

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 / 300 / 400
interno: 6323
www.inti.gov.ar
interlab@inti.gov.ar



**Informe final
Ensayo Interlaboratorio
“Minerales en leche en polvo”
2005**



LISTA DE PARTICIPANTES

CESMEC LTDA

Av. Marathon 2595
Macul, Santiago de Chile
Chile

CIATI AC

Mitre y 20 de junio
Villa Regina, Río Negro
Argentina

Food Control S.A.

Santiago del Estero 1154
Ciudad Autónoma de Buenos Aires
Argentina

Gobierno de la Ciudad de Bs. As.

Dirección General de Higiene y Seguridad Alimentaria

Patricias argentinas 277
Ciudad Autónoma de Buenos Aires
Argentina

INQUIMAE

Fac. Ciencias Exactas y Naturales

Univ. de Buenos Aires

Cdad. Universitario, Pabellón 2, 3er piso
Ciudad Autónoma de Buenos Aires
Argentina

INTA - EEA Obispo Colombes

Sección Química - Área Análisis de metales

Av. William Cross 3150
Las Talitas, Tucumán
Argentina

INTI Concepción del Uruguay

Laboratorio de Espectrometría

Ruta Nacional 14 km 124
Concepción del Uruguay, Entre Ríos
Argentina

INTI Frutas y Hortalizas

Laboratorio Envases y Embalajes

Araoz 1511
Luján de Cuyo, Mendoza
Argentina

Kasdorf S.A.

Laboratorio Control de Calidad

Ruta Panamericana e Ing. Savio
Garín, Buenos Aires
Argentina

Laboratorio Biomédico Dr. Rapela

Ramón Falcón 2534
Ciudad Autónoma de Buenos Aires
Argentina

Municipalidad Ciudad de Ushuaia

Laboratorio de Bromatología

San Martín 780
Ushuaia, Tierra del Fuego
Argentina

SanCor C.U.L. - Laboratorio Central

Tte. Gral. Richieri 15
Sunchales, Santa Fe
Argentina

Servicios Analíticos SRL

Lavalle 910 - 2do. D
Ciudad Autónoma de Buenos Aires
Argentina

Universidad Nacional del Litoral

Fac. Ing. Química

Laboratorio Central de Servicios Analíticos

Santiago del Estero 2654 6to piso
Santa Fe
Argentina



1. INTRODUCCION

Debido a las exigencias del mercado se requiere cada vez con mas frecuencia que los laboratorios puedan mostrar una evaluación de la calidad de sus servicios.

Uno de los requerimientos de los sistemas de calidad es la demostración de la competencia técnica mediante la participación en ensayos interlaboratorio, ya que esto permite controlar sus resultados y evaluar los métodos de ensayo.

En este contexto hemos querido ofrecer un ejercicio de intercomparación para el análisis de minerales en leche en polvo.

Los profesionales que participaron en este trabajo son:

Dra. Celia Puglisi (INTI – Programa de Metrología Química)
Lic. Liliana Castro (INTI – Programa de Metrología Química)
Lic. Laura De Gracia (INTI – Concepción del Uruguay)



2. MUESTRAS ENVIADAS

Preparación de las muestras

Muestras de leche en polvo (Muestra A):

Se homogenizaron 5 kg de leche en polvo comercial fortificada con hierro y zinc pertenecientes al mismo lote. La homogeneización se realizó manualmente en un recipiente de polipropileno.

Luego de homogenizada la muestra, se fraccionó en recipientes de polietileno de aproximadamente 100 g cada uno.

Muestras de leche en polvo y alimento para bebés (Muestra B):

Se realizó una mezcla de leche en polvo comercial sin fortificar perteneciente a un mismo lote y alimento comercial a base de cereales para bebé, perteneciente a un mismo lote.

Se homogeneizaron manualmente en un recipiente de polipropileno.

Luego de homogenizada la muestra, se fraccionó en recipientes de polietileno de aproximadamente 50 g cada uno.

Se verificó la homogeneidad de ambos tipos de muestra realizando un muestreo aleatorio de los recipientes fraccionados y ensayando sobre los recipientes muestreados Fe y Zn. Se tomaron estos dos analitos como indicadores de homogeneidad ya que son los que se encuentran en menor concentración en las muestras.

Se obtuvieron valores satisfactorios de acuerdo con las variaciones asociadas a la repetibilidad.

3. RESULTADOS ENVIADOS POR LOS PARTICIPANTES

3.1. Datos enviados

Los datos enviados por los participantes pueden verse en las Tablas 1 y 2. El número de cifras significativas figuran tal como fueron informadas por los participantes.

En los gráficos 1 al 14 se muestran los datos enviados por los participantes y los valores medios Interlaboratorio y desviaciones estándar obtenidos con el procedimiento descrito en el ítem 5.

3.2. Métodos de ensayo

Un resumen de los métodos de ensayo utilizados por los participantes puede verse en la Tabla 3.



4. TRATAMIENTO ESTADISTICO DE LOS RESULTADOS

En primer lugar se separaron los datos que se consideraron obviamente inconsistentes. Los datos restantes se sometieron a las pruebas de Cochran y Grubbs, que se describen en el anexo 3. Los resultados obtenidos pueden verse en las Tablas 4 y 5. La secuencia de operaciones realizadas se describe en el diagrama que figura en el anexo 2.

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

El resumen de los resultados obtenidos se encuentra en la siguiente tabla.

		Valor medio interlab.	Desviación estándar interlab.	Desviación estándar interlab. relativa porcentual (%)
Muestra A	Sodio (g/100g)	0,382	0,027	7,1
	Potasio (g/100g)	1,2021	0,0348	2,9
	Calcio (g/100g)	0,8914	0,0333	3,7
	Magnesio (g/100g)	0,0859	0,0055	6,4
	Fosforo (g/100g)	0,7302	0,0741	10,1
	Hierro (mg/kg)	116,7	8,3	7,1
	Zinc (mg/kg)	95,06	10,64	11,2
Muestra B	Sodio (g/100g)	0,339	0,026	7,7
	Potasio (g/100g)	0,991	0,038	3,8
	Calcio (g/100g)	0,726	0,042	5,8
	Magnesio (g/100g)	0,079	0,004	5,1
	Fosforo (g/100g)	0,649	0,066	10,2
	Hierro (mg/kg)	41,4	5,8	14,0
	Zinc (mg/kg)	48,7	3,3	6,8

En las Tablas 6 y 7 pueden verse los desvíos del promedio de los resultados de cada laboratorio respecto del valor medio interlaboratorio.



5. EVALUACION DEL DESEMPEÑO DE LOS LABORATORIOS

La evaluación del desempeño de los laboratorios participantes se realizó de acuerdo con los procedimientos aceptados internacionalmente y que se citan en la Bibliografía.

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

$$Z = (X_{1/2} - X_{ref}) / S_L$$

Donde:

$$x_{1/2} = \text{promedio para cada laboratorio} = \sum x_i / r$$

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

En este caso se utilizó el valor medio interlaboratorio obtenido con el procedimiento descrito en el ítem 4.

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

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

Este último parámetro es el obtenido mediante el tratamiento estadístico, es decir, representa el desvío estándar de los datos estadísticamente aceptables.

Los valores del parámetro z así obtenido pueden verse en los gráficos 15 al 28 y en la tabla 8.

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

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

6. COMENTARIOS

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

		$ Z \leq 2$	$2 < Z < 3$	$ Z \geq 3$
Muestra A	Sodio	12	1	1
	Potasio	13	---	---
	Calcio	12	1	1
	Magnesio	12	1	---
	Fósforo	8	1	---
	Hierro	10	2	1
	Zinc	12	---	1
Muestra B	Sodio	12	1	1
	Potasio	11	1	1
	Calcio	12	1	1
	Magnesio	13	---	---
	Fósforo	8	1	---
	Hierro	10	---	3
	Zinc	11	2	1

A continuación se presentan algunas consideraciones para los parámetros analizados.

Sodio, potasio, calcio y magnesio

En general se obtuvieron buenos resultados para estas determinaciones. Se alcanzó un grado de acuerdo aceptable.

Fósforo

Las variaciones de valores encontradas podrían deberse a que los laboratorios hayan empleado distintas longitudes de onda para la cuantificación, de acuerdo al desarrollo de color desarrollado en la técnica empleada (de 400 nm a 820 nm).

Zinc

Se observa una desviación estándar interlaboratorio relativa porcentual mayor a mayores concentraciones de este analito. Este hecho no puede ser atribuido a ninguna causa específica.

Hierro

Se observa un elevado número de datos inconsistentes en la muestra B. Esto puede deberse, más allá de la dificultad que presenta la medición de hierro por si misma, a la baja concentración de hierro presente en esta muestra.

A continuación se informan una serie de datos complementarios obtenidos del análisis de los resultados del interlaboratorio.

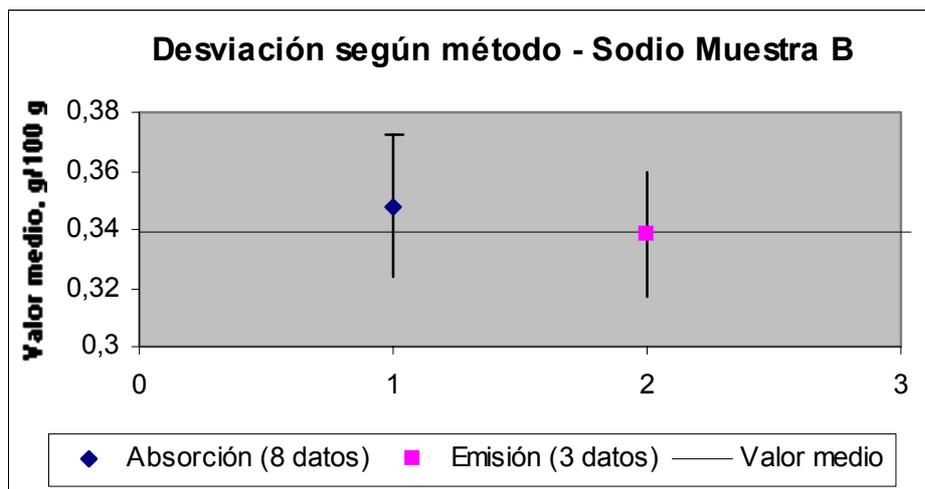
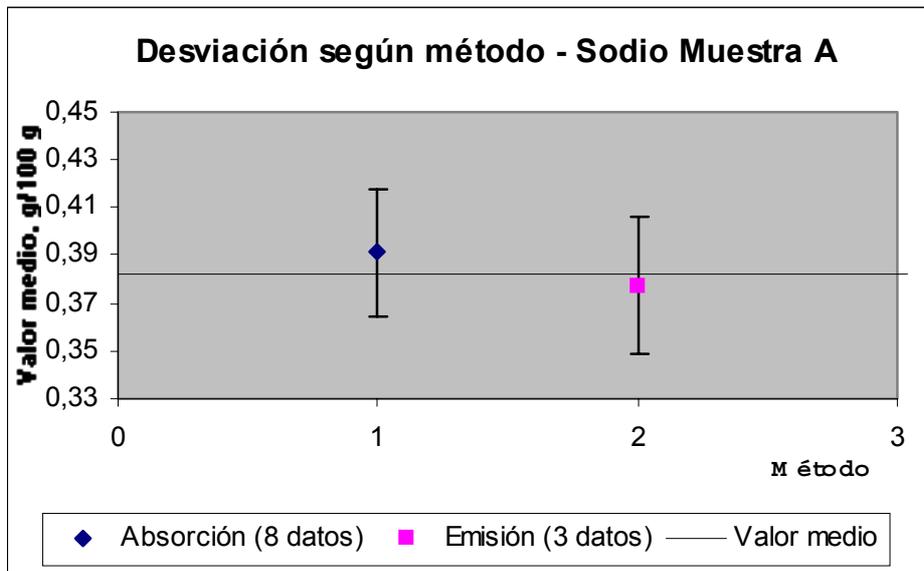
6.1. Comparación de los resultados obtenidos según el método utilizado.

