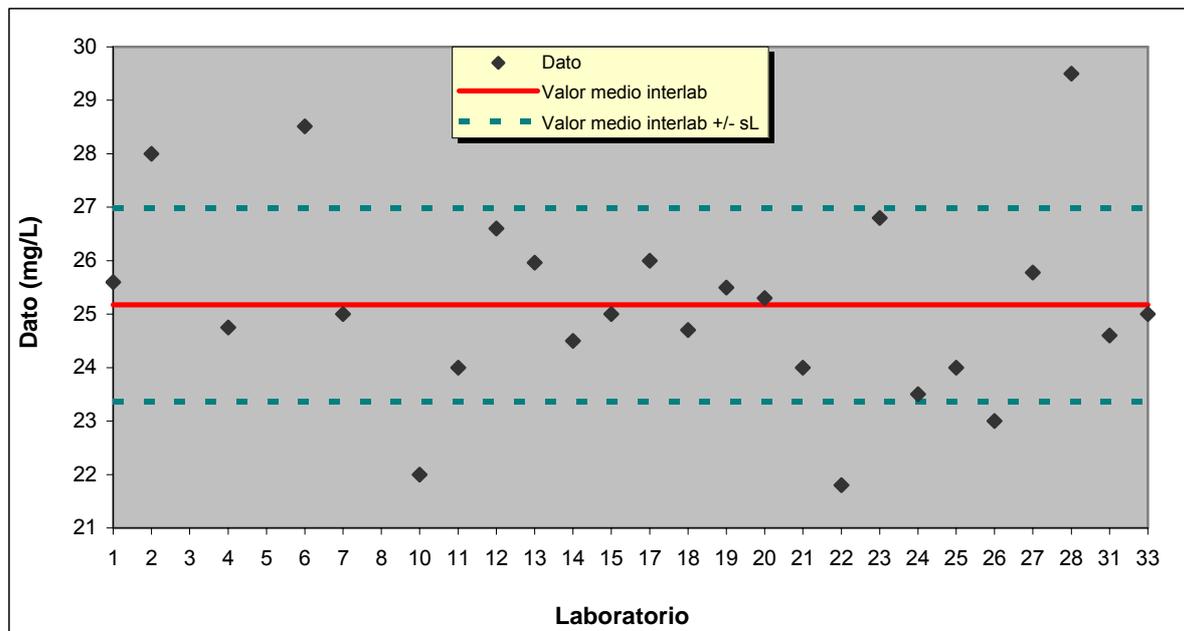
8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 8.1 ISO 5725, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results, part 1-6 (1994)
- 8.2 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.
- 8.3 ASTM E 691-79 Standard practice for conducting an interlaboratory test program to determine the precision of test methods.
- 8.4 Protocol for the design, conduct and interpretation of method-performance studies. Pure & Appl. Chem., Vol. 67, 2, 331-343 (1995).
www.iupac.org/publications/pac/1995/pdf/6702x0331.pdf
- 8.5 The international harmonized protocol for the proficiency testing of (chemical) analytical laboratories. Pure & Appl. Chem., Vol. 65, 9, 2123-2144 (1993).
www.iupac.org/publications/pac/1993/pdf/6509x2123.pdf
- 8.6 Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. EURACHEM/CITAC Guide, Second edition (2000) – www.eurachem.ul.pt
- 8.7 Guide to the expression of uncertainty in measurement. ISO, Geneva, Switzerland (1993).
- 8.8 Guidelines on Assessment and Reporting of Compliance with Specification – ILAC-G8:1996 - www.ilac.org

ANEXO I

GRÁFICO 1

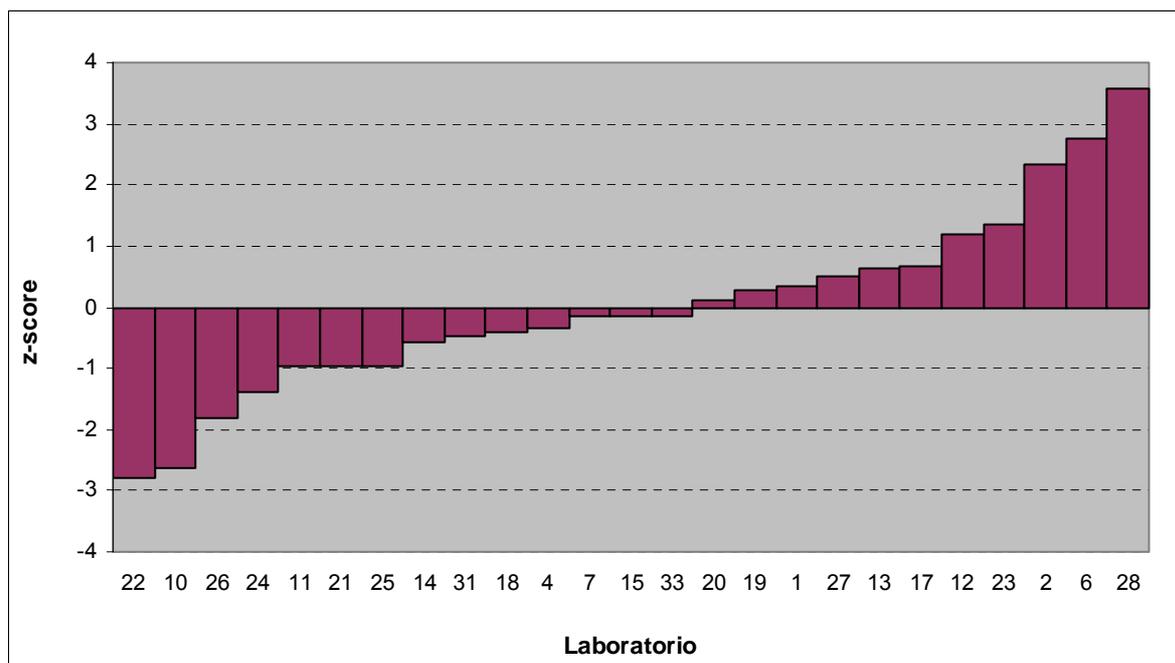
Datos enviados por los participantes – Cloruro



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 3, 5 y 8

GRÁFICO 14

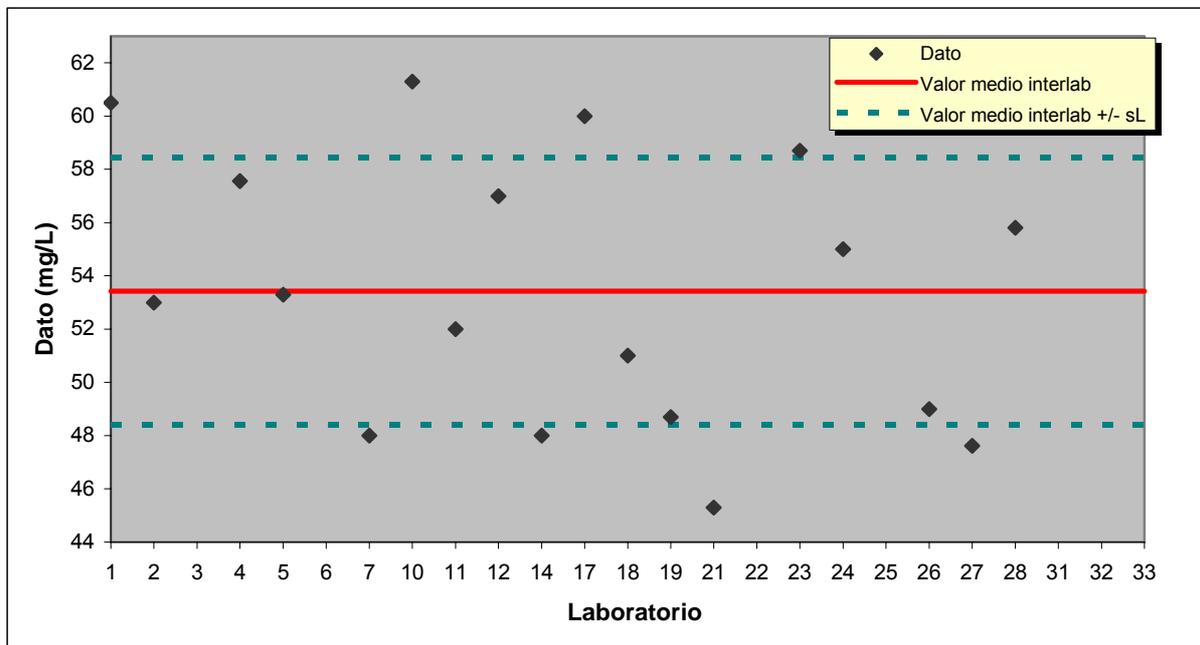
Parámetro z – Cloruro



Laboratorios cuyos valores z exceden el ámbito del gráfico: 3 (7,29), 5 (-16,59) y 8 (-16,92)

GRÁFICO 2

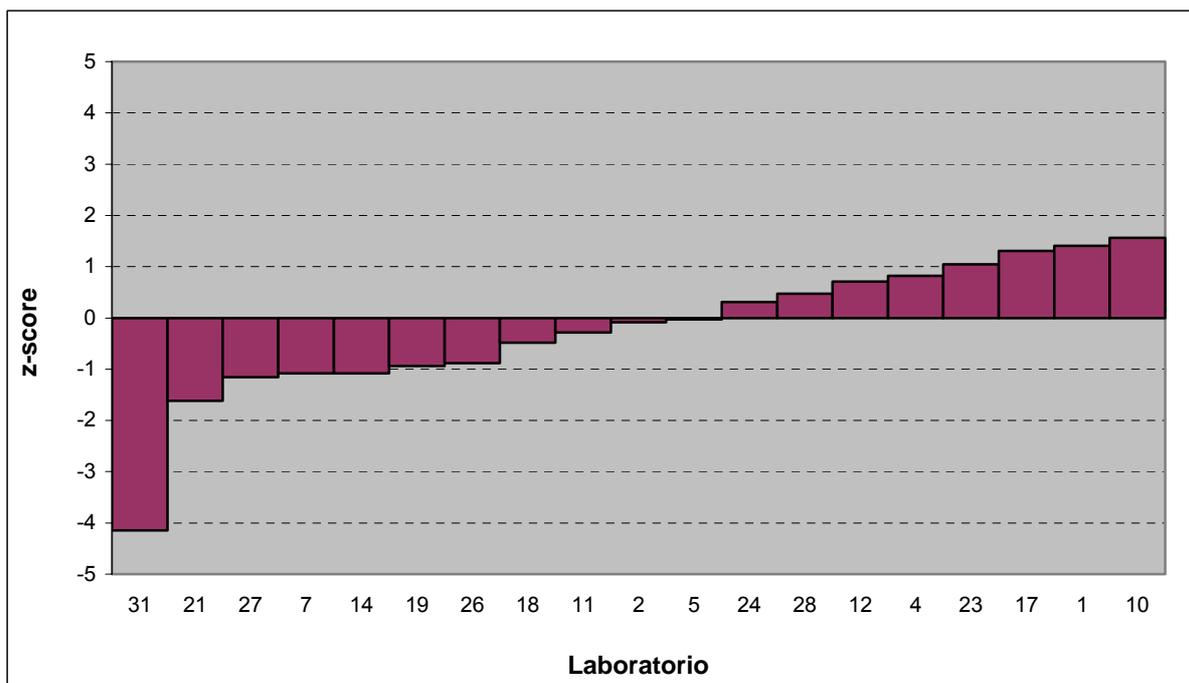
Datos enviados por los participantes – Nitrato



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 3, 6, 22, 25, 31, 32 y 33

GRÁFICO 15

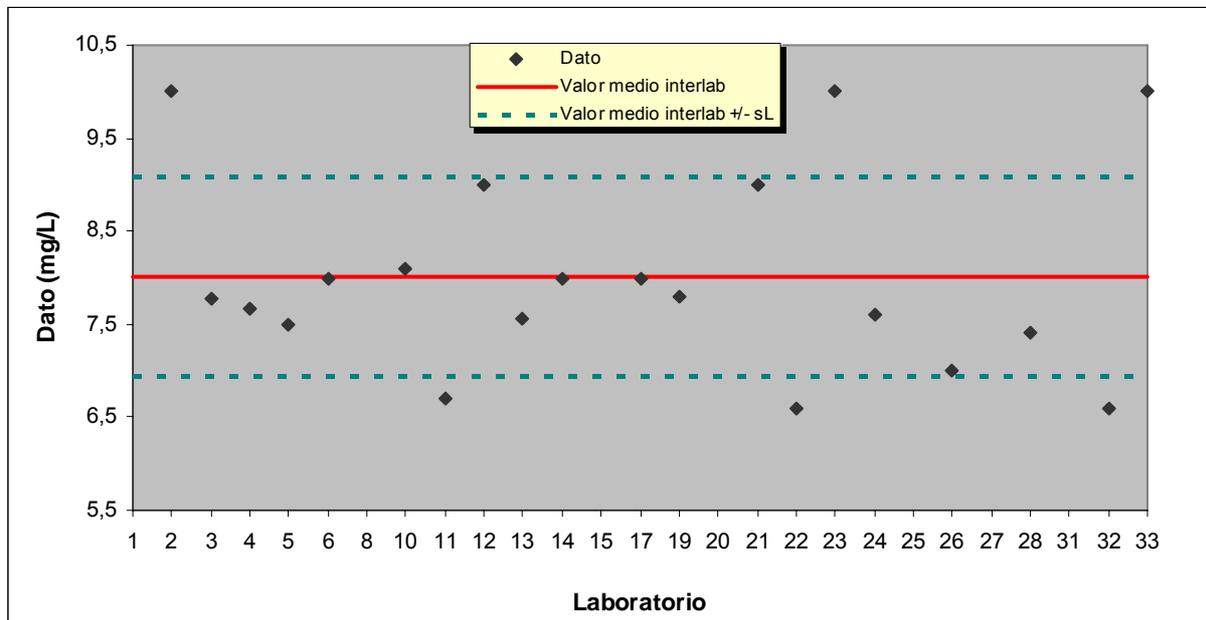
Parámetro z – Nitrato



Laboratorios cuyos valores z exceden el ámbito del gráfico: 3 (8,11), 6 (-10,51), 22 (-8,16), 25 (-8,78), 32 (-8,94) y 33 (-6,69)