En los gráficos siguientes se observan los resultados obtenidos para un mismo analito utilizando distintas técnicas de análisis.

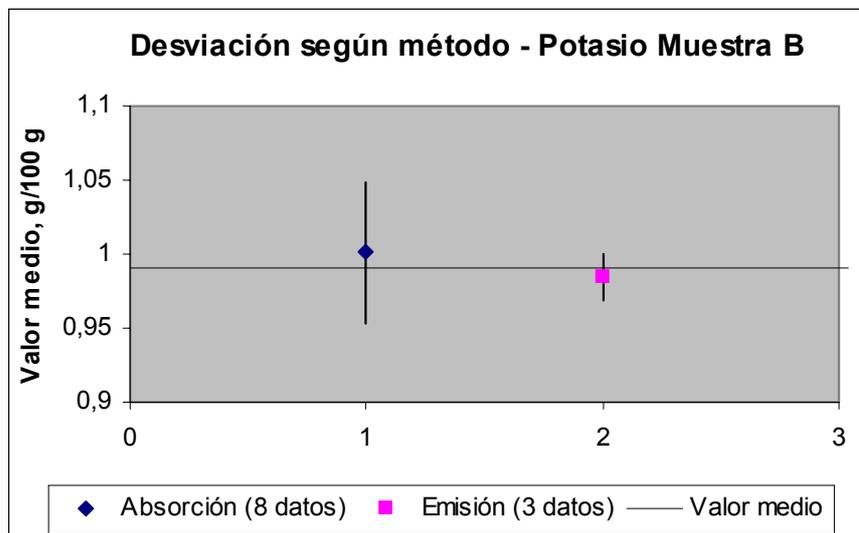
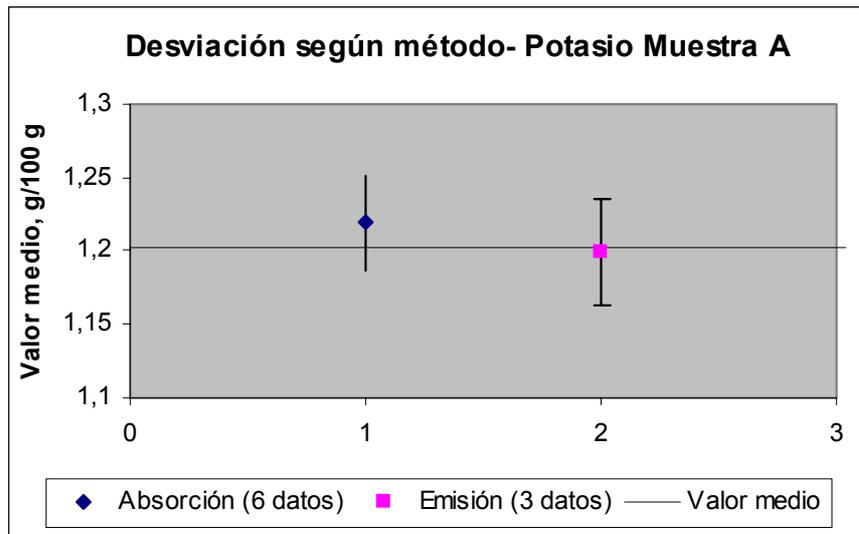
Los analitos analizados son sodio y potasio y las técnicas son absorción y emisión.

En los gráficos se representó el valor medio para cada técnica y su correspondiente desviación estándar, comparándolos con el valor medio calculado para el interlaboratorio.

En cada caso se promediaron distintos números de datos.



Diferencia relativa porcentual entre los valores obtenidos para cada método: aproximadamente 3 % tanto para la muestra A como para la muestra B.



Diferencia relativa porcentual entre los valores obtenidos para cada método: aproximadamente 2 % tanto para la muestra A como para la muestra B

Se observa que, tanto para sodio como para potasio, el valor medio obtenido por absorción es mayor que el obtenido por emisión, aunque las diferencias no son significativas teniendo en cuenta la desviación estándar en cada caso.

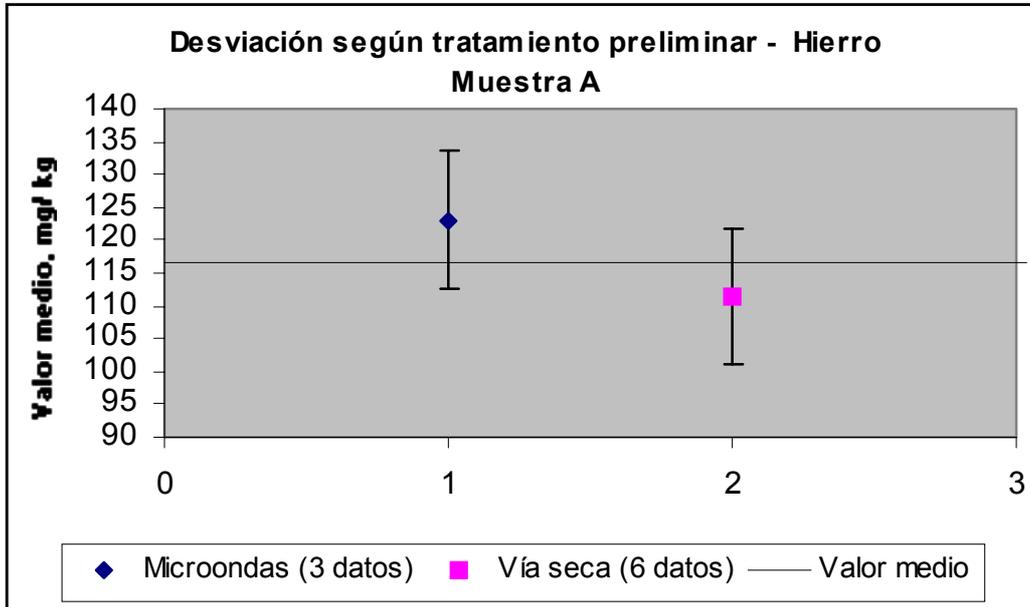
También se observan dispersiones similares para ambas técnicas (salvo en Potasio muestra B emisión que se obtuvo una dispersión bastante menor).

6.2. Comparación de los resultados obtenidos según el tratamiento preliminar de la muestra.

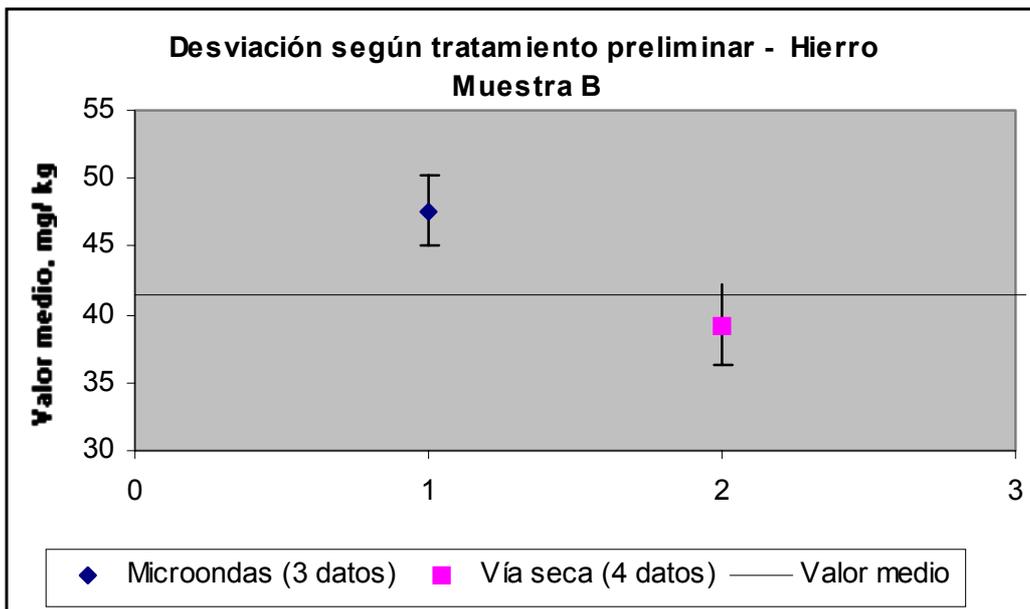
En los gráficos siguientes se observan los resultados obtenidos para un mismo analito utilizando para la medición distintos tratamientos preliminares de la muestra.

Los datos analizados corresponden al analito hierro y los tratamientos preliminares son digestión por microondas y mineralización por vía seca.

En los gráficos se representó el valor medio para cada tratamiento preliminar y su correspondiente desviación estándar, comparándolos con el valor medio calculado para el interlaboratorio. En cada caso se promediaron distintos números de datos.



Diferencia relativa porcentual entre los valores obtenidos para cada método: 9.9 %



Diferencia relativa porcentual entre los valores obtenidos para cada método: 20.2 %

Se observa que el valor medio obtenido por digestión por microondas es mayor que el obtenido por digestión vía seca, siendo la desviación respecto del valor medio obtenido para el interlaboratorio similar en todos los valores salvo para hierro muestra B microondas (desviación estándar relativa porcentual, 8%).



Una dificultad, reiterada en distintos ejercicios organizados por INTI, radica en la diferente cantidad de cifras significativas utilizadas por los laboratorios en los datos que envían.

El número de cifras significativas con que los laboratorios deben consignar sus resultados queda determinado por la incertidumbre de medición del parámetro en cuestión.

La incertidumbre de medición depende del método, del procedimiento y de las condiciones en que fue realizada la medición en cada laboratorio. Por este motivo, es importante que cada laboratorio evalúe sus propias fuentes de incertidumbre y realice el cálculo de la misma. Para esto es necesario implementar y aplicar las recomendaciones internacionales para la estimación correcta de la incertidumbre de medición, como las citadas en la bibliografía.

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

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



ANEXO 1
Tablas y gráficos

Tabla 1
Datos enviados por los participantes - Muestra A

n° part	n° muestra	Sodio (g/100 g)			Potasio (g/100 g)			Calcio (g/100 g)			Magnesio (g/100 g)		
1	20	0,376	0,376	0,378	1,158	1,158	1,159	0,913	0,921	0,922	0,0843	0,0843	0,0837
2	6	0,389	0,392	0,407	1,211	1,198	1,244	0,897	0,907	0,905	0,0876	0,0814	0,0964
3	27	0,4165	0,3765	0,3884	1,2998	1,1685	1,1733	1,0968	0,9392	0,8499	0,1001	0,1002	0,0952
4	25	0,36	0,36	0,35	1,208	1,254	1,289	0,92	0,94	0,94	0,087	0,083	0,084
5	22	0,3478	0,3494	0,3502	1,2189	1,2251	1,2177	0,8305	0,8333	0,8266	0,0833	0,0837	0,0837
6	18	0,347	0,3411	0,3433	1,1239	1,177	1,1907	0,9991	0,9393	0,9163	0,0791	0,0819	0,0829
7	11	0,349	0,356	0,38	1,149	1,106	1,179	0,866	0,876	0,864	0,0919	0,0915	0,0905
9	19	0,3685785	0,3797264	0,3603978	1,2134709	1,2696396	1,1886127	0,8435144	0,8380879	0,8893825	0,0832109	0,0749404	0,0757648
10	30	0,407	0,406	0,406	1,217	1,212	1,227	0,901	0,904	0,903	0,087	0,084	0,086
12	8	0,452324	0,453347	0,43108	1,122566	1,259707	1,041687	0,88344	0,891687	0,899217	0,089565	0,09081	0,089949
13	2	0,374	0,375	0,38	1,26	1,24	1,22	0,85	0,83	0,85	0,089	0,086	0,088
14	10	0,400	0,388	0,401	1,155	1,155	1,164	0,916	0,917	0,915	0,083	0,077	0,078
15	4	0,0166	0,0165	0,0165	-	-	-	0,1202	0,1058	0,1056	-	-	-
16	26	0,406	0,400	0,375	1,214	1,217	1,249	0,91	0,891	0,919	0,0855	0,0861	0,0867

n° part	n° muestra	Fósforo (g/100 g)			Hierro (mg/kg)			Zinc (mg/kg)		
1	20	0,748	0,743	0,742	113	113	117	102	103	103
2	6	0,777	0,748	0,735	121	118	123	96,2	96,9	99,3
3	27	-	-	-	44	35	39	137	132	128
4	25	-	-	-	135	134	135	105,8	101,5	108,1
5	22	-	-	-	106	107	107	78	79	79
6	18	0,7305	0,6923	0,679	114	106	115	78,3	77,2	69,8
7	11	0,699	0,696	0,697	112	107	124	102	102	106
9	19	0,63082	0,62926	0,63129	103,354	108,096	101,458	80,476	84,214	82,092
10	30	0,703	0,711	0,714	117	116	117	93	92	92
12	8	0,6784	0,6777	0,6823	118,74	113,12	123,44	95,32	96,7	94,17
13	2	0,9	0,895	0,896	118	117	123	105	104	109
14	10	0,78	0,75	0,75	111	85	86	105	99	100
15	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
16	26	-	-	-	122	120	118	102	103	98

Tabla 2
Datos enviados por los participantes - Muestra B

n° part	n° muestra	Sodio (g/100 g)			Potasio (g/100 g)			Calcio (g/100 g)			Magnesio (g/100 g)		
1	7	0,34	0,336	0,336	0,967	0,979	0,967	0,749	0,764	0,754	0,0764	0,0777	0,0765
2	28	0,358	0,352	0,353	0,994	0,966	1,007	0,699	0,695	0,709	0,0822	0,0756	0,0917
3	4	0,3092	0,3479	0,3292	1,0324	0,8717	0,9977	0,7084	0,6908	0,6938	0,0861	0,0801	0,0776
4	17	0,33	0,33	0,31	1,000	0,958	1,002	0,79	0,75	0,68	0,077	0,072	0,074
5	1	0,3218	0,316	0,317	1,0077	1,002	0,9962	0,6661	0,6637	0,6591	0,0777	0,0774	0,0769
6	6	0,2912	0,2978	0,285	0,7573	0,9745	0,8114	0,8258	0,8181	0,8147	0,0856	0,0838	0,0812
7	19	0,317	0,319	0,32	0,938	0,919	0,928	0,739	0,734	0,731	0,0845	0,0857	0,0819
9	27	0,3516088	0,3239559	0,3330398	0,9909009	1,0609709	0,9697705	0,7014024	0,6740997	0,7079118	0,0738898	0,0717236	0,0679524
10	15	0,359	0,363	0,357	0,981	0,98	0,985	0,737	0,739	0,739	0,079	0,078	0,078
12	29	0,4175	0,40459	0,381	1,164603	1,085647	1,012973	0,772388	0,745955	0,750574	0,079386	0,0835	0,085654
13	12	0,334	0,333	0,337	0,98	1,02	0,95	0,69	0,68	0,71	0,083	0,086	0,083
14	9	0,355	0,357	0,345	0,927	0,943	0,942	0,729	0,737	0,735	0,077	0,071	0,071
15	20	0,0039	0,0077	0,0077	-	-	-	0,0578	0,1202	0,1202	-	-	-
16	8	0,364	0,343	0,355	1,026	1,083	1,043	0,737	0,802	0,74	0,0806	0,0802	0,0819

n° part	n° muestra	Fósforo (g/100 g)			Hierro (mg/kg)			Zinc (mg/kg)		
1	7	0,653	0,657	0,656	42,2	40,9	40,9	50,2	46,9	50,9
2	28	0,667	0,677	0,669	42,5	39,7	43,4	47,6	46,9	48,6
3	4	-	-	-	46	48	46	52	51	46
4	17	-	-	-	46	47	41	44,5	48,3	46,2
5	1	-	-	-	37	34	36	34	32	31
6	6	0,6088	0,5965	0,6228	14,2	13,3	12,9	44,3	53,3	52,8
7	19	0,612	0,61	0,608	48	51	50	44	42	44
9	27	0,54982	0,54965	0,55233	9,94	9,337	9,793	42,91	46,342	36,168
10	15	0,623	0,618	0,612	37,1	38,2	38,5	50	50	48
12	29	0,6805	0,6751	0,68	18,8	19,96	18,11	52,6	47,96	46,46
13	12	0,797	0,785	0,782	32	30	35	54	56	60
14	9	0,67	0,65	0,66	40	33	34	51	46	57
15	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
16	8	-	-	-	48	50	47	51	49	51



Tabla 3
Resumen de los métodos utilizados

Calcio			
Part	Método	Tratamiento preliminar	Determinación final
1	FIL IDF 154:1992	Mineralización por vía seca	EAA – FLAAS
2	AOAC 1990, XV 985.35	Mineralización por vía seca	AAS llama
3	Espectrometría de Absorción Atómica	Muestra A: coagulación de proteínas con TCA Muestra B: digestión vía húmeda	Espectrometría de Absorción Atómica
4	Espectrometría de Absorción Atómica	Microondas	Espectrometría de Absorción atómica
5	AOAC . 16 th Ed. Vol II 50.1.14	No informa	Espectrometría de Absorción atómica de llama - FAAS
6	AOAC 17 th Ed. 991.25	No informa	No informa
7	AOAC (2000). 17 th Ed. 985.35 modificado	Microondas	No informa
9	Absorción atómica	Mineralización por vía seca	Absorción atómica atomización por llama
10	AOAC 17 th Ed. 985.35 modificado	Mineralización por vía seca	Fotometría de llama
12	No informa	Mineralización por vía seca	No informa
13	AOAC. 17 th Ed. 984.27 modificado	Mineralización por vía húmeda	Espectrometría de Absorción Atómica
14	AOAC 968.08	Mineralización por vía seca	Espectrometría de Absorción Atómica
15	Titulación con KMnO ₄	Precipitación de proteínas	Titulación con KMnO ₄
16	Método propio	Microondas	Espectrometría de Absorción Atómica

Magnesio – Hierro			
Part	Método	Tratamiento preliminar	Determinación final
1	Método propio	Mineralización por vía seca	EAA – FLAAS
2	AOAC 1990, XV 985.35	Mineralización por vía seca	AAS llama
3	Espectrometría de Absorción Atómica	Ídem calcio	Espectrometría de Absorción Atómica
4	Espectrometría de Absorción Atómica	Microondas	Espectrometría de Absorción atómica
5	AOAC . 16 th Ed. Vol II 50.1.14	No informa	Espectrometría de Absorción atómica de llama - FAAS
6	AOAC (2000). 17 th Ed. 991.25	No informa	No informa
7	AOAC 17 th Ed. 985.35 modificado	Microondas	No informa
9	Absorción atómica	Mineralización por vía seca	Absorción atómica atomización por llama
10	AOAC 17 th Ed. 985.35 modificado	Mineralización por vía seca	Fotometría de llama
12	No informa	Mineralización por vía seca	No informa
13	AOAC. 17 th Ed. 984.27 modificado	Mineralización vía húmeda	Espectrometría de Absorción Atómica
14	AOAC 968.08	Mineralización por vía seca	Espectrometría de Absorción Atómica
15	No analiza	No analiza	No analiza
16	Método propio	Microondas	Espectrometría de Absorción Atómica



Tabla 3 (Cont.)
Resumen de los métodos utilizados

Zinc			
Part	Método	Tratamiento preliminar	Determinación final
1	FIL: IDF 156A: 2000	Mineralización por vía seca	EAA – FLAAS
2	AOAC 1990, XV 985.35	Mineralización por vía seca	AAS llama
3	Espectrometría de Absorción Atómica	Ídem calcio	Espectrometría de Absorción Atómica
4	Espectrometría de Absorción Atómica	Microondas	Espectrometría de Absorción atómica
5	AOAC . 16 th Ed. Vol II 50.1.14	No informa	Espectrometría de Absorción atómica de llama - FAAS
6	AOAC 17 th Ed. 991.25 modificado	No informa	No informa
7	AOAC 17 th Ed. 985.35 modificado	Microondas	No informa
9	Absorción atómica	Mineralización por vía seca	Absorción atómica atomización por llama
10	AOAC (2000). 17 th Ed. 985.35 modificado	Mineralización por vía seca	Fotometría de llama
12	No informa	Mineralización por vía seca	No informa
13	AOAC. 17 th Ed. 984.27 modificado	Mineralización por vía húmeda	Espectrometría de Absorción Atómica
14	AOAC 968.08	Mineralización por vía seca	Espectrometría de Absorción Atómica
15	No analiza	No analiza	No analiza
16	Método propio	Microondas	Espectrometría de Absorción Atómica

Sodio - Potasio			
Part	Método	Tratamiento preliminar	Determinación final
1	FSIS SDM2 1993 modificado	Mineralización por vía seca	EAA – FLAAS
2	AOAC 1990, XV 985.35	Mineralización por vía seca	AAS llama
3	Espectrometría de Absorción Atómica	Ídem calcio	Espectrometría de Absorción Atómica
4	Espectrometría de Absorción Atómica	Microondas	Espectrometría de Absorción atómica
5	AOAC . 16 th Ed. Vol II 50.1.14	No informa	Espectrometría de Absorción atómica de llama - FAAS
6	AOAC 17 th Ed. 990.23	No informa	No informa
7	AOAC 17 th Ed. 985.35 modificado	Microondas	No informa
9	Absorción atómica	Mineralización por vía seca	Absorción atómica atomización por llama
10	AOAC 17 th Ed. 985.35 modificado	Mineralización por vía seca	Fotometría de llama
12	Espectrometría de Absorción Atómica	Mineralización por vía seca	No informa
13	AOAC. 17 th Ed. 984.27 modificado	Mineralización por vía húmeda	Espectrometría de Absorción Atómica
14	AOAC 968.08	Mineralización por vía seca	Espectrometría de Absorción Atómica
15	Sodio: Espectrofotométrico Potasio: no analiza	Sodio: Eliminación de proteínas	Sodio: Espectrofotométrico Potasio: no analiza
16	Método propio	Microondas	Espectrometría de Absorción Atómica