GRÁFICO 3

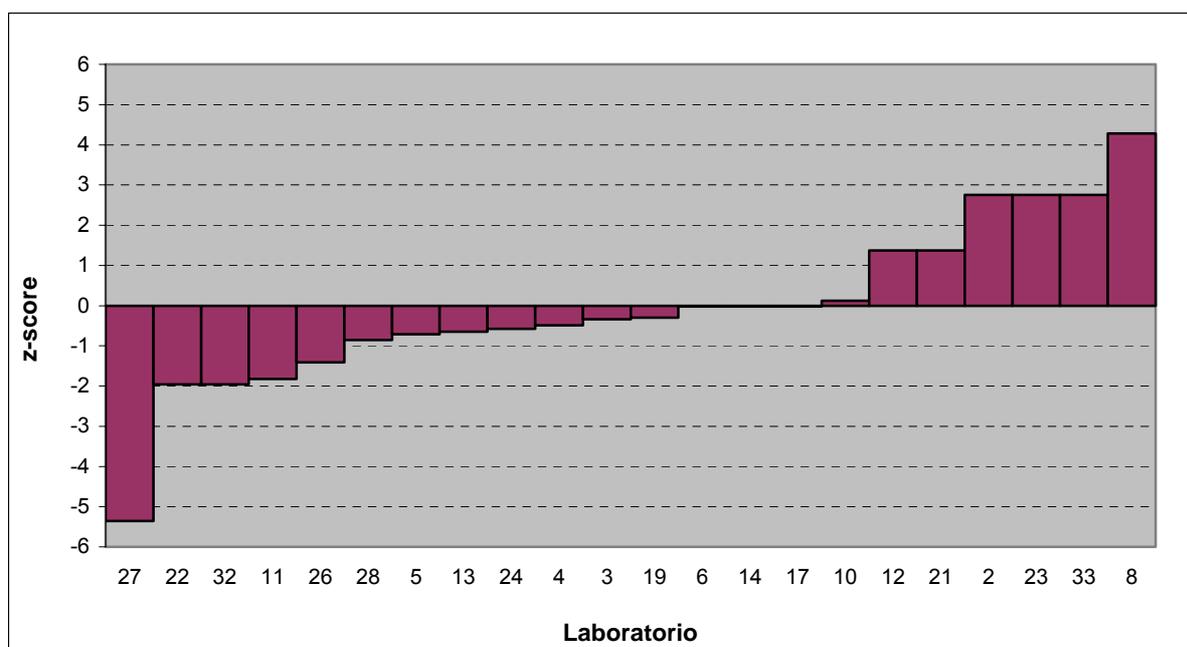
Datos enviados por los participantes – Sulfato



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 1, 8, 15, 20, 25, 27 y 31

GRÁFICO 16

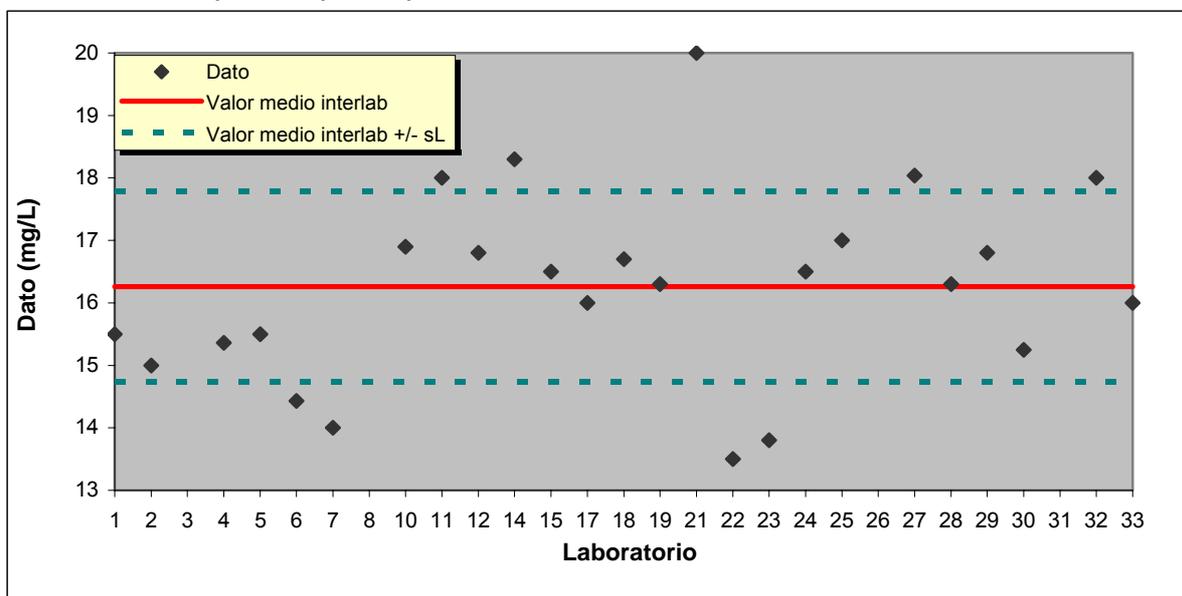
Parámetro z – Sulfato



Laboratorios cuyos valores z exceden el ámbito del gráfico: 1 (53,45), 15 (45,12), 20 (-9,74), 25 (99,98) y 31 (-6,27)

GRÁFICO 4

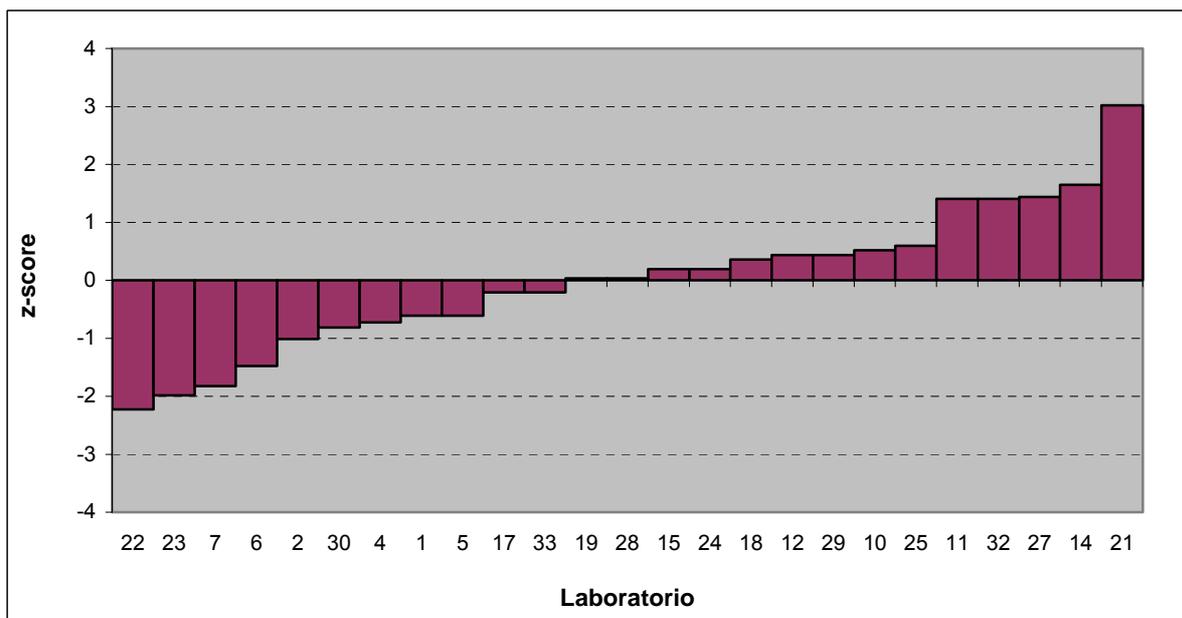
Datos enviados por los participantes – Calcio



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 3, 8, 26 y 31

GRÁFICO 17

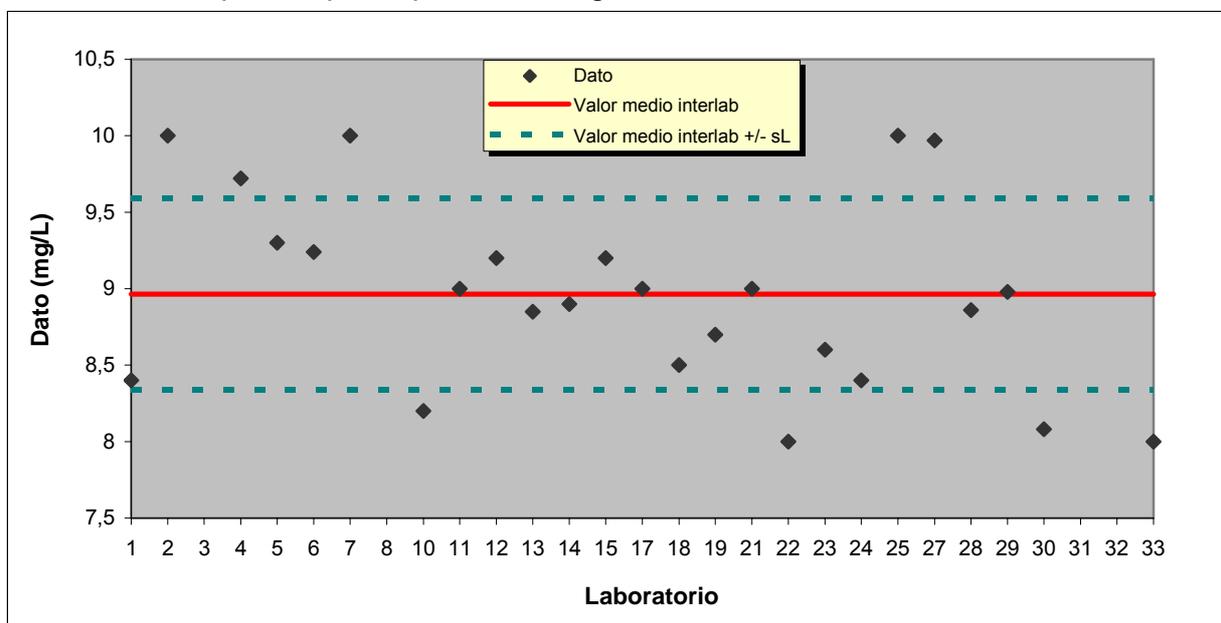
Parámetro z – Calcio



Laboratorios cuyos valores z exceden el ámbito del gráfico: 3 (7,05), 8 (-5,05), 26 (-10,29) y 31 (9,47)

GRÁFICO 5

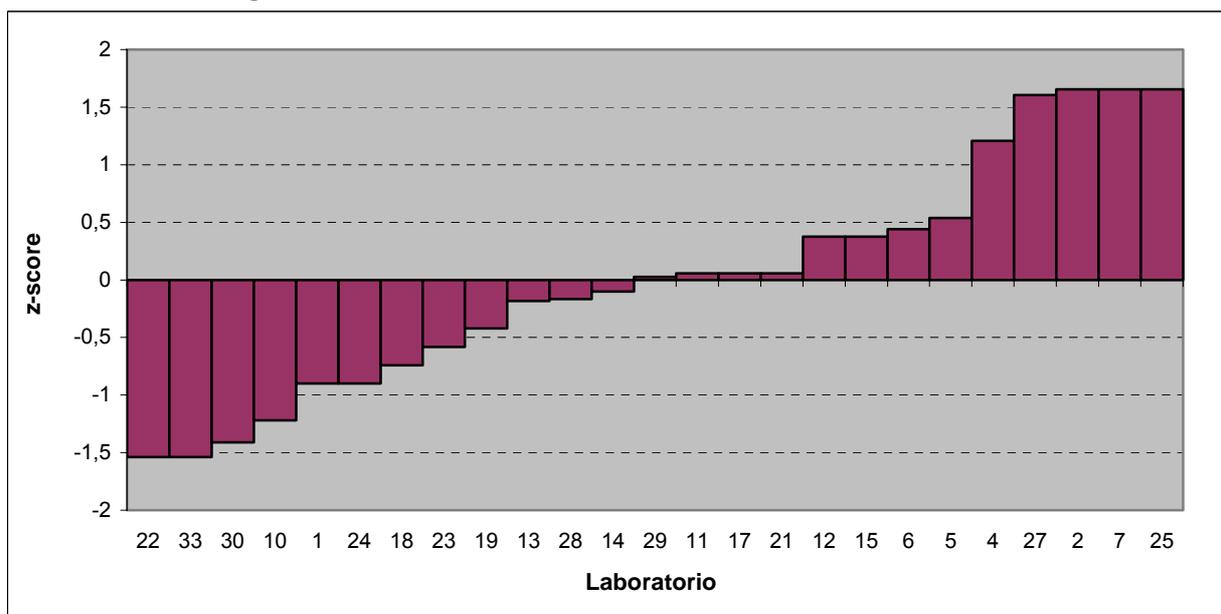
Datos enviados por los participantes – Magnesio



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 3, 8, 31 y 32

GRÁFICO 18

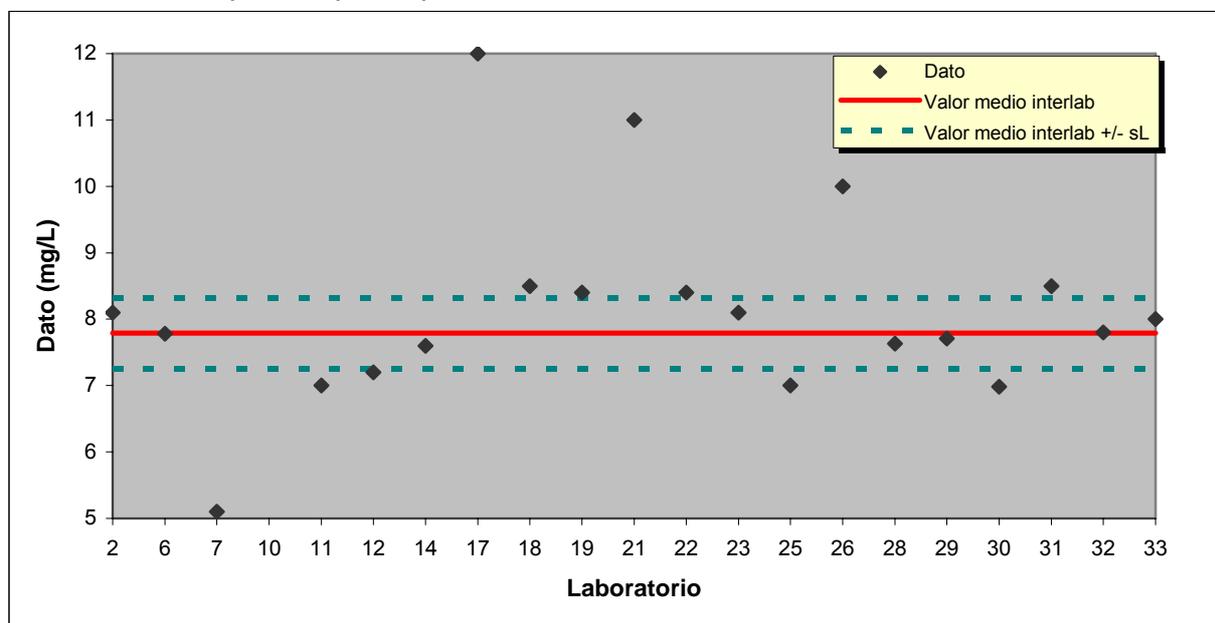
Parámetro z – Magnesio



Laboratorios cuyos valores z exceden el ámbito del gráfico: 3 (-9,52), 8 (11,39), 31 (-8,56) y 32 (4,85)

GRÁFICO 6

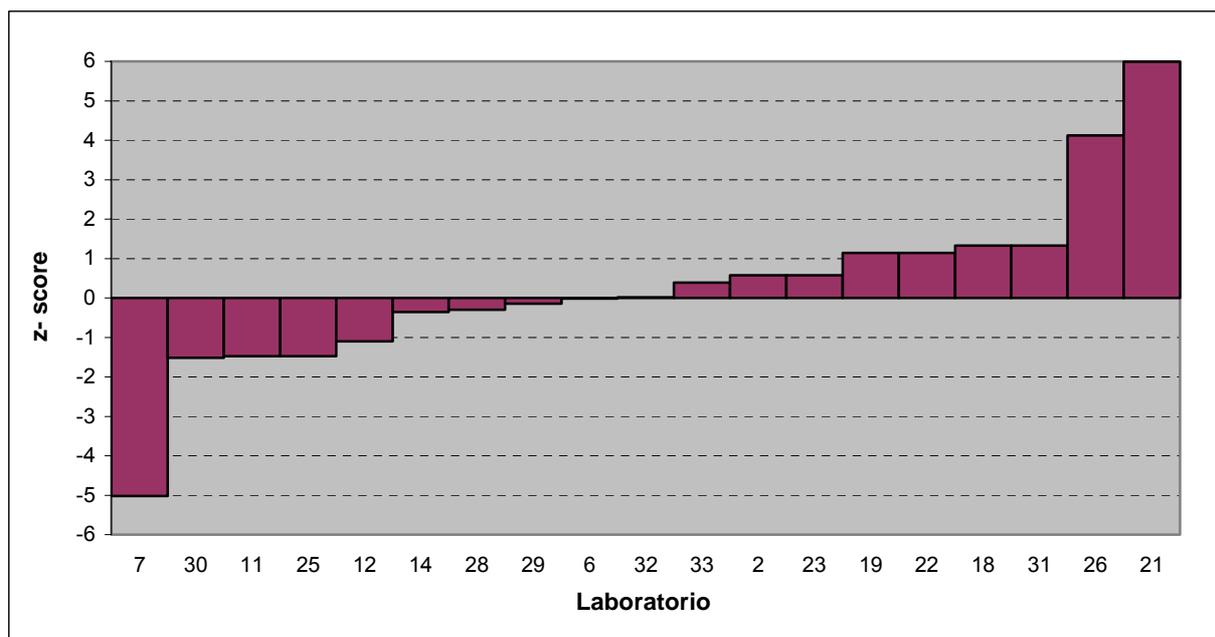
Datos enviados por los participantes – Potasio



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico: 10

GRÁFICO 19

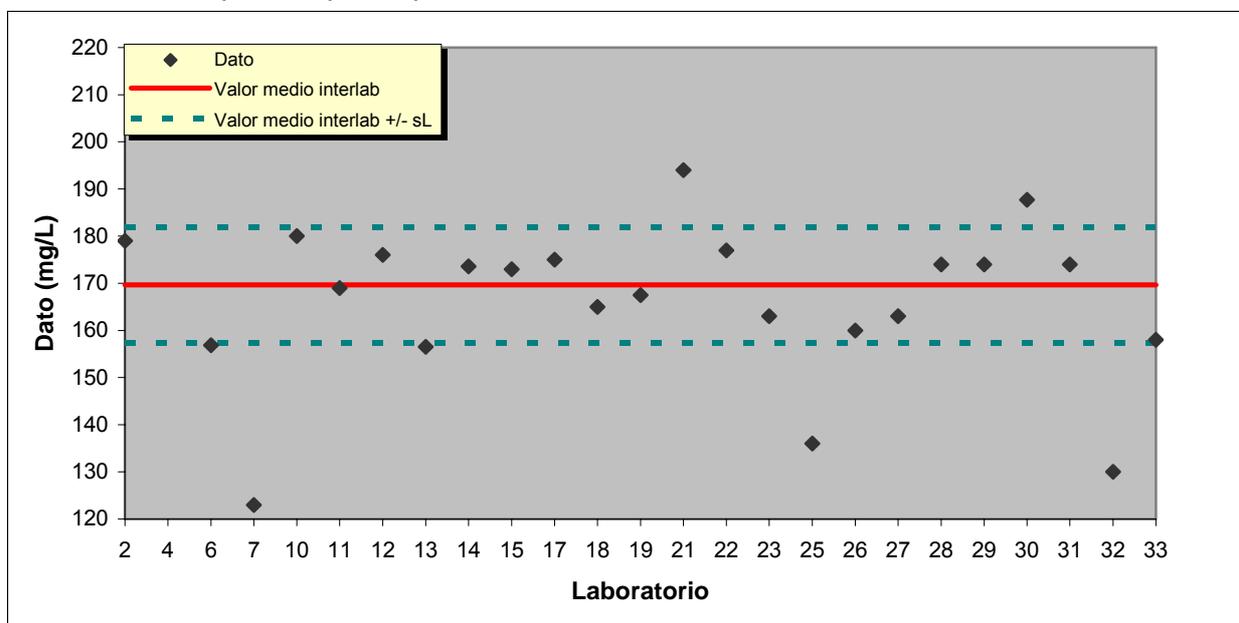
Parámetro z – Potasio



Laboratorios cuyos valores z exceden el ámbito del gráfico: 10 (-8,56) y 17 (7,85)

GRÁFICO 7

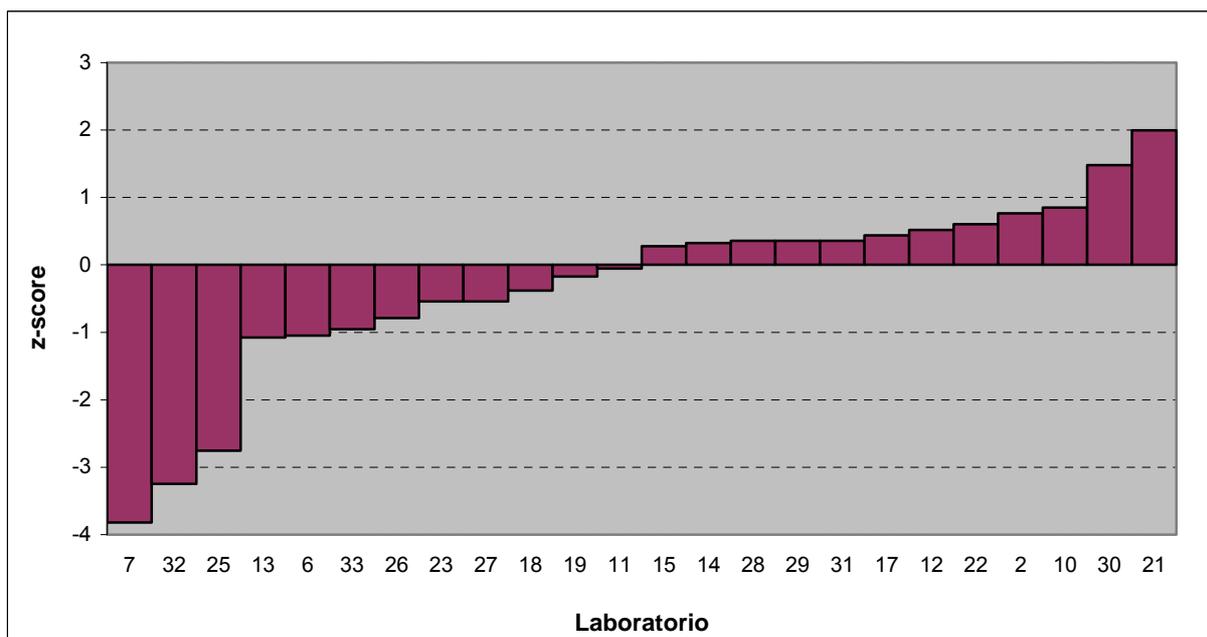
Datos enviados por los participantes – Sodio



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico: 4

GRÁFICO 20

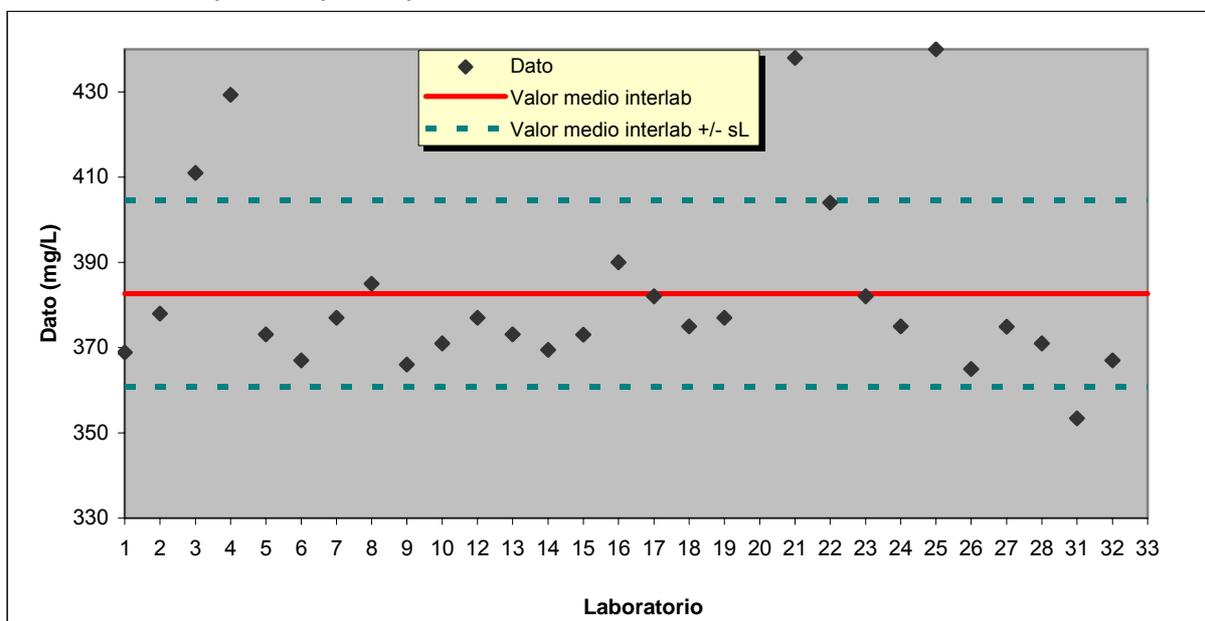
Parámetro z – Sodio



Laboratorio cuyo valor z excede el ámbito del gráfico: 4 (-11,20)

GRÁFICO 8

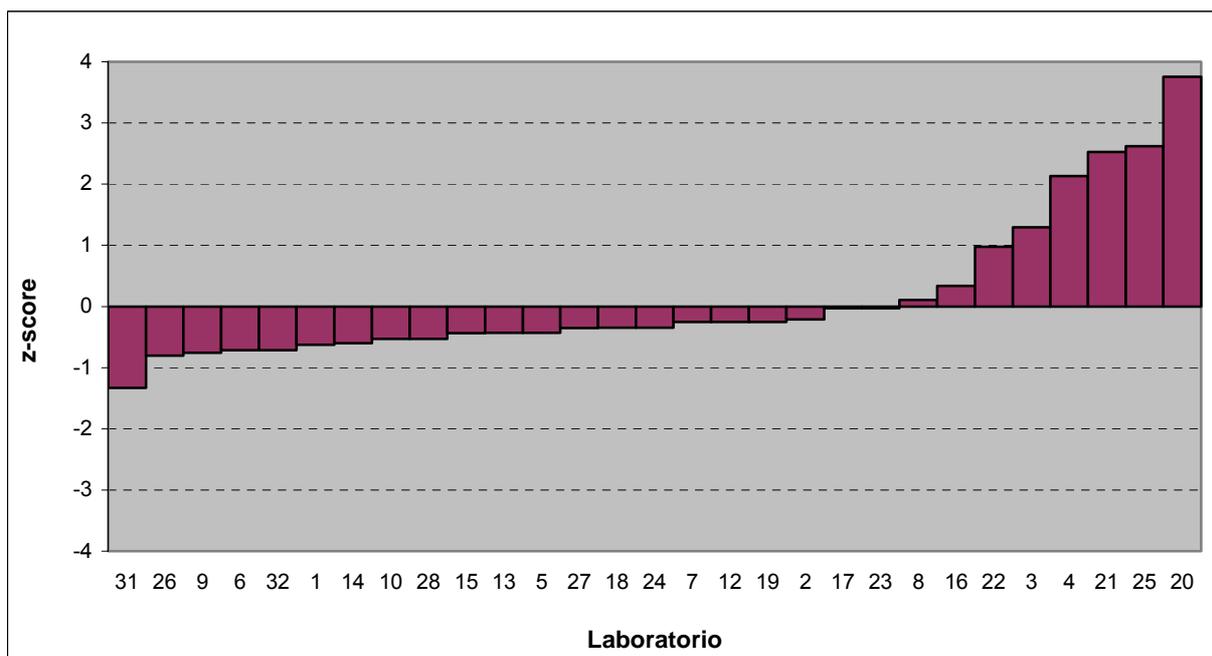
Datos enviados por los participantes – Alcalinidad total