Tabla 3 (Cont.)
Resumen de los métodos utilizados

Fósforo			
Part	Método	Tratamiento preliminar	Determinación final
1	FIL: IDF 42A: 2000	Mineralización por vía seca	EAA – FLAAS
2	AOAC 1990, Ch37, 970.39	Mineralización por vía seca	Espectrofotometría Reactivo Molibdo Vanadato
3	No analiza	No analiza	No analiza
4	No analiza	No analiza	No analiza
5	No analiza	No analiza	No analiza
6	AOAC (2000). 17 th Ed. 991.25	No informa	No informa
7	AOAC (2000). 17 th Ed. 965.17 modificado	Mineralización por vía seca	No informa
9	AOAC 986.24	Mineralización por vía seca	No informa
10	FIL: IDF 33C: 1987	Mineralización por vía seca	Espectrometría de Absorción Molecular
12	AOAC 22.042 (1980)	Mineralización por vía seca	No informa
13	AOAC. 17 th Ed. 984.27 modificado	Mineralización por vía húmeda	Espectrofotometría Reactivo cromofosfovanado molibdato
14	AOAC 964.06 modificado	Mineralización por vía seca	Gravimetría
15	No analiza	No analiza	No analiza
16	No analiza	No analiza	No analiza

Tabla 4
Resultados luego del tratamiento estadístico - Muestra A

n° part	Sodio (g/100 g)			T	Potasio (g/100 g)			T	Calcio (g/100 g)			T	Magnesio (g/100 g)			T
1	0,376	0,376	0,378		1,158	1,158	1,159		0,913	0,921	0,922		0,0843	0,0843	0,0837	
2	0,389	0,392	0,407		1,211	1,198	1,244		0,897	0,907	0,905		0,0876	0,0814	0,0964	C
3	0,417	0,377	0,388		1,300	1,169	1,173	C	1,097	0,939	0,850	C	0,1001	0,1002	0,0952	
4	0,36	0,36	0,35		1,208	1,254	1,289		0,920	0,940	0,940		0,0870	0,0830	0,0840	
5	0,348	0,349	0,350		1,219	1,225	1,218		0,831	0,833	0,827		0,0833	0,0837	0,0837	
6	0,347	0,341	0,343		1,124	1,177	1,191		0,999	0,939	0,916	C	0,0791	0,0819	0,0829	
7	0,349	0,356	0,38		1,149	1,106	1,179		0,866	0,876	0,864		0,0919	0,0915	0,0905	
9	0,369	0,380	0,360		1,213	1,270	1,189		0,844	0,838	0,889	C	0,0832	0,0749	0,0758	
10	0,407	0,406	0,406		1,217	1,212	1,227		0,901	0,904	0,903		0,0870	0,0840	0,0860	
12	0,452	0,453	0,431		1,123	1,260	1,042	C	0,883	0,892	0,899		0,0896	0,0908	0,0899	
13	0,374	0,375	0,38		1,26	1,24	1,22		0,850	0,830	0,850		0,0890	0,0860	0,0880	
14	0,400	0,388	0,401		1,155	1,155	1,164		0,916	0,917	0,915		0,0830	0,0770	0,0780	
15	0,017	0,017	0,017	I	-	-	-		0,120	0,106	0,106	I	-	-	-	
16	0,406	0,400	0,375		1,214	1,217	1,249		0,910	0,891	0,919		0,0855	0,0861	0,0867	

n° part	Fósforo (g/100 g)			T	Hierro (mg/kg)			T	Zinc (mg/kg)			T
1	0,748	0,743	0,742		113	113	117		102	103	103	
2	0,777	0,748	0,735		121	118	123		96,2	96,9	99,3	
3	-	-	-		44	35	39	I	137	132	128	I
4	-	-	-		135	134	135		105,8	101,5	108,1	
5	-	-	-		106	107	107		78	79	79	
6	0,731	0,692	0,679		114	106	115		78,3	77,2	69,8	
7	0,699	0,696	0,697		112	107	124	C	102	102	106	
9	0,631	0,629	0,631		103,35	108,10	101,46		80,48	84,21	82,09	
10	0,703	0,711	0,714		117	116	117		93	92	92	
12	0,678	0,678	0,682		118,74	113,12	123,44		95,32	96,7	94,17	
13	0,900	0,895	0,896		118	117	123		105	104	109	
14	0,780	0,750	0,750		111	85	86	C	105	99	100	
15	-	-	-		-	-	-		-	-	-	
16	-	-	-		122	120	118		102	103	98	

T: resultado del tratamiento estadístico

C: datos eliminados por aplicación de la prueba de Cochran

G: datos eliminados por aplicación de la prueba de Grubbs

I: datos considerados como inconsistentes



Tabla 5
Resultados luego del tratamiento estadístico - Muestra B

n° part	Sodio (g/100 g)			T	Potasio (g/100 g)			T	Calcio (g/100 g)			T	Magnesio (g/100 g)			T
1	0,340	0,336	0,336		0,967	0,979	0,967		0,749	0,764	0,754		0,0764	0,0777	0,0765	
2	0,358	0,352	0,353		0,994	0,966	1,007		0,699	0,695	0,709		0,0822	0,0756	0,0917	C
3	0,309	0,348	0,329		1,032	0,872	0,998		0,708	0,691	0,694		0,0861	0,0801	0,0776	
4	0,330	0,330	0,310		1,000	0,958	1,002		0,790	0,750	0,680	C	0,0770	0,0720	0,0740	
5	0,322	0,316	0,317		1,008	1,002	0,996		0,666	0,664	0,659		0,0777	0,0774	0,0769	
6	0,291	0,298	0,285		0,757	0,975	0,811	C	0,826	0,818	0,815		0,0856	0,0838	0,0812	
7	0,317	0,319	0,320		0,938	0,919	0,928		0,739	0,734	0,731		0,0845	0,0857	0,0819	
9	0,352	0,324	0,333		0,991	1,061	0,970		0,701	0,674	0,708		0,0739	0,0717	0,0680	
10	0,359	0,363	0,357		0,981	0,980	0,985		0,737	0,739	0,739		0,0790	0,0780	0,0780	
12	0,418	0,405	0,381		1,165	1,086	1,013		0,772	0,746	0,751		0,0794	0,0835	0,0857	
13	0,334	0,333	0,337		0,980	1,020	0,950		0,690	0,680	0,710		0,0830	0,0860	0,0830	
14	0,355	0,357	0,345		0,927	0,943	0,942		0,729	0,737	0,735		0,0770	0,0710	0,0710	
15	0,004	0,008	0,008	I	-	-	-		0,058	0,120	0,120	I	-	-	-	
16	0,364	0,343	0,355		1,026	1,083	1,043		0,737	0,802	0,740	C	0,0806	0,0802	0,0819	

n° part	Fósforo (g/100 g)			T	Hierro (mg/kg)			T	Zinc (mg/kg)			T
1	0,653	0,657	0,656		42,2	40,9	40,9		50,2	46,9	50,9	
2	0,667	0,677	0,669		42,5	39,7	43,4		47,6	46,9	48,6	
3	-	-	-		46	48	46		52	51	46	
4	-	-	-		46	47	41		44,5	48,3	46,2	
5	-	-	-		37	34	36		34	32	31	G
6	0,609	0,597	0,623		14,2	13,3	12,9	I	44,3	53,3	52,8	
7	0,612	0,610	0,608		48	51	50		44	42	44	
9	0,550	0,550	0,552		9,94	9,337	9,793	I	42,9	46,3	36,2	
10	0,623	0,618	0,612		37,1	38,2	38,5		50	50	48	
12	0,681	0,675	0,680		18,8	19,96	18,11	I	52,6	47,96	46,46	
13	0,797	0,785	0,782		32	30	35		54	56	60	
14	0,67	0,65	0,66		40	33	34		51	46	57	
15	-	-	-		-	-	-		-	-	-	
16	-	-	-		48	50	47		51	49	51	

T: resultado del tratamiento estadístico

C: datos eliminados por aplicación de la prueba de Cochran

G: datos eliminados por aplicación de la prueba de Grubbs

I: datos considerados como inconsistentes



Tabla 6
Desvíos respecto del valor medio interlaboratorio - Muestra A

n° part	Sodio (g/100 g)		Potasio (g/100 g)		Calcio (g/100 g)		Magnesio (g/100 g)	
	V. medio	% desv.v. medio interlab	V. medio	% desv.v. medio interlab	V. medio	% desv.v. medio interlab	V. medio	% desv.v. medio interlab
1	0,377	-1,4	1,158	-3,6	0,919	3,1	0,084	-2,1
2	0,396	3,7	1,218	1,3	0,903	1,3	0,088	3,0
3	0,394	3,1	1,214	1,0	0,962	7,9	0,099	14,7
4	0,357	-6,6	1,250	4,0	0,933	4,7	0,085	-1,4
5	0,349	-8,6	1,221	1,5	0,830	-6,9	0,084	-2,7
6	0,344	-10,0	1,164	-3,2	0,952	6,7	0,081	-5,4
7	0,362	-5,3	1,145	-4,8	0,869	-2,6	0,091	6,3
9	0,370	-3,3	1,224	1,8	0,857	-3,9	0,078	-9,2
10	0,406	6,4	1,219	1,4	0,903	1,3	0,086	-0,3
12	0,446	16,6	1,141	-5,1	0,891	0,0	0,090	4,9
13	0,376	-1,5	1,240	3,2	0,843	-5,4	0,088	2,1
14	0,396	3,8	1,158	-3,7	0,916	2,8	0,079	-7,6
15	0,017	-95,7	---	---	0,111	-87,6	---	---
16	0,394	3,1	1,227	2,0	0,907	1,7	0,086	0,2

n° part	Fósforo (g/100 g)		Hierro (mg/kg)		Zinc (mg/kg)	
	V. medio	% desv.v. medio interlab	V. medio	% desv.v. medio interlab	V. medio	% desv.v. medio interlab
1	0,744	1,9	114,3	-2,0	102,7	8,0
2	0,753	3,2	120,7	3,4	97,5	2,5
3	---	---	39,3	-66,3	132,3	39,2
4	---	---	134,7	15,4	105,1	10,6
5	---	---	106,7	-8,6	78,7	-17,2
6	0,701	-4,1	111,7	-4,3	75,1	-21,0
7	0,697	-4,5	114,3	-2,0	103,3	8,7
9	0,630	-13,7	104,3	-10,6	82,3	-13,5
10	0,709	-2,9	116,7	0,0	92,3	-2,9
12	0,679	-6,9	118,4	1,5	95,4	0,4
13	0,897	22,8	119,3	2,3	106,0	11,5
14	0,760	4,1	94,0	-19,5	101,3	6,6
15	---	---	---	---	---	---
16	---	---	120,0	2,8	101,0	6,2



Tabla 7
Desvíos respecto del valor medio interlaboratorio - Muestra B

n° part	Sodio (g/100 g)		Potasio (g/100 g)		Calcio (g/100 g)		Magnesio (g/100 g)	
	V. medio	% desv.v. medio interlab	V. medio	% desv.v. medio interlab	V. medio	% desv.v. medio interlab	V. medio	% desv.v. medio interlab
1	0,337	-0,5	0,971	-2,0	0,756	7,8	0,077	-2,7
2	0,354	4,5	0,989	-0,2	0,701	-6,5	0,083	5,3
3	0,329	-3,0	0,967	-2,4	0,698	-7,4	0,081	2,9
4	0,323	-4,6	0,987	-0,4	0,740	3,7	0,074	-5,9
5	0,318	-6,1	1,002	1,1	0,663	-16,5	0,077	-2,1
6	0,291	-14,1	0,848	-14,5	0,820	24,5	0,084	5,7
7	0,319	-6,0	0,928	-6,3	0,735	2,3	0,084	6,4
9	0,336	-0,8	1,007	1,6	0,694	-8,3	0,071	-9,9
10	0,360	6,1	0,982	-0,9	0,738	3,2	0,078	-0,8
12	0,401	18,3	1,088	9,8	0,756	7,9	0,083	4,9
13	0,335	-1,3	0,983	-0,8	0,693	-8,6	0,084	6,3
14	0,352	3,9	0,937	-5,4	0,734	2,0	0,073	-7,6
15	0,006	-98,1	---	---	0,099	-164,0	---	---
16	0,354	4,4	1,051	6,0	0,760	8,8	0,081	2,4

n° part	Fósforo (g/100 g)		Hierro (mg/kg)		Zinc (mg/kg)	
	V. medio	% desv.v. medio interlab	V. medio	% desv.v. medio interlab	V. medio	% desv.v. medio interlab
1	0,655	1,0	41,3	-0,2	49,3	1,3
2	0,671	3,4	41,9	1,1	47,7	-2,1
3	---	---	46,7	12,7	49,7	2,0
4	---	---	44,7	7,9	46,3	-4,9
5	---	---	35,7	-13,8	32,3	-33,6
6	0,609	-6,1	13,5	-67,5	50,1	2,9
7	0,610	-6,0	49,7	20,0	43,3	-11,0
9	0,551	-15,2	9,7	-76,6	41,8	-14,2
10	0,618	-4,8	37,9	-8,4	49,3	1,3
12	0,679	4,6	19,0	-54,2	49,0	0,6
13	0,788	21,4	32,3	-21,9	56,7	16,4
14	0,660	1,7	35,7	-13,8	51,3	5,4
15	---	---	---	---	---	---
16	---	---	48,3	16,7	50,3	3,4

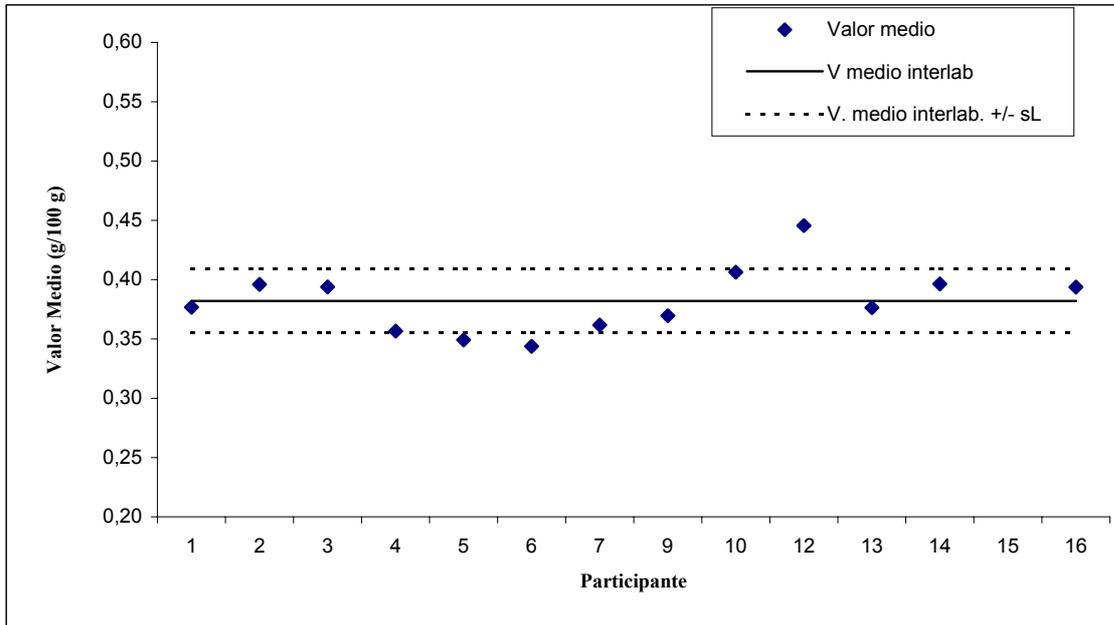


Tabla 8
Parámetro z

Muestra A							
nº part	Sodio	Potasio	Calcio	Magnesio	Fósforo	Hierro	Zinc
1	-0,2	-1,3	0,8	-0,3	0,2	-0,3	0,7
2	0,5	0,4	0,3	0,5	0,3	0,5	0,2
3	0,4	0,3	2,1	2,3	---	-9,3	3,5
4	-0,9	1,4	1,3	-0,2	---	2,2	0,9
5	-1,2	0,5	-1,8	-0,4	---	-1,2	-1,5
6	-1,4	-1,1	1,8	-0,8	-0,4	-0,6	-1,9
7	-0,8	-1,7	-0,7	1,0	-0,4	-0,3	0,8
9	-0,5	0,6	-1,0	-1,4	-1,3	-1,5	-1,2
10	0,9	0,5	0,3	0,0	-0,3	0,0	-0,3
12	2,4	-1,7	0,0	0,8	-0,7	0,2	0,0
13	-0,2	1,1	-1,4	0,3	2,3	0,3	1,0
14	0,5	-1,3	0,7	-1,2	0,4	-2,7	0,6
15	-13,5	---	-23,4	---	---	---	---
16	0,4	0,7	0,5	0,0	---	0,4	0,6

Muestra B							
nº part	Sodio	Potasio	Calcio	Magnesio	Fósforo	Hierro	Zinc
1	-0,1	-0,5	0,7	-0,5	0,1	0,0	0,2
2	0,6	-0,1	-0,6	1,0	0,3	0,1	-0,3
3	-0,4	-0,6	-0,7	0,6	---	0,9	0,3
4	-0,6	-0,1	0,3	-1,2	---	0,6	-0,7
5	-0,8	0,3	-1,5	-0,4	---	-1,0	-5,0
6	-1,8	-3,8	2,2	1,1	-0,6	-4,8	0,4
7	-0,8	-1,6	0,2	1,3	-0,6	1,4	-1,6
9	-0,1	0,4	-0,8	-2,0	-1,5	-5,5	-2,1
10	0,8	-0,2	0,3	-0,2	-0,5	-0,6	0,2
12	2,4	2,5	0,7	1,0	0,4	-3,9	0,1
13	-0,2	-0,2	-0,8	1,3	2,1	-1,6	2,4
14	0,5	-1,4	0,2	-1,5	0,2	-1,0	0,8
15	-12,8	---	-14,9	---	---	---	---
16	0,6	1,6	0,8	0,5	---	1,2	0,5

Gráfico 1
Datos enviados por los participantes - Muestra A - Sodio



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

n° part.	V. Medio
15	0,017

Gráfico 2
Datos enviados por los participantes - Muestra A - Potasio

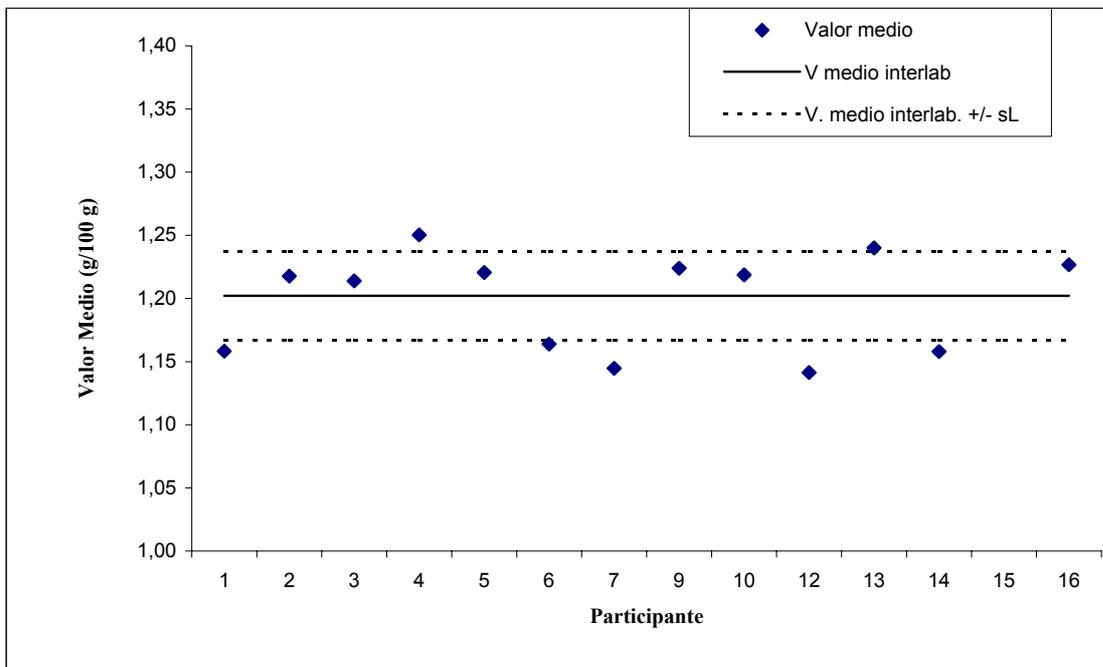
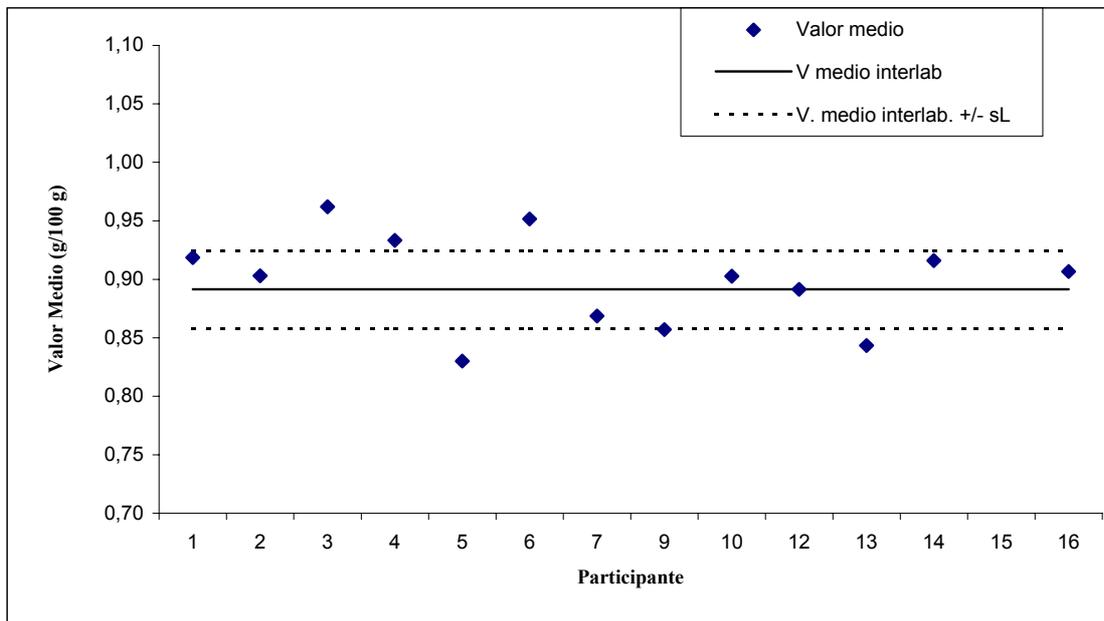