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 20 y 33

GRÁFICO 21

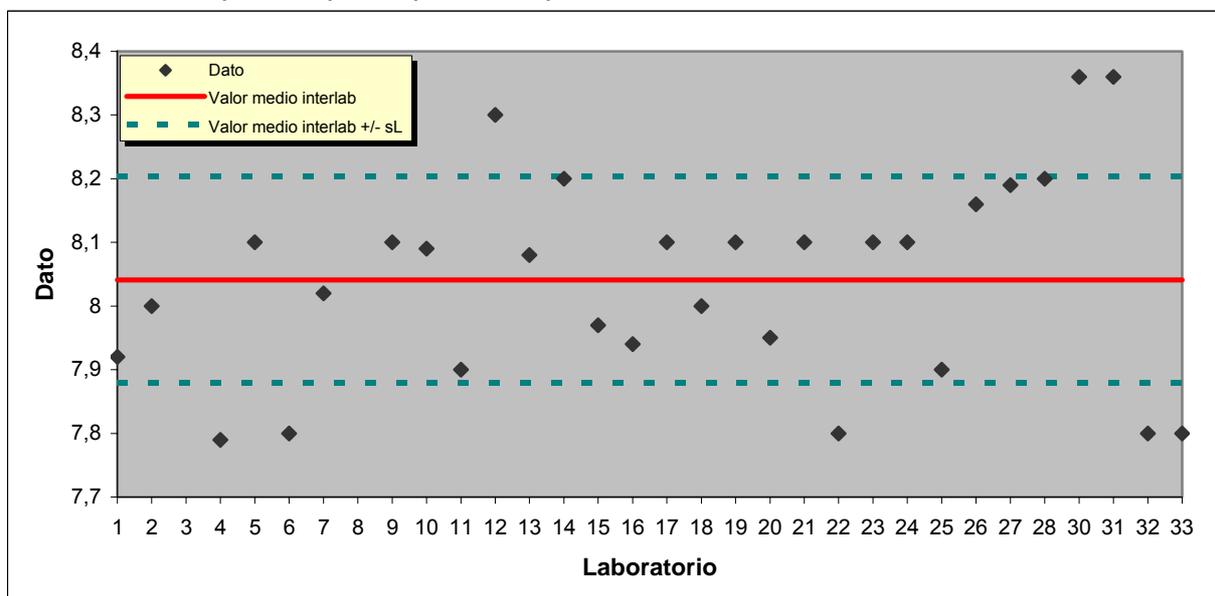
Parámetro z – Alcalinidad total



Laboratorio cuyo valor z excede el ámbito del gráfico: 33 (-5,28)

GRÁFICO 9

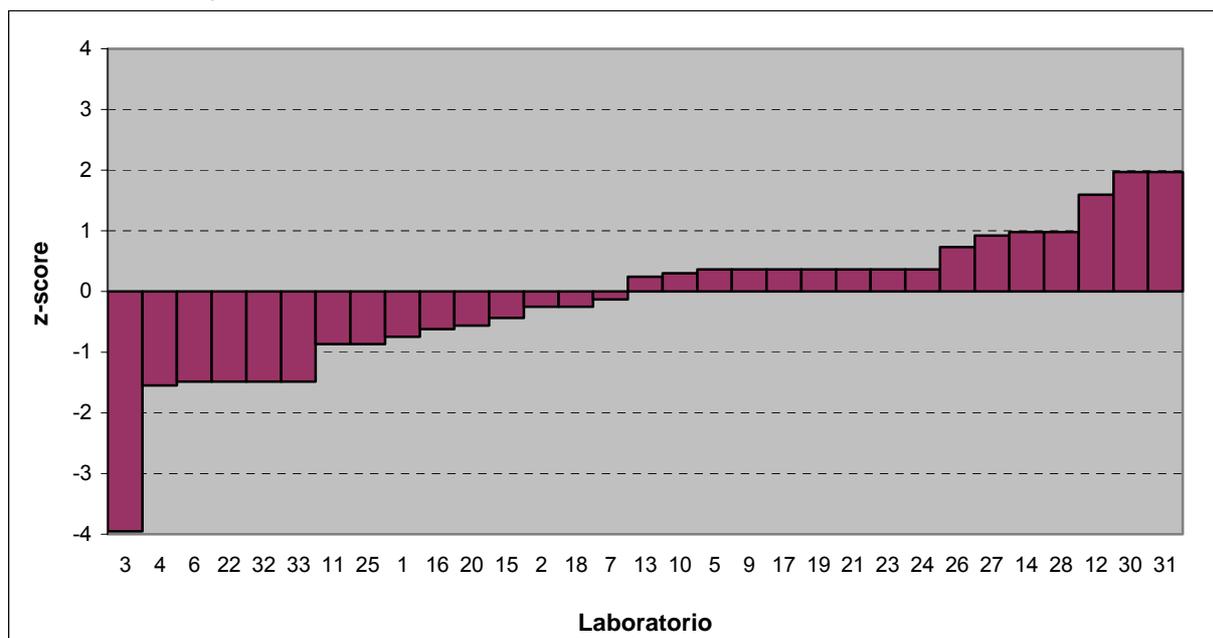
Datos enviados por los participantes – pH



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 3 y 8

GRÁFICO 22

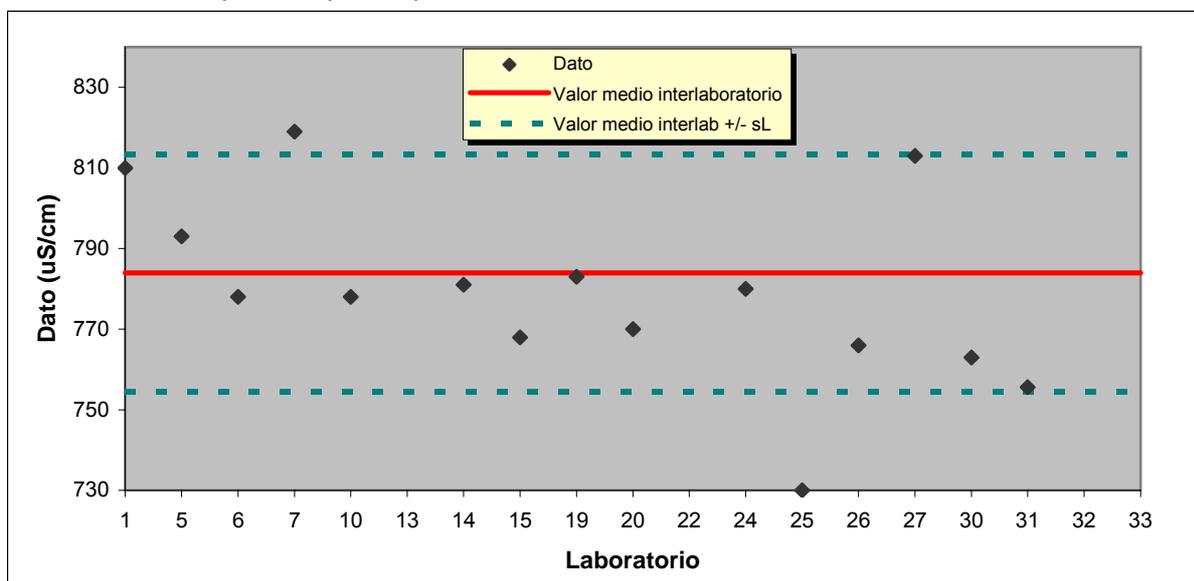
Parámetro z – pH



Laboratorio cuyo valor z excede el ámbito del gráfico: 8 (-6,11)

GRÁFICO 10

Datos enviados por los participantes – Conductividad a 20°C



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 13, 22, 32 y 33

GRÁFICO 23

Parámetro z – Conductividad a 20°C

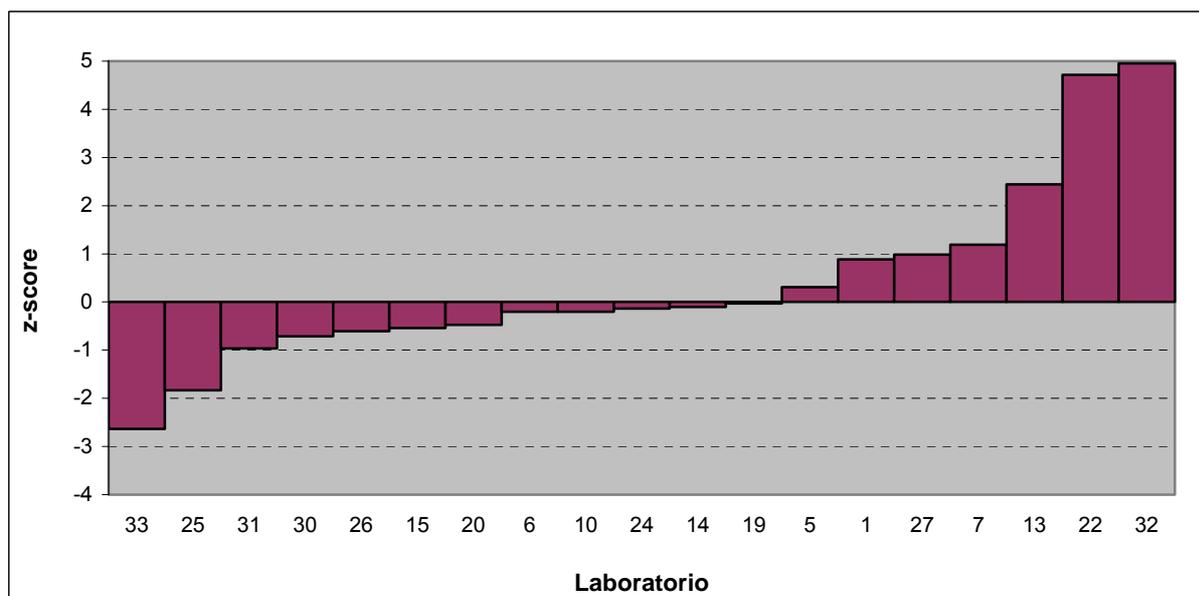
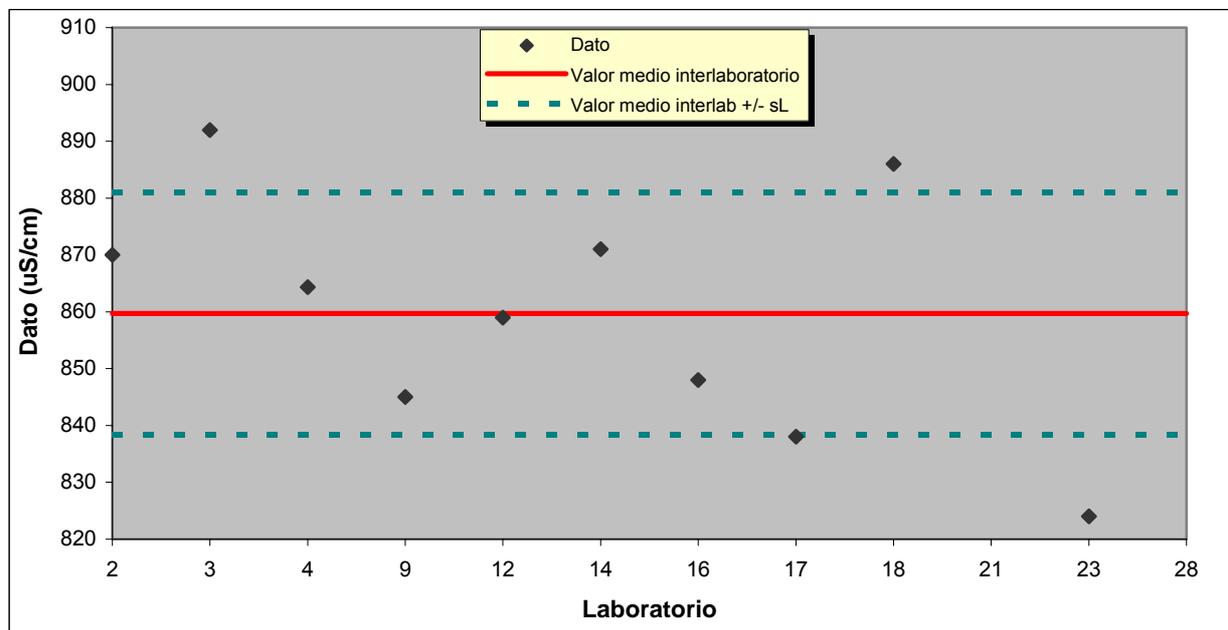


GRÁFICO 11

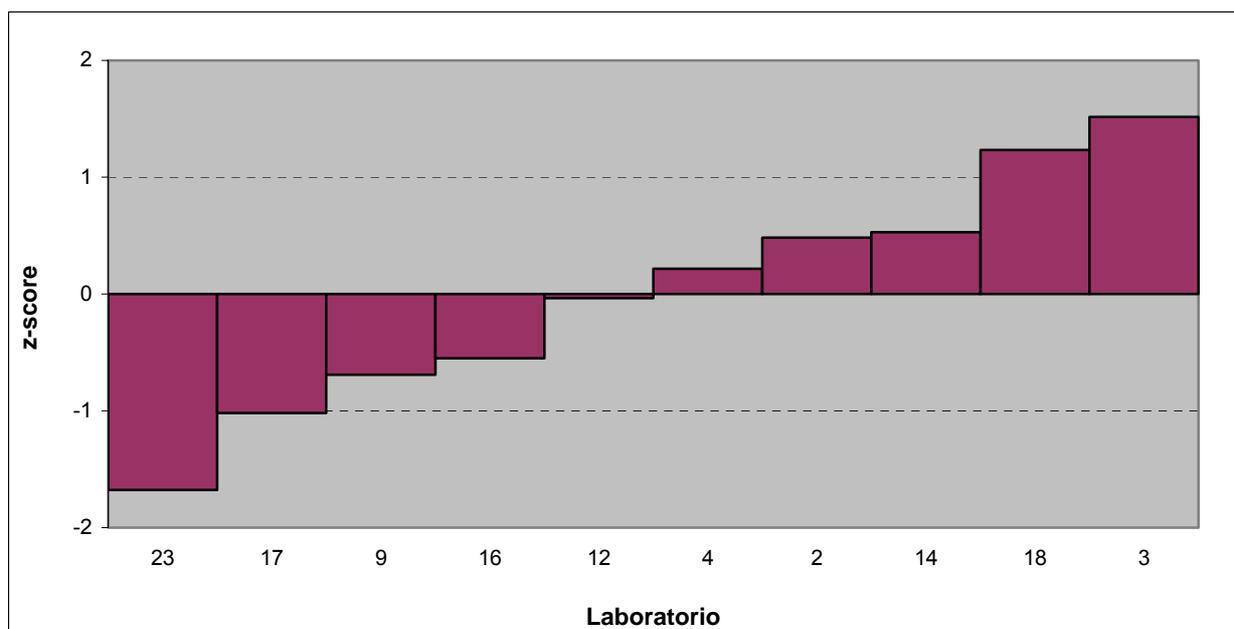
Datos enviados por los participantes – Conductividad a 25°C