Gráfico 3
Datos enviados por los participantes - Muestra A - Calcio



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

n° part.	V. Medio
15	0,11

Gráfico 4
Datos enviados por los participantes - Muestra A - Magnesio

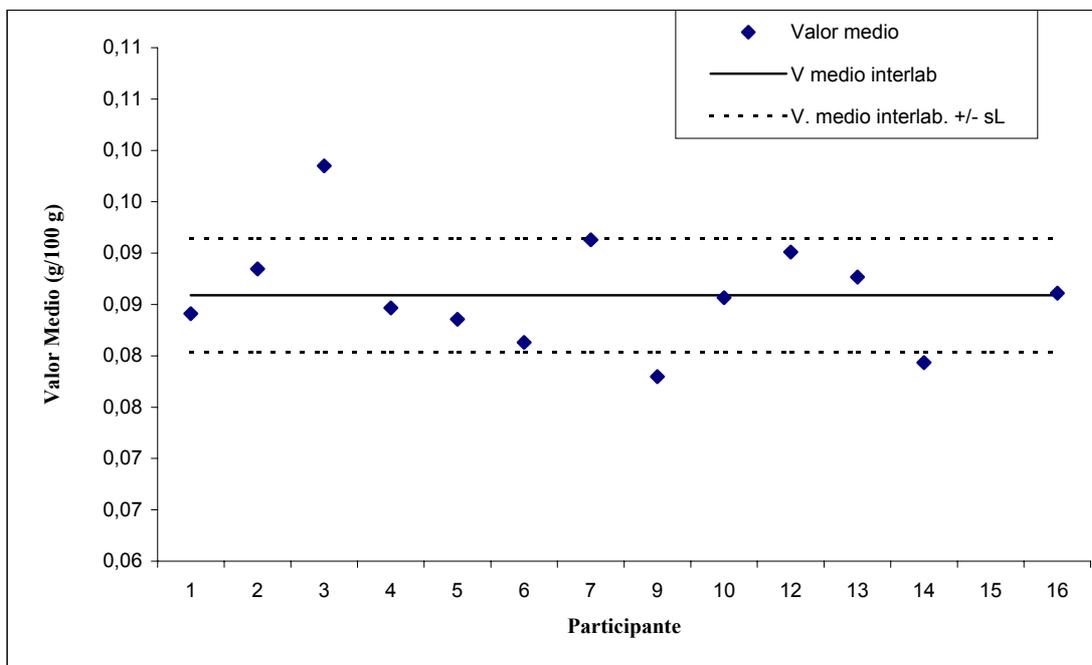


Gráfico 5
Datos enviados por los participantes - Muestra A - Fósforo

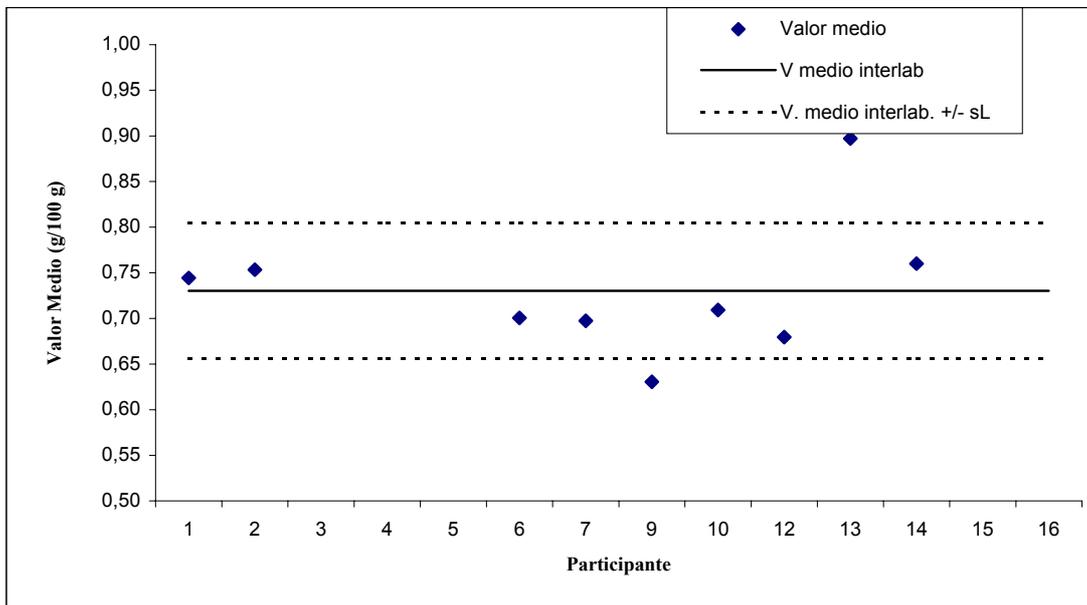
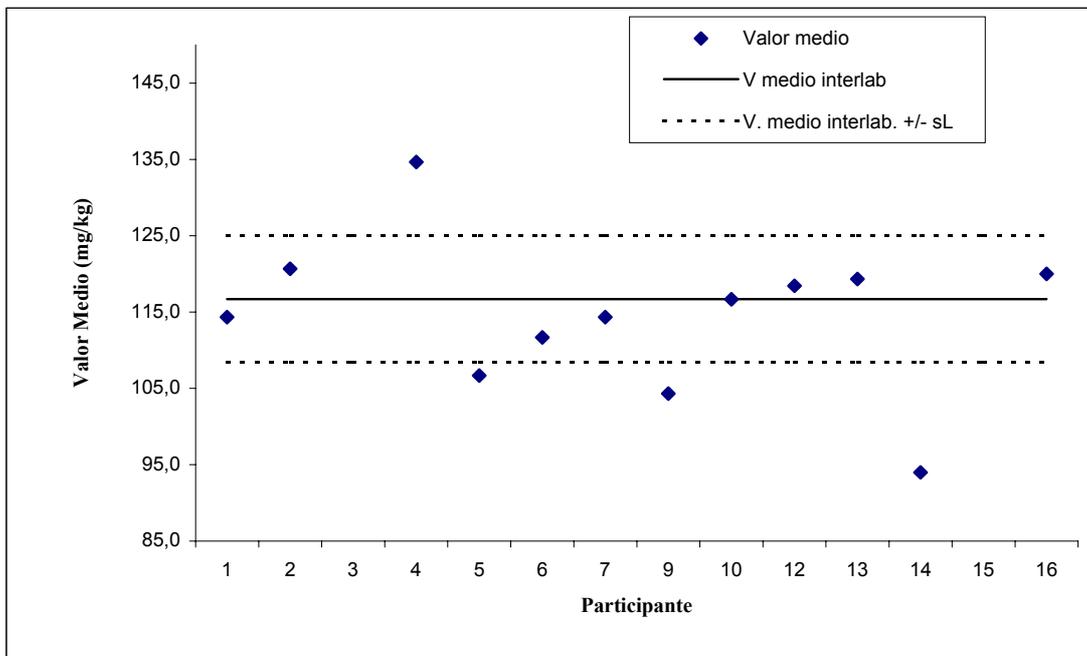


Gráfico 6
Datos enviados por los participantes - Muestra A - Hierro



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

n° part.	V. Medio
3	39,33



Gráfico 7
Datos enviados por los participantes - Muestra A - Zinc

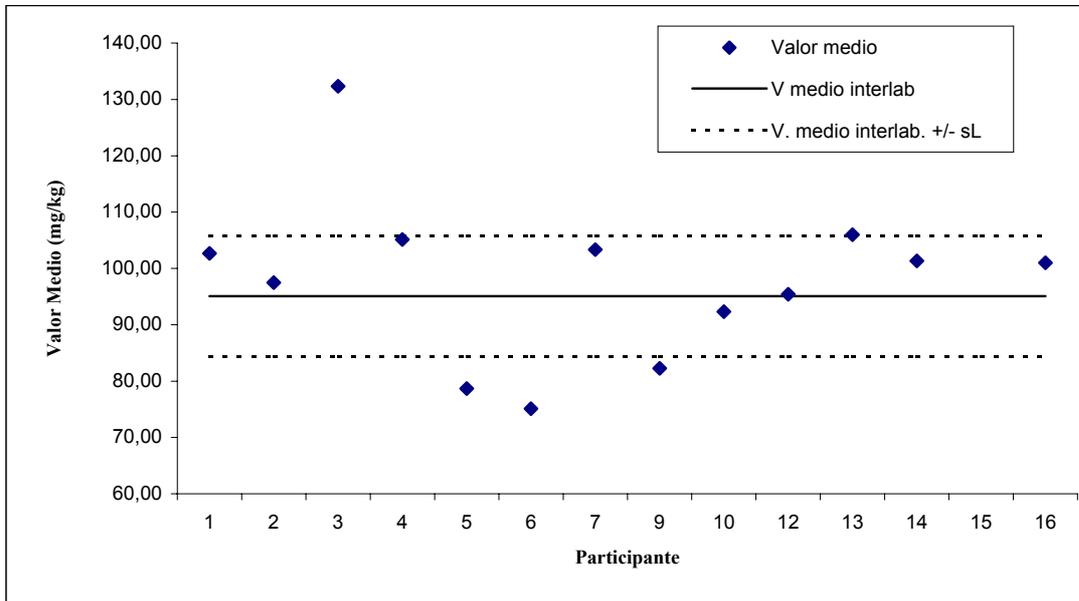
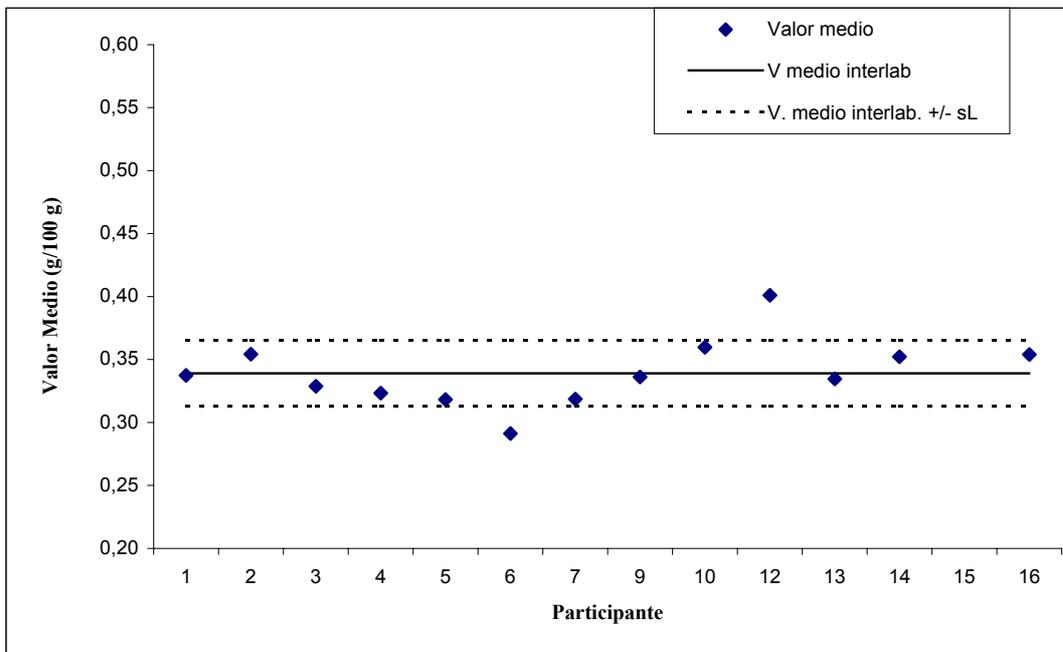