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 21 y 28

GRÁFICO 24

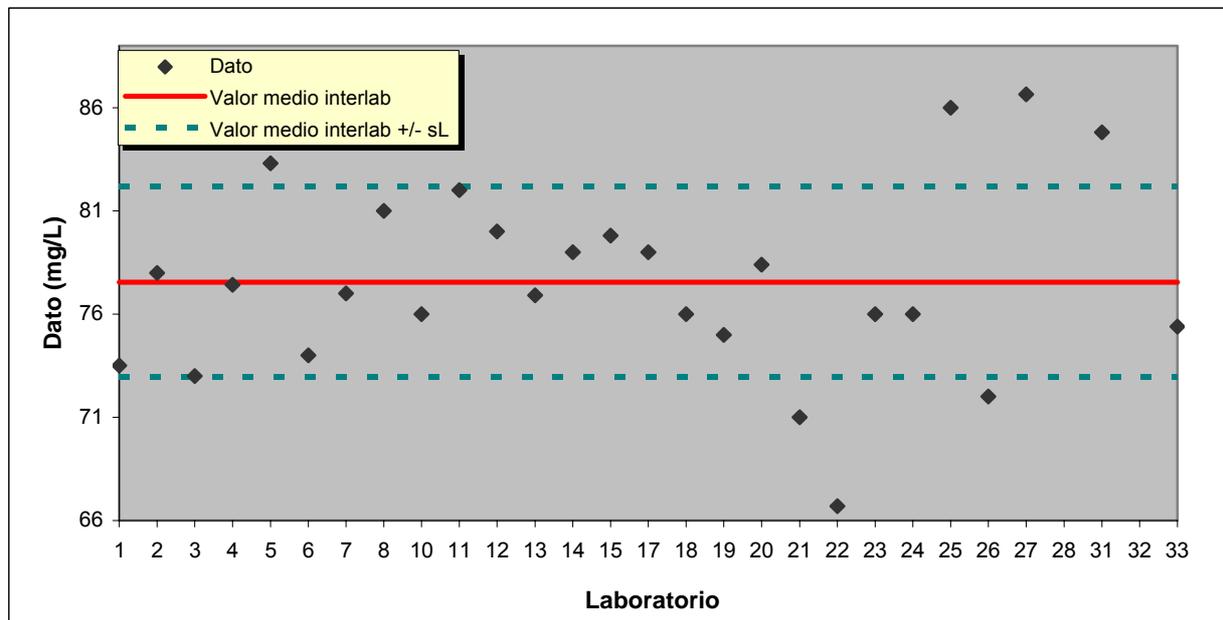
Parámetro z – Conductividad a 25°C



Laboratorios cuyos valores z exceden el ámbito del gráfico: 21 (9,02) y 28 (12,21)

GRÁFICO 12

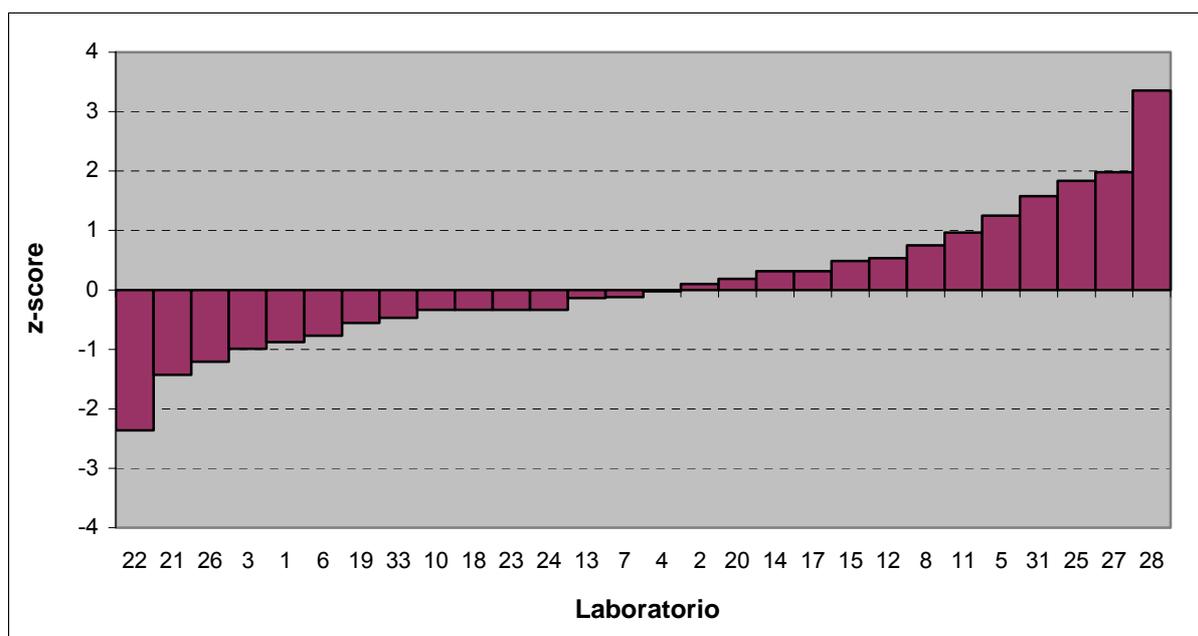
Datos enviados por los participantes – Dureza total



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 28 y 32

GRÁFICO 25

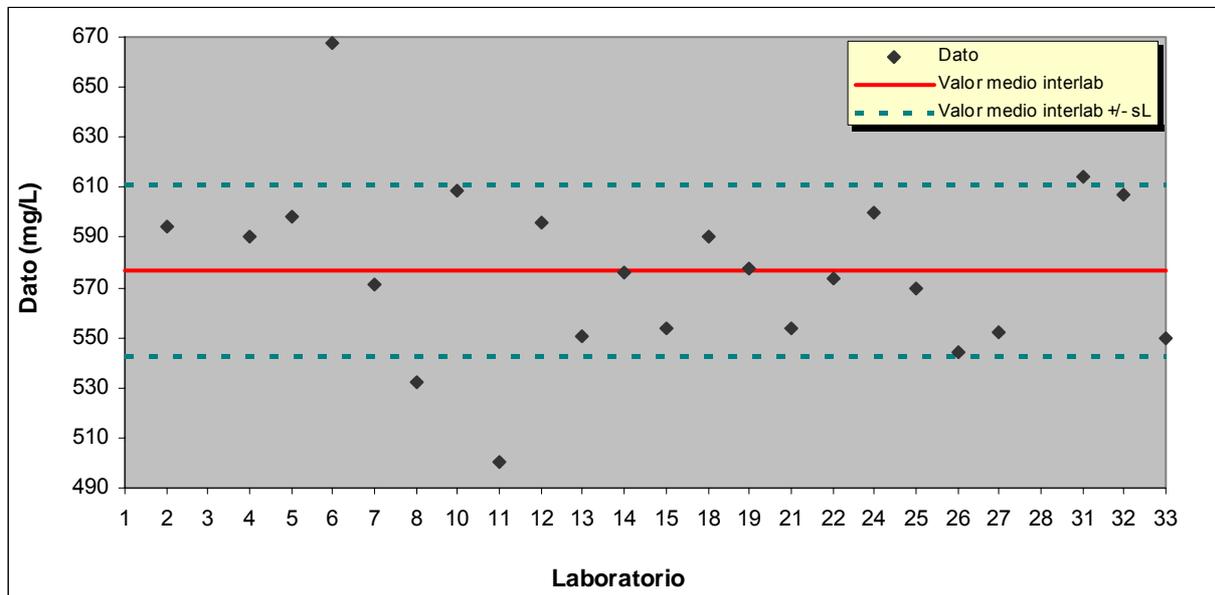
Parámetro z – Dureza total



Laboratorio cuyo valor z excede el ámbito del gráfico: 32 (4,23)

GRÁFICO 13

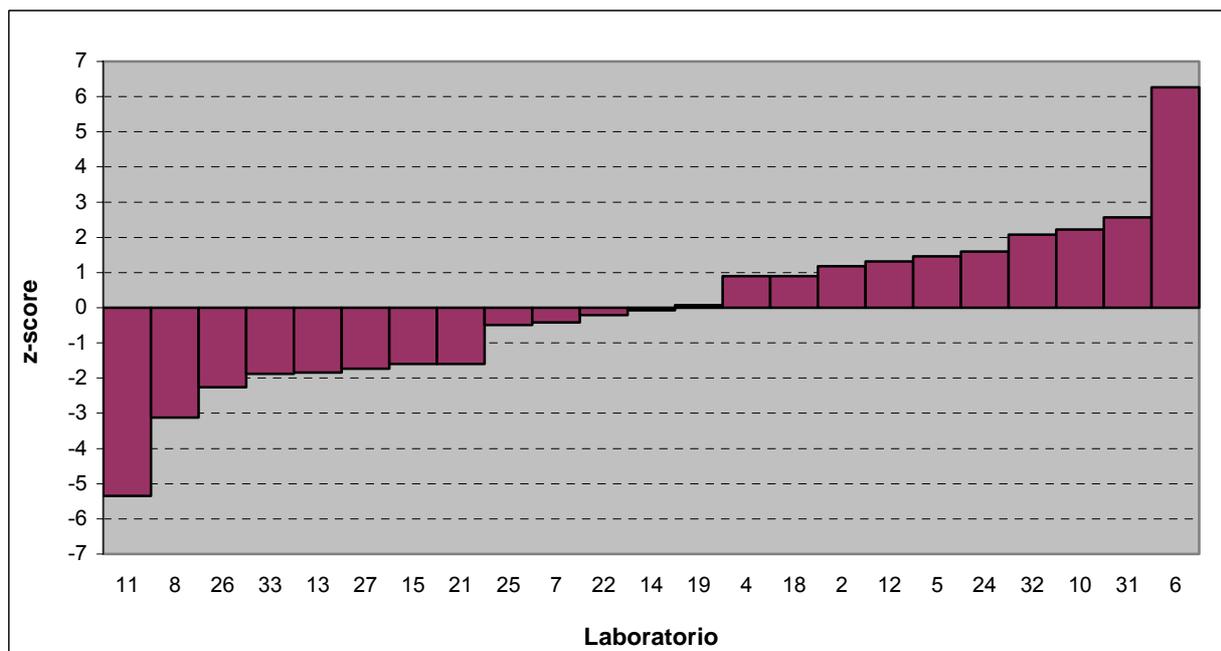
Datos enviados por los participantes – Sólidos totales



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 1, 3 y 28

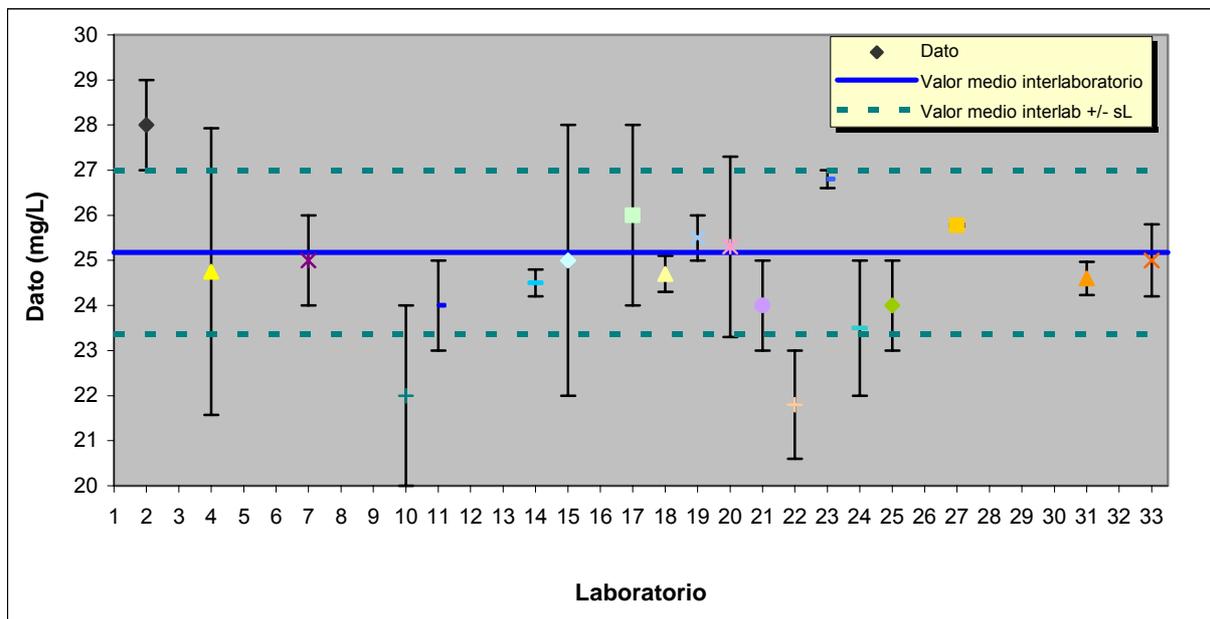
GRÁFICO 26

Parámetro z – Sólidos totales



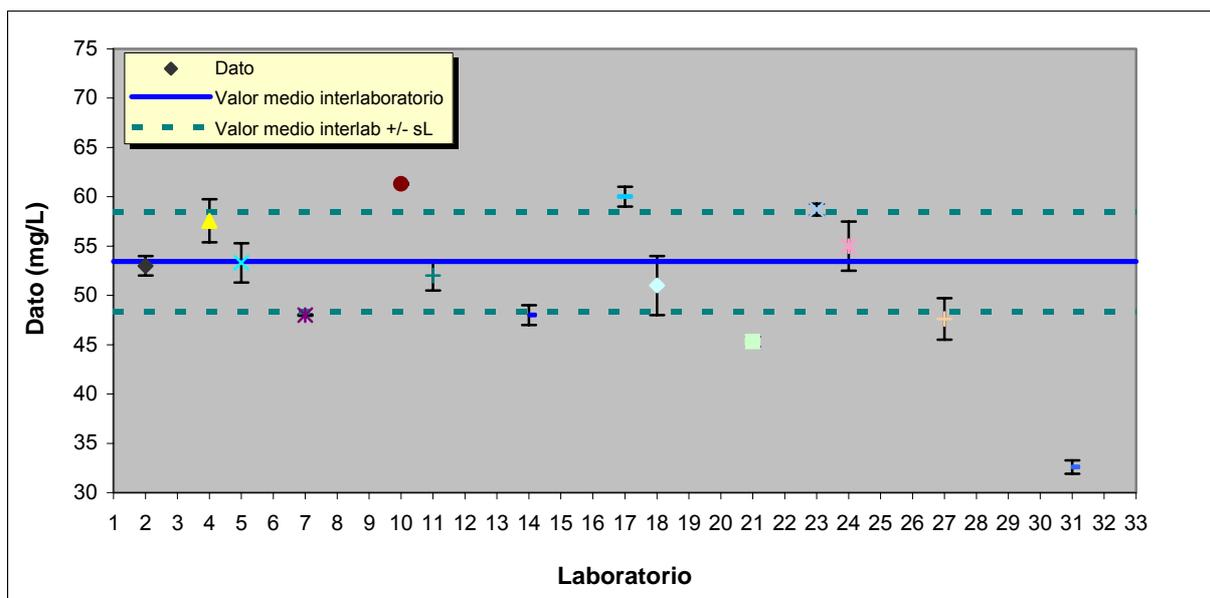
Laboratorios cuyos valores z exceden el ámbito del gráfico: 1 (9,93), 3 (-39,72) y 28 (11,87)