Gráfico 8
Datos enviados por los participantes - Muestra B - Sodio



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

n° part.	V. Medio
15	0,006

Gráfico 9
Datos enviados por los participantes - Muestra B - Potasio

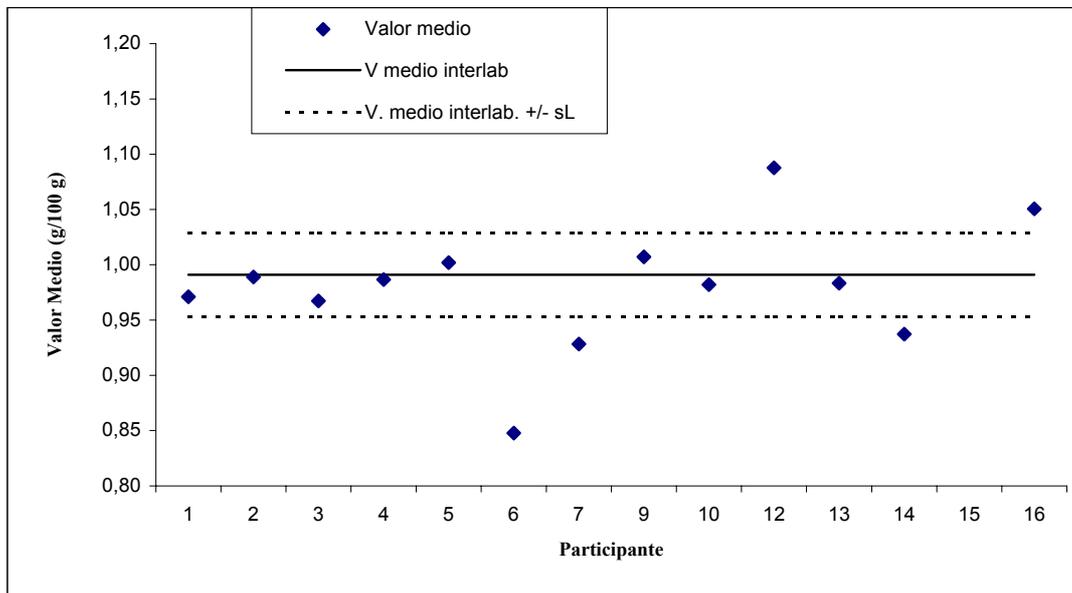
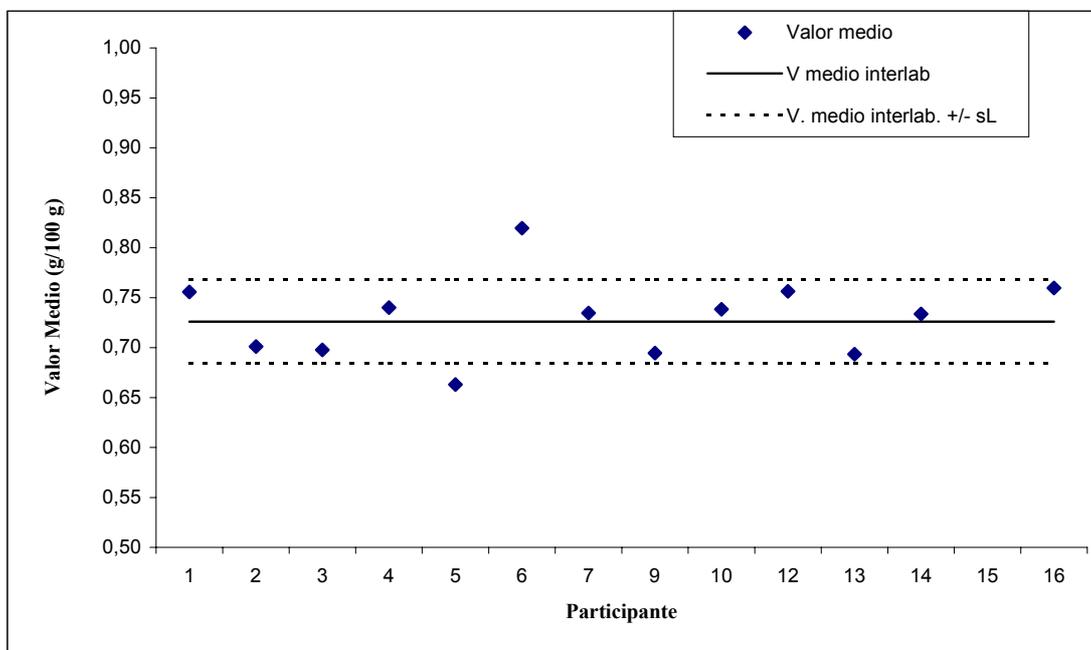


Gráfico 10
Datos enviados por los participantes - Muestra B - Calcio



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

n° part.	V. Medio
15	0,099

Gráfico 11
Datos enviados por los participantes - Muestra B - Magnesio

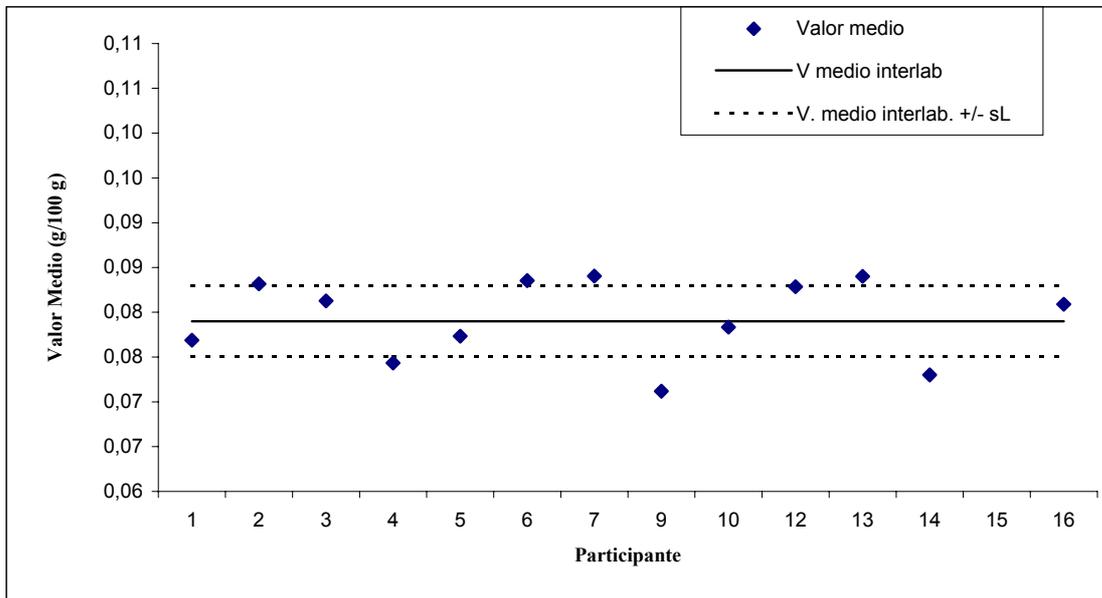


Gráfico 12
Datos enviados por los participantes - Muestra B - Fósforo

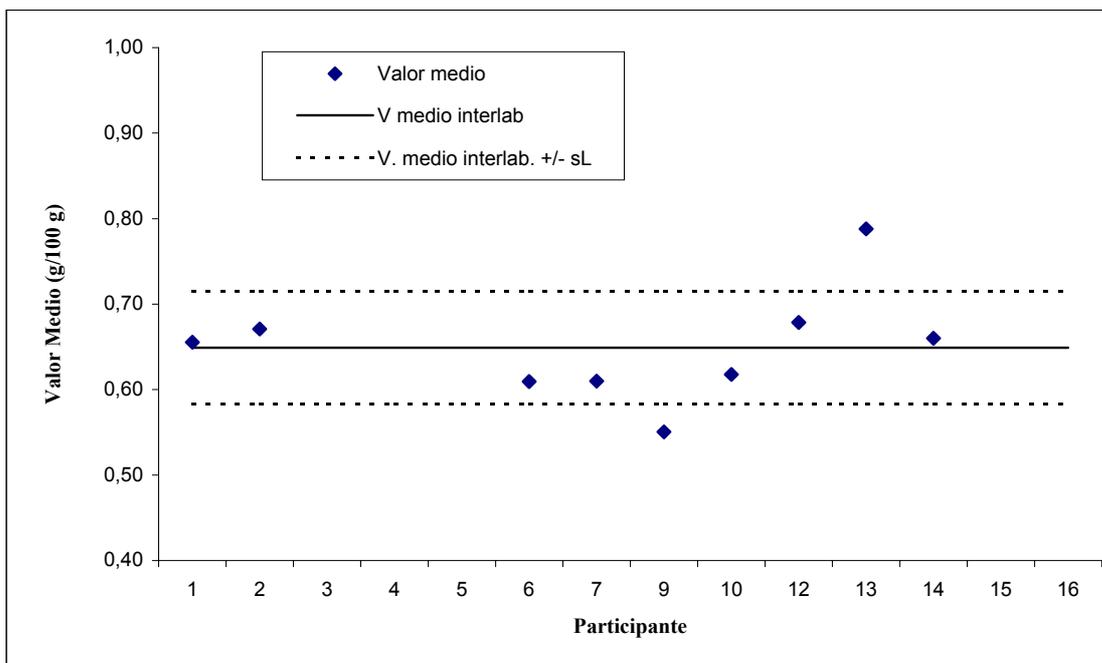
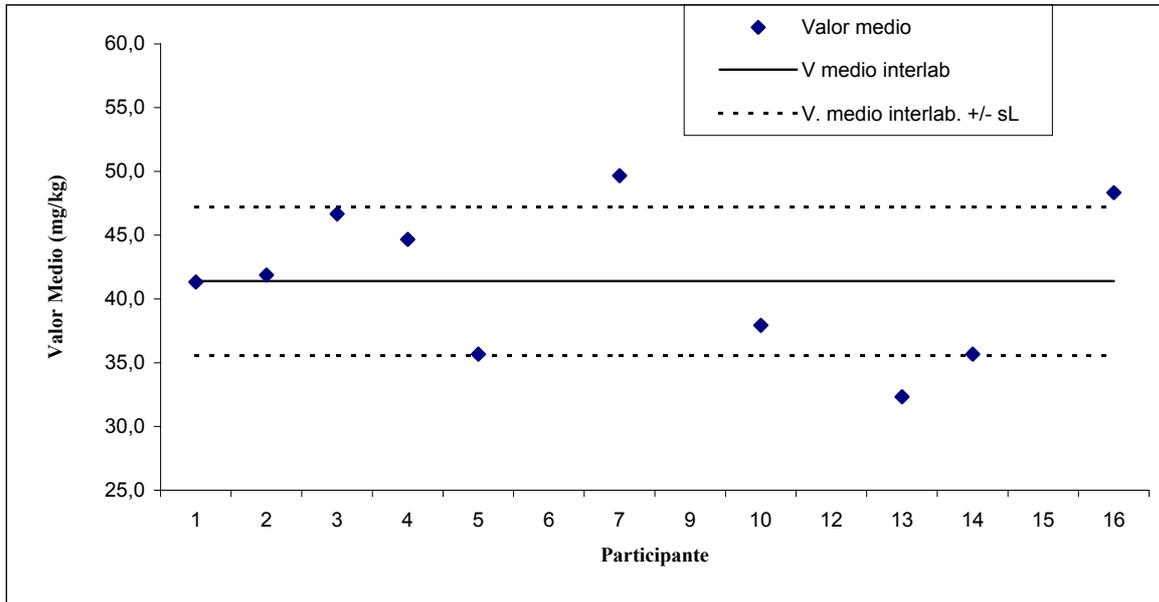