GRÁFICO 27
Incertidumbres - Cloruro



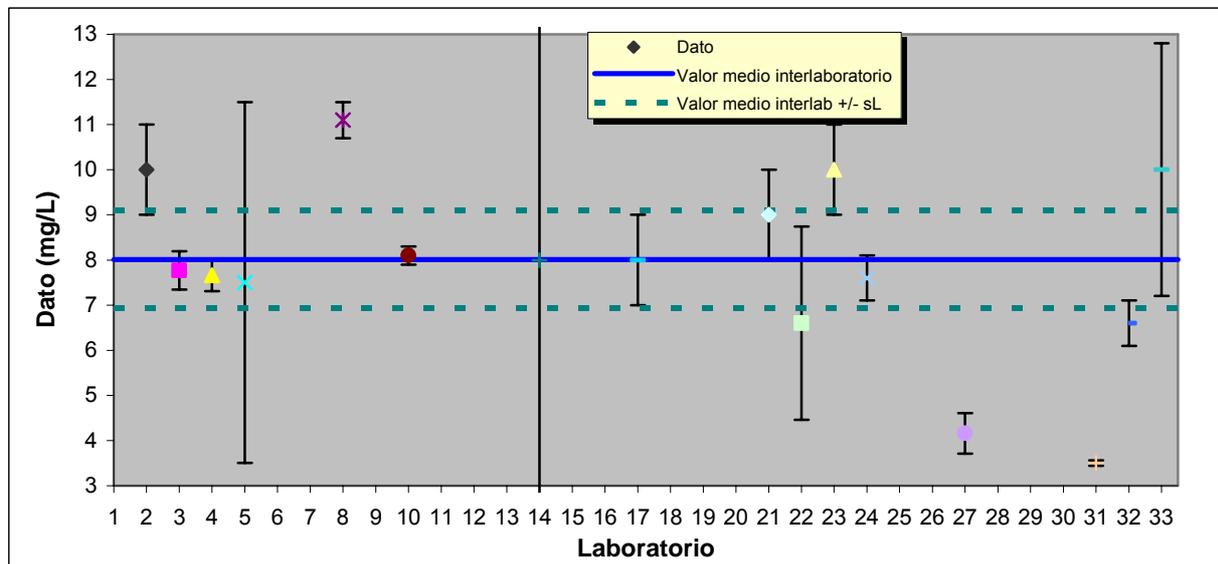
Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 3, 5 y 8

GRÁFICO 28
Incertidumbres - Nitrato



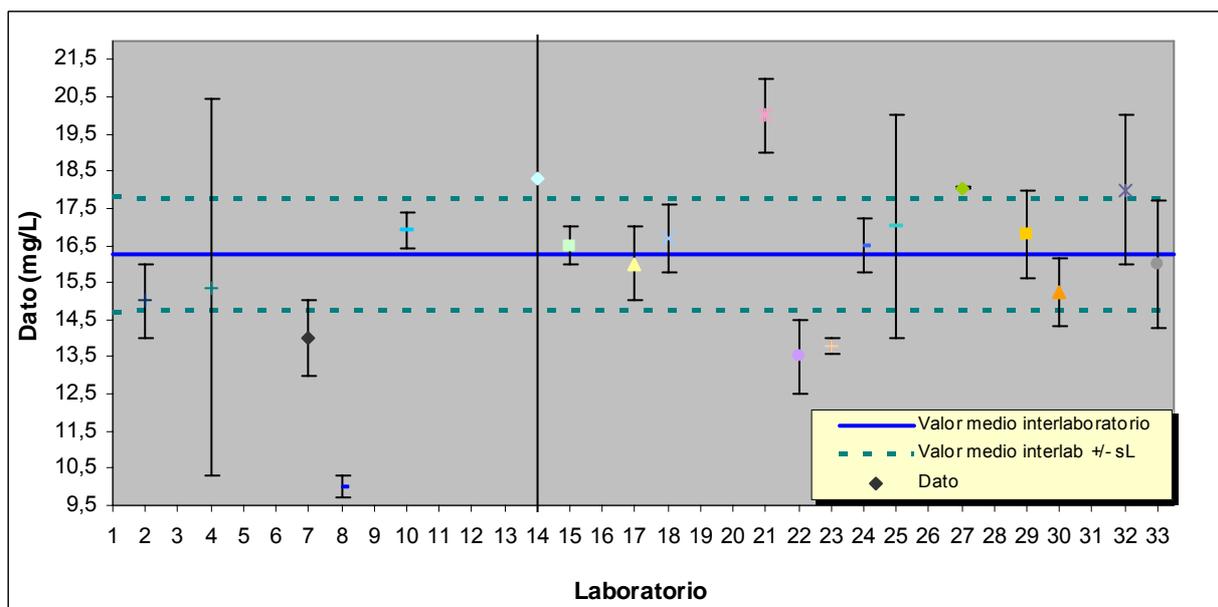
Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 3, 22, 25, 32 y 33

GRÁFICO 29
Incertidumbres - Sulfato



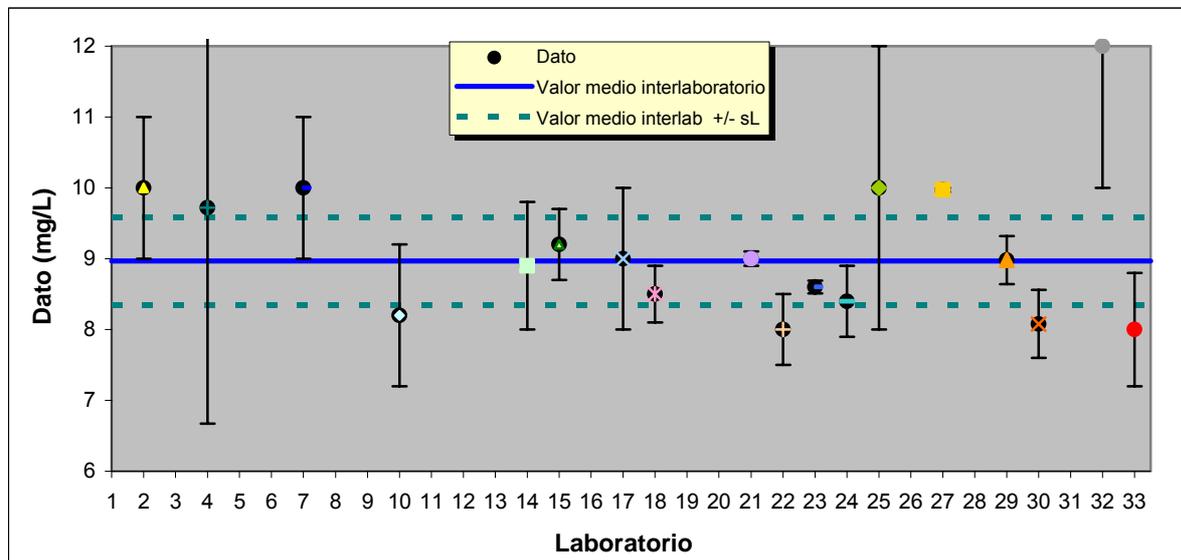
Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 15 y 25

GRÁFICO 30
Incertidumbres - Calcio



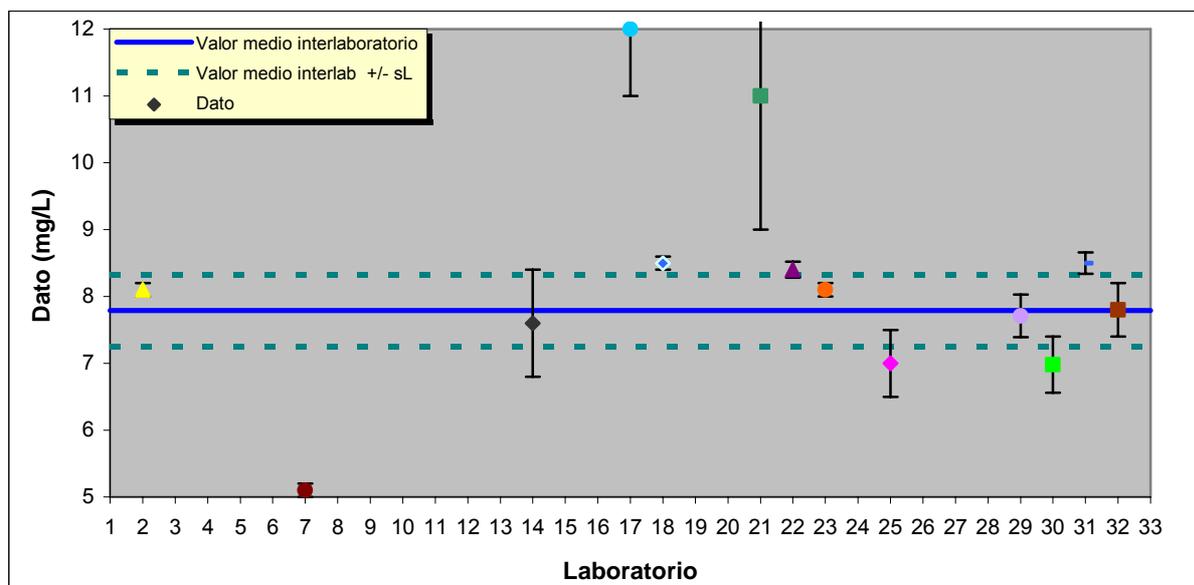
Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 3 y 31

GRÁFICO 31
Incertidumbres - Magnesio



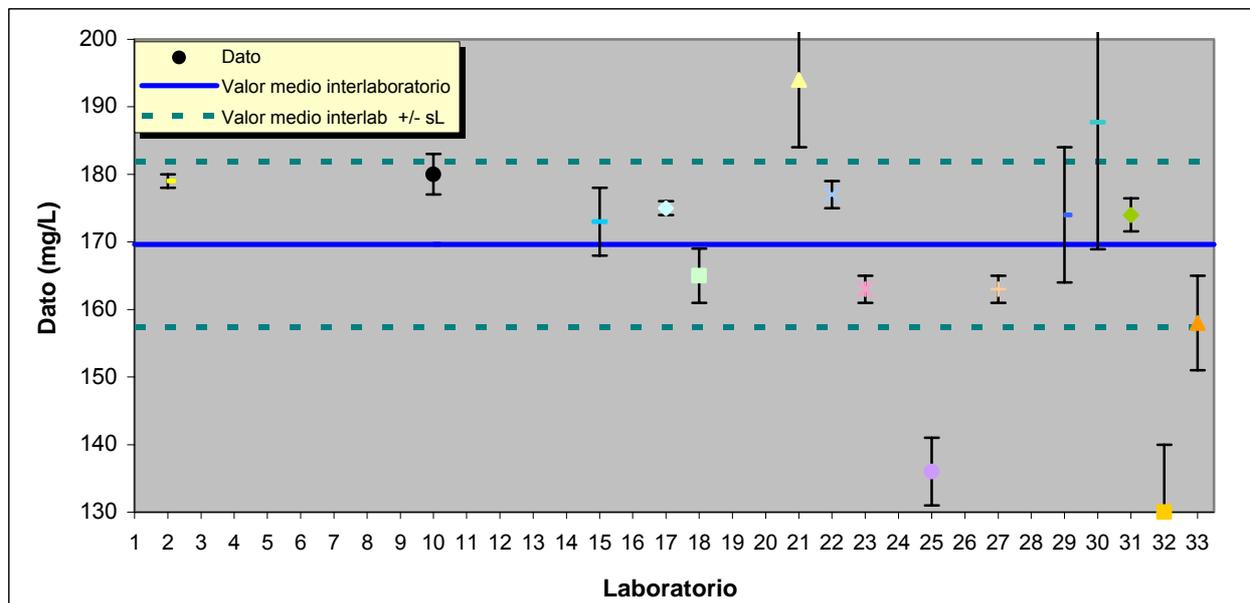
Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 3, 8 y 31

GRÁFICO 32
Incertidumbres - Potasio



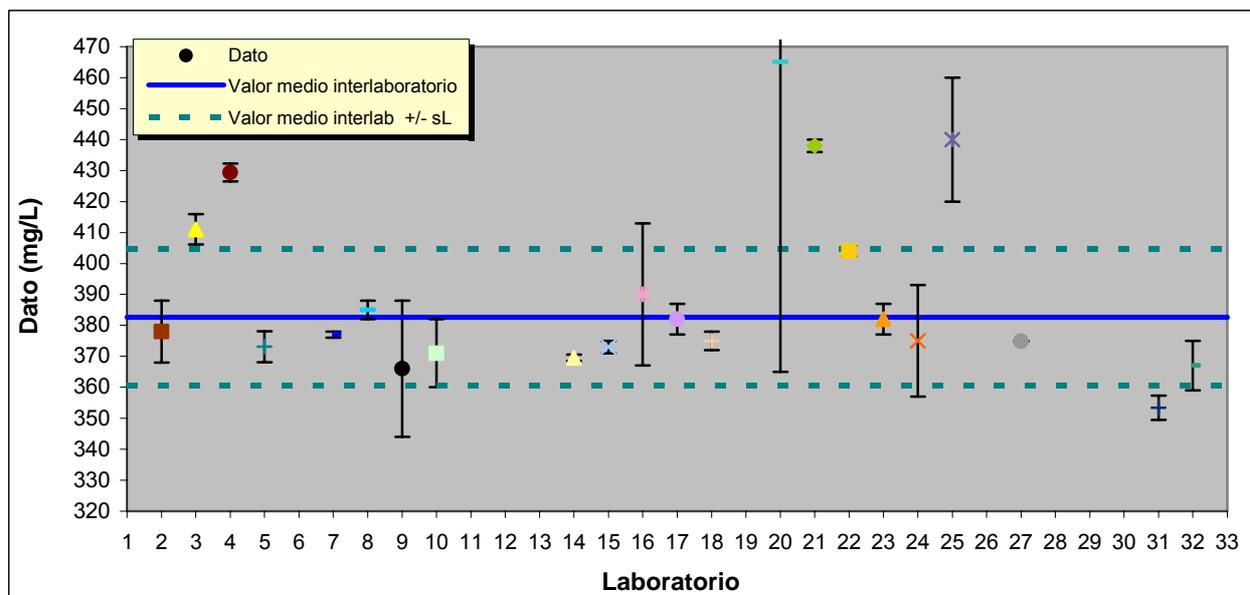
Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico: 10

GRÁFICO 33
Incertidumbres - Sodio



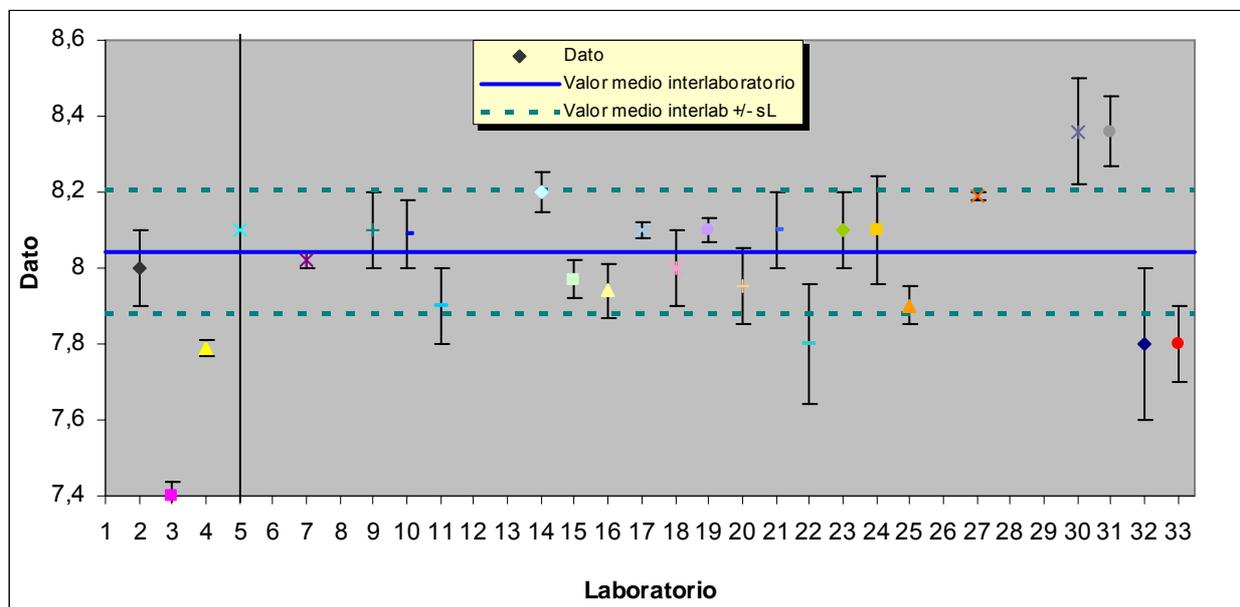
Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 4 y 7

GRÁFICO 34
Incertidumbres – Alcalinidad Total



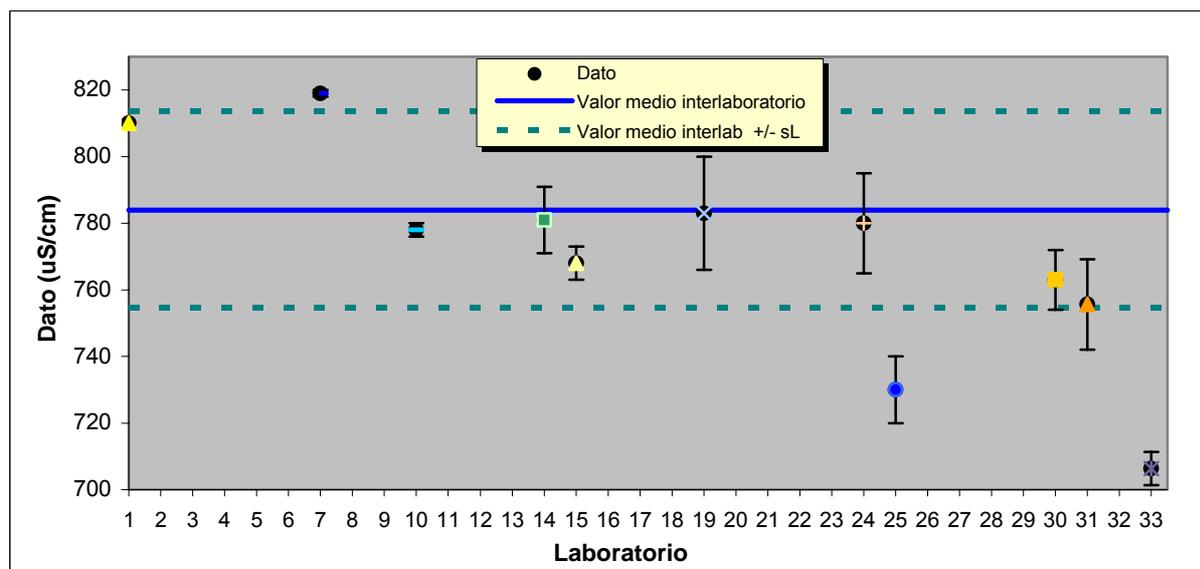
Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico: 33

GRÁFICO 35
Incertidumbres – pH



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico: 8

GRÁFICO 36
Incertidumbres – Conductividad a 20 °C



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 22 y 32

GRÁFICO 37

Incertidumbres – Conductividad a 25 °C

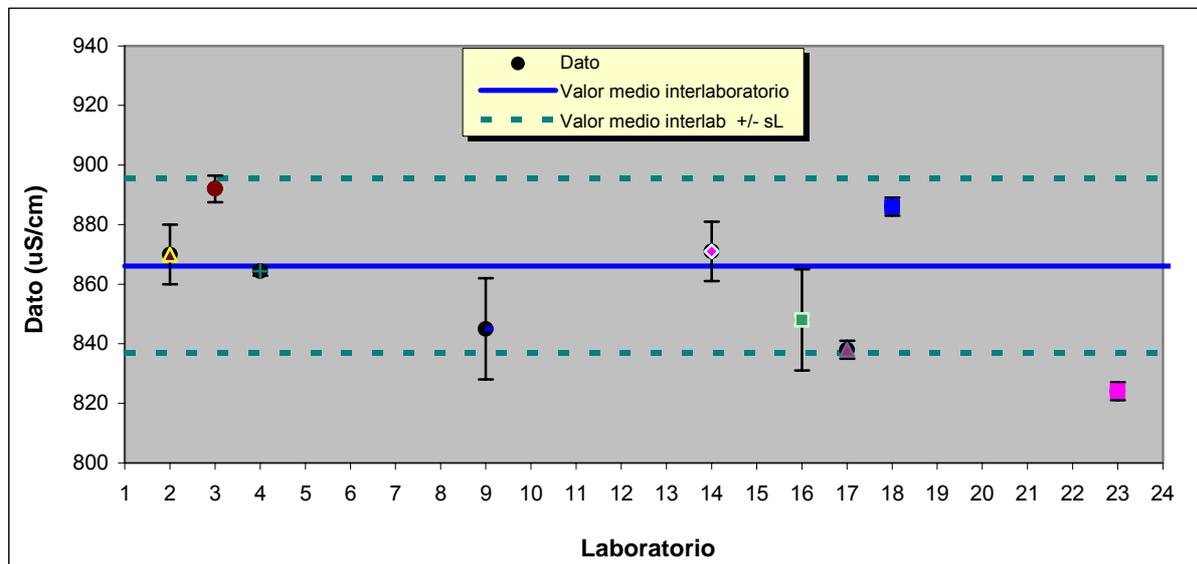
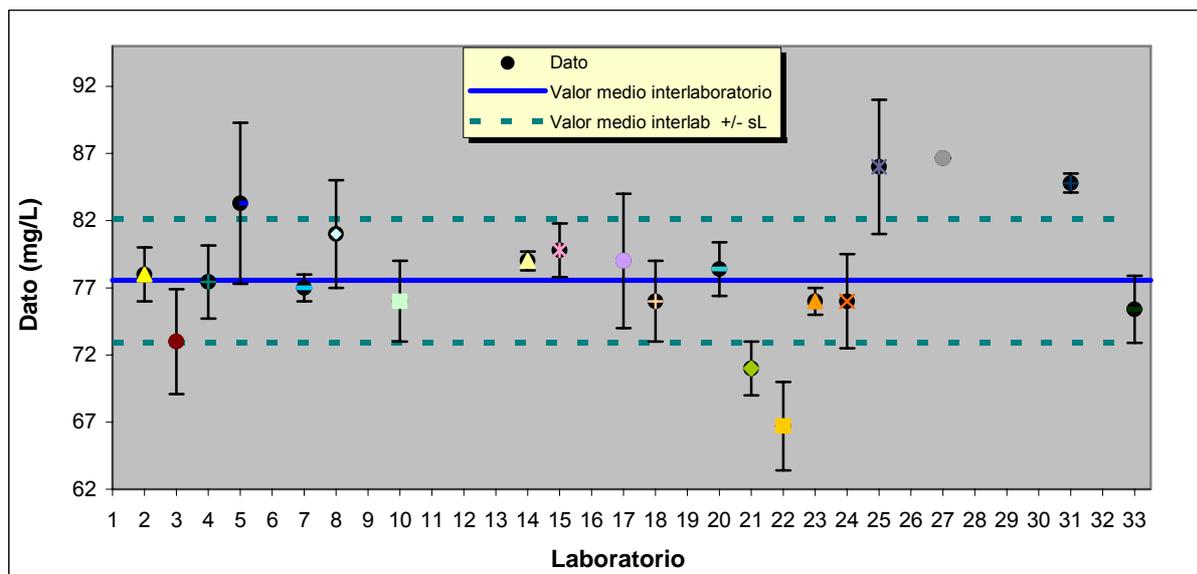


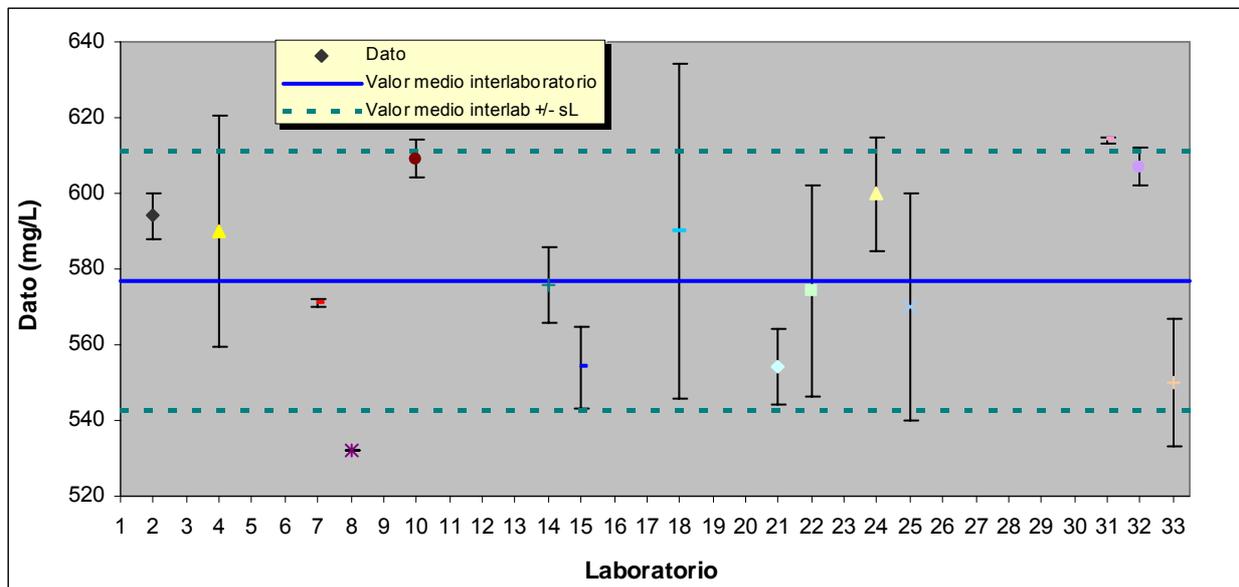
GRÁFICO 38

Incertidumbres – Dureza total



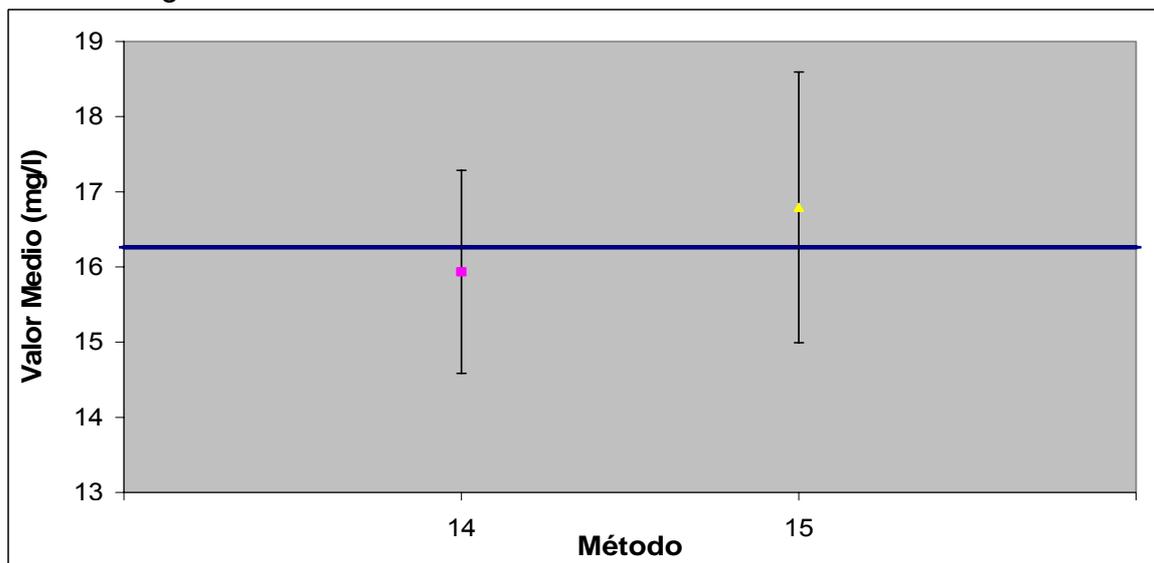
Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico: 32

GRÁFICO 39
Incertidumbres – Sólidos totales



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico: 3

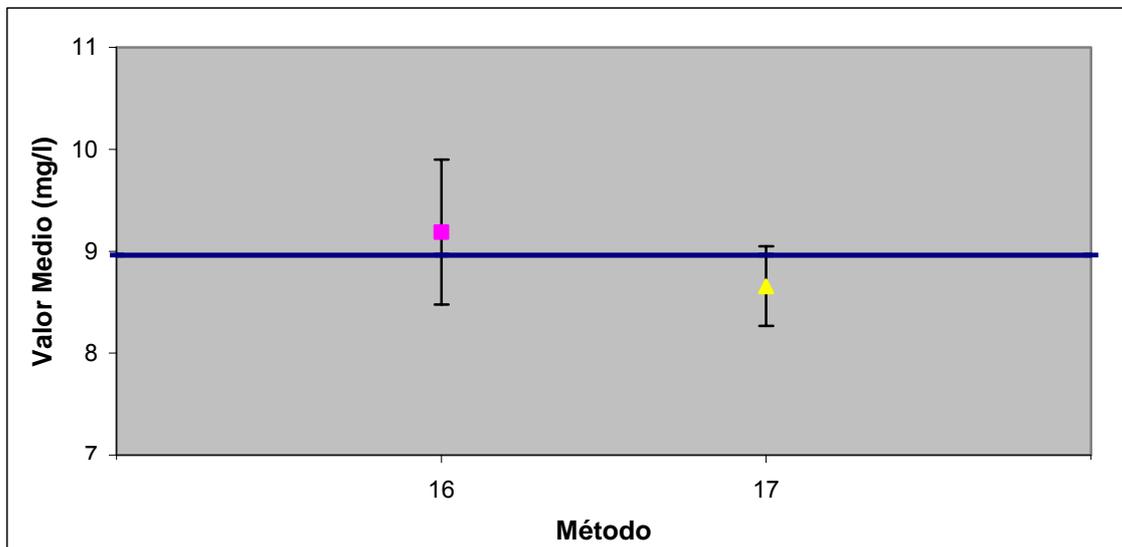
GRÁFICO 40
Desviación según método – Calcio



14: Volumetría (EDTA)
15: Espectrometría de absorción atómica

GRÁFICO 41

Desviación según método – Magnesio

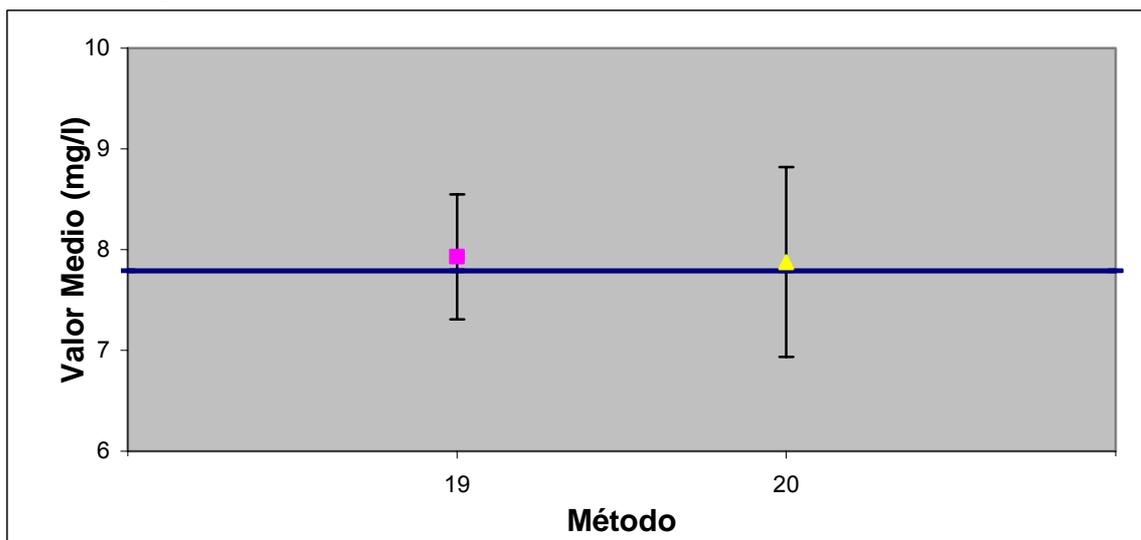


16: Volumetría (EDTA)

17. Espectrometría de absorción atómica

GRÁFICO 42

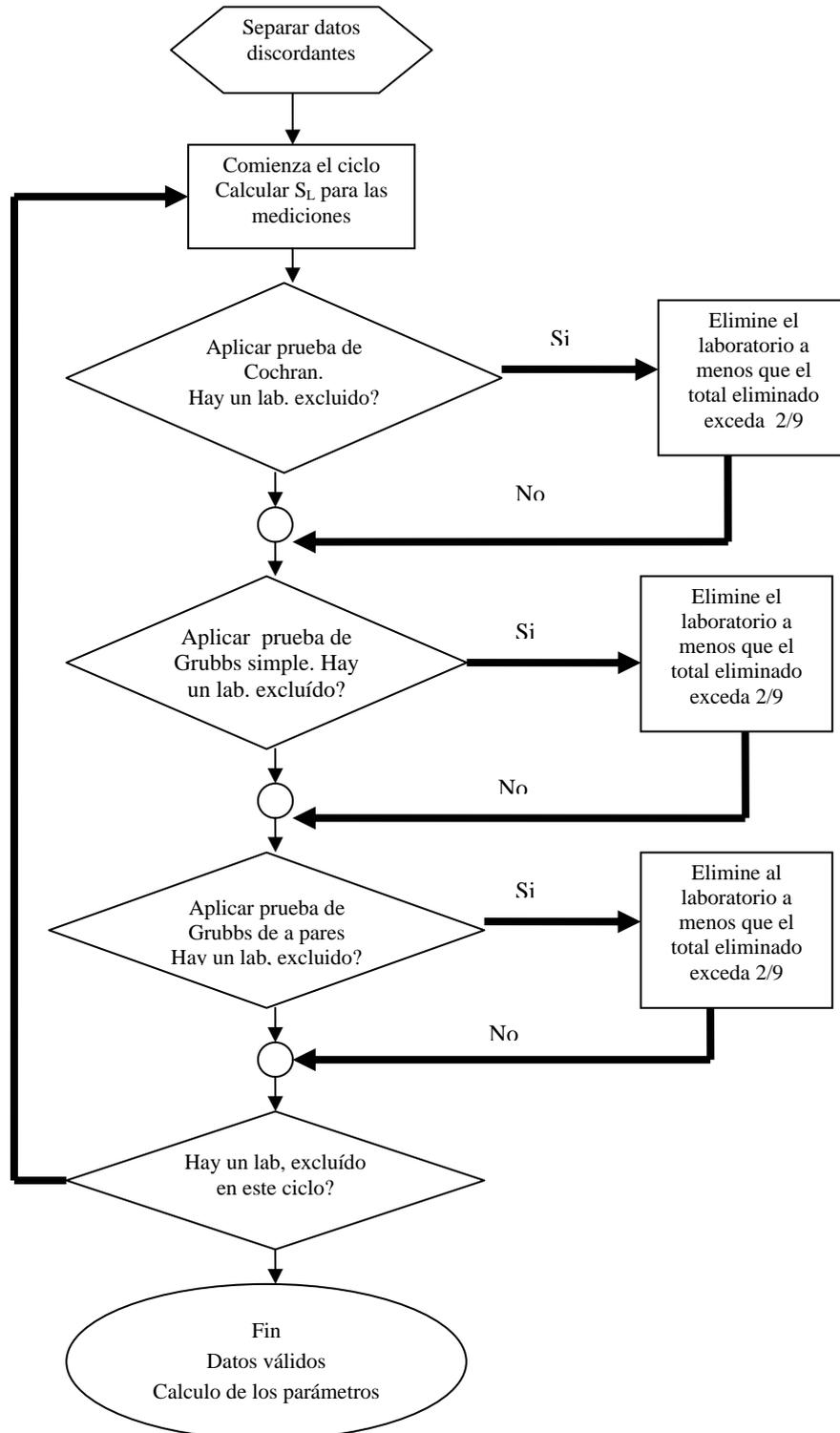
Desviación según método – Potasio



19: Espectrometría de emisión (llama)

20. 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. 8.5).

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.

Guía para informar resultados de ensayos en 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 tiene que dar cuando se informa un resultado de una medición y su incertidumbre deberá 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
- Todas las correcciones y constantes utilizadas
- 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 más

de dos cifras significativas (aunque puede usarse una cifra más en la etapa de estimación y combinación de los 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 límite superior y uno inferior, la relación entre la incertidumbre informada y el intervalo especificado debe ser razonablemente pequeña (por ejemplo: 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 esquema mostrado abajo) la declaración de cumplimiento o no cumplimiento es directa.
- Frecuentemente, la especificación exige una declaración de cumplimiento en el certificado o informe de los resultados, pero no se 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 cumplimiento. En estos casos son validas las consideraciones hechas en el apartado anterior con relación al riesgo compartido.
- En ausencia de criterios, especificaciones, requerimientos de clientes o códigos de practica 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 nivel de confianza 95 %), se puede declarar el cumplimiento. (Casos 1 y 6 del esquema mostrado abajo)
 - b) Cuando un límite de especificación superior es superado por el resultado y su intervalo de incertidumbre, se puede declarar el no cumplimiento. (Caso 5 del esquema mostrado abajo).
 - c) Cuando un límite de especificación inferior no es alcanzado por el resultado y su intervalo de incertidumbre, se puede declarar el no cumplimiento. (Caso 10 del esquema mostrado abajo)
 - 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

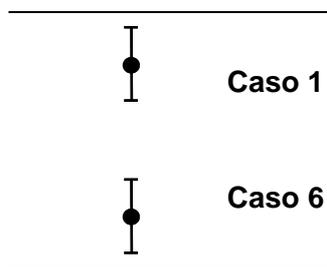
expandida junto con una afirmación que indique que no se pudo demostrar ni el cumplimiento ni el no cumplimiento. Una afirmación apropiada para estas situaciones (Casos 2, 4, 7 y 9 del esquema mostrado abajo) podría ser, por ejemplo: *“El resultado del análisis está por encima (o debajo) del límite de 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 esquema mostrado abajo. En los casos 4 y 9, se puede declarar el no cumplimiento de la especificación (con un nivel de confianza menor que el 95 %).

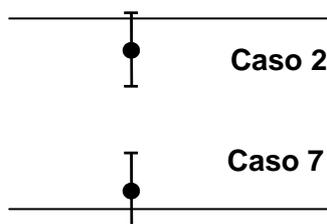
- e) Si el resultado del análisis coincide exactamente con el límite de especificación, no es posible hacer una declaración de cumplimiento o no cumplimiento para ese nivel de confianza. Se debe informar el resultado de la medición y su incertidumbre expandida junto con una afirmación que indique que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

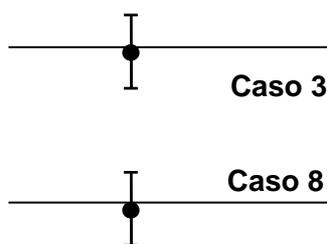
- Si el límite de especificación está definido como $< o >$ y el resultado del análisis coincide exactamente con el límite de especificación, se declara el no cumplimiento.
- Si el límite de especificación está definido como $\leq o \geq$ y el resultado del análisis coincide exactamente con el límite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



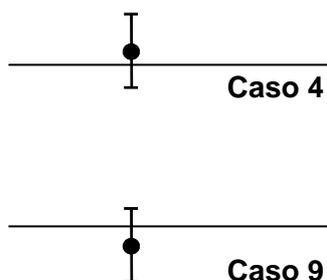
Casos 1 y 6: el resultado cumple con la especificación.



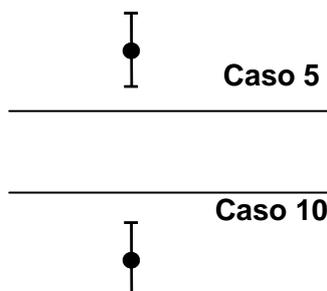
Casos 2 y 7: no es posible establecer si cumple o no. Sin embargo, si es aceptable un nivel de confianza menor que el 95% se puede decir que el resultado cumple con la especificación.



Casos 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 está definido como \leq o \geq se puede decir que el resultado cumple con la especificación. Si el límite está definido como $<$ o $>$ entonces se puede decir que el resultado no cumple con la especificación.



Casos 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 resultado no cumple con la especificación.



Casos 5 y 10: el resultado no cumple con la especificación.