Gráfico 13
Datos enviados por los participantes - Muestra B - Hierro



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico:

n° part.	V. Medio
6	13,47
9	9,69
12	18,96

Gráfico 14
Datos enviados por los participantes - Muestra B - Zinc

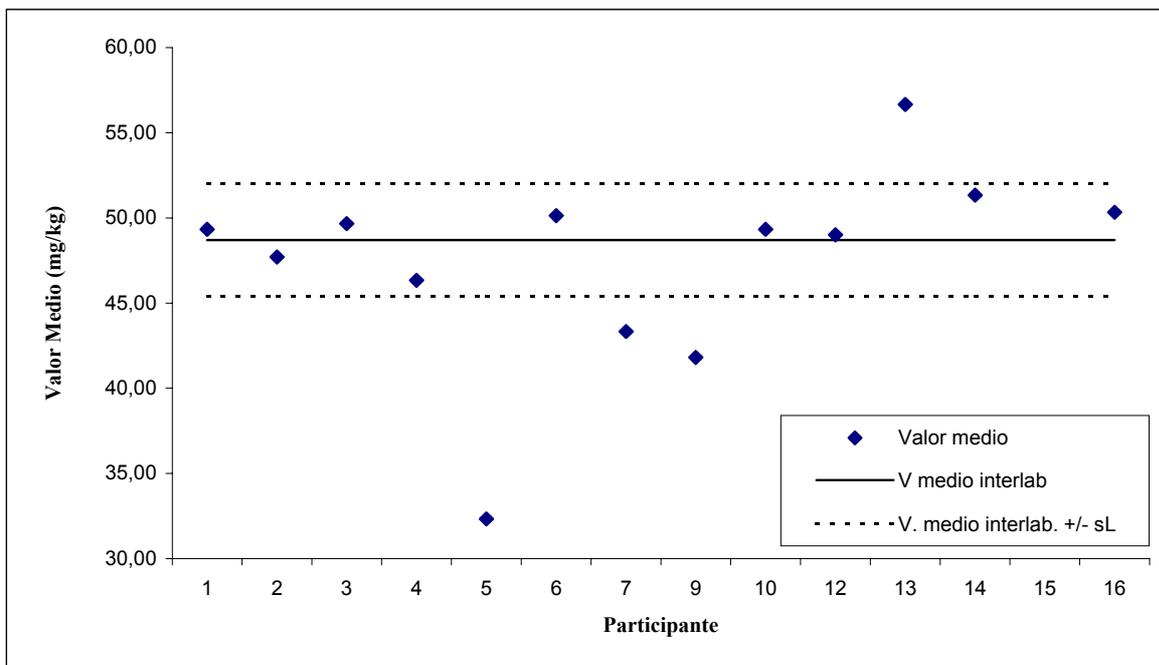
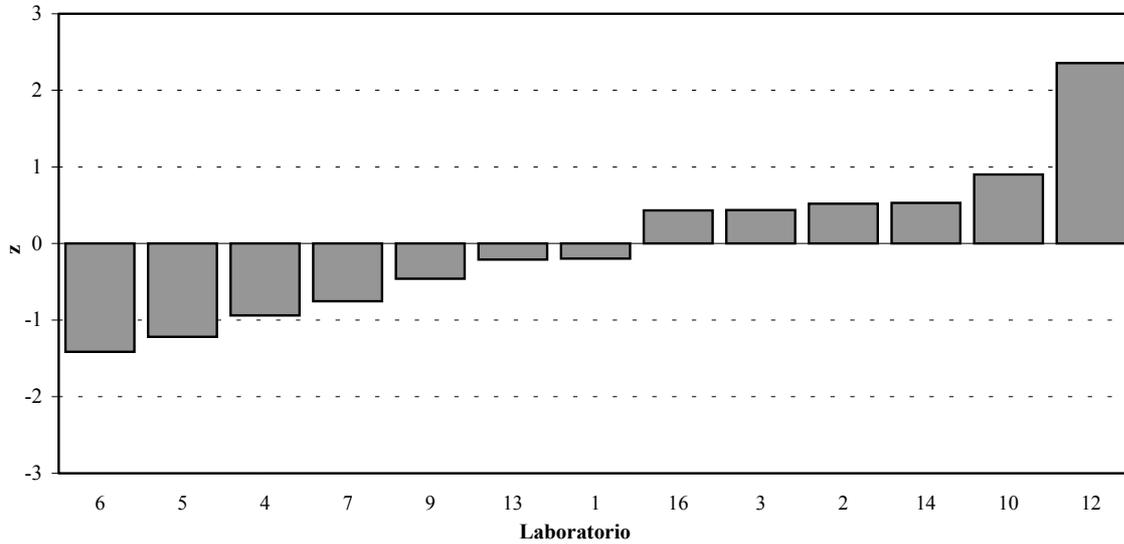




Gráfico 15
Parámetro z - Muestra A - Sodio



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

n° part.	z
15	-13,5

Gráfico 16
Parámetro z - Muestra A - Potasio

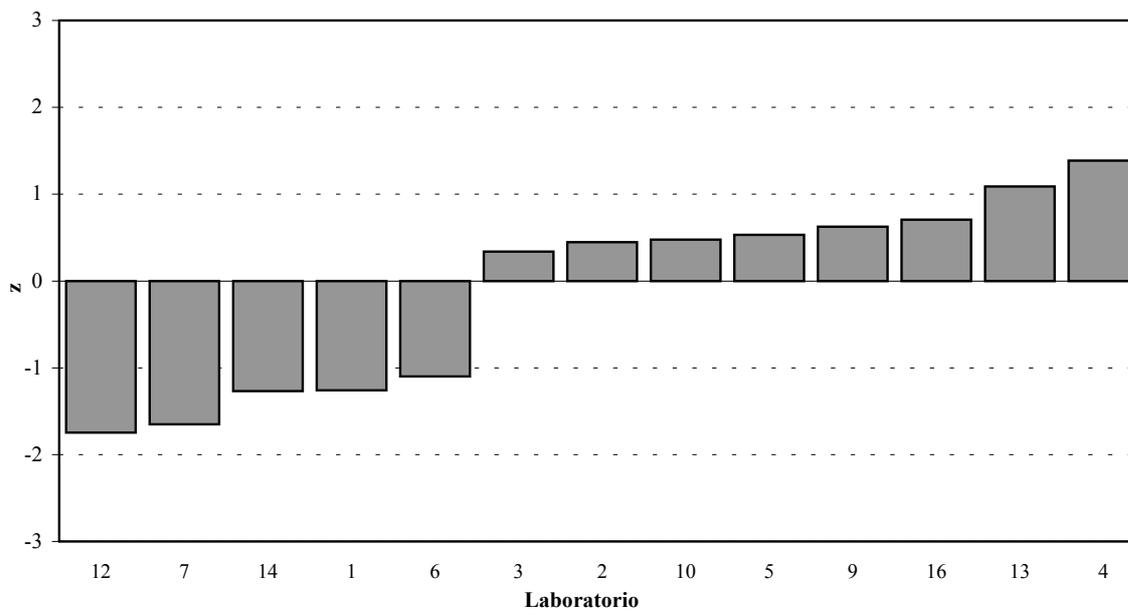
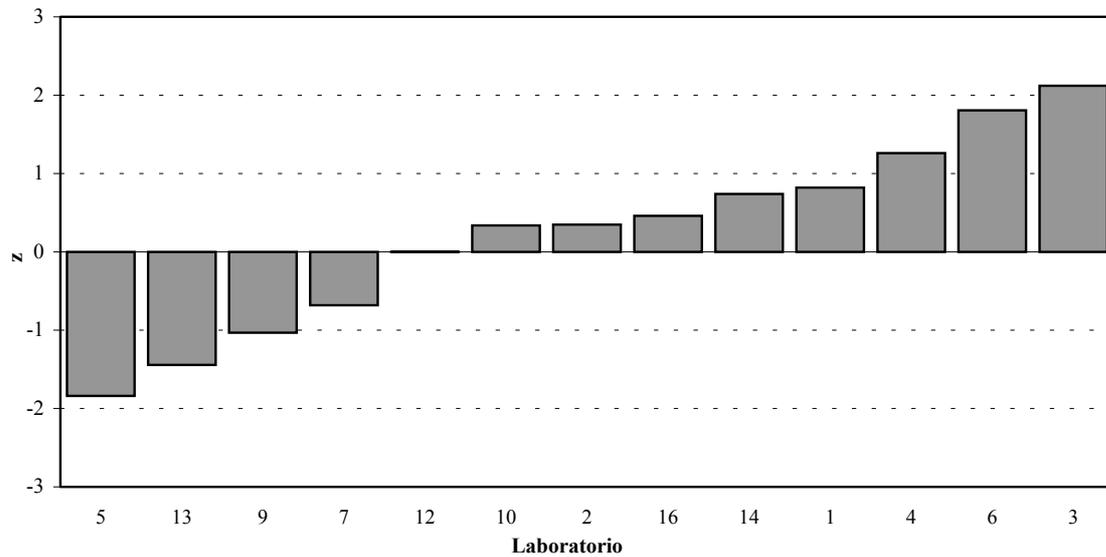




Gráfico 17
Parámetro z - Muestra A - Calcio



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

n° part.	z
15	-23,4

Gráfico 18
Parámetro z - Muestra A - Magnesio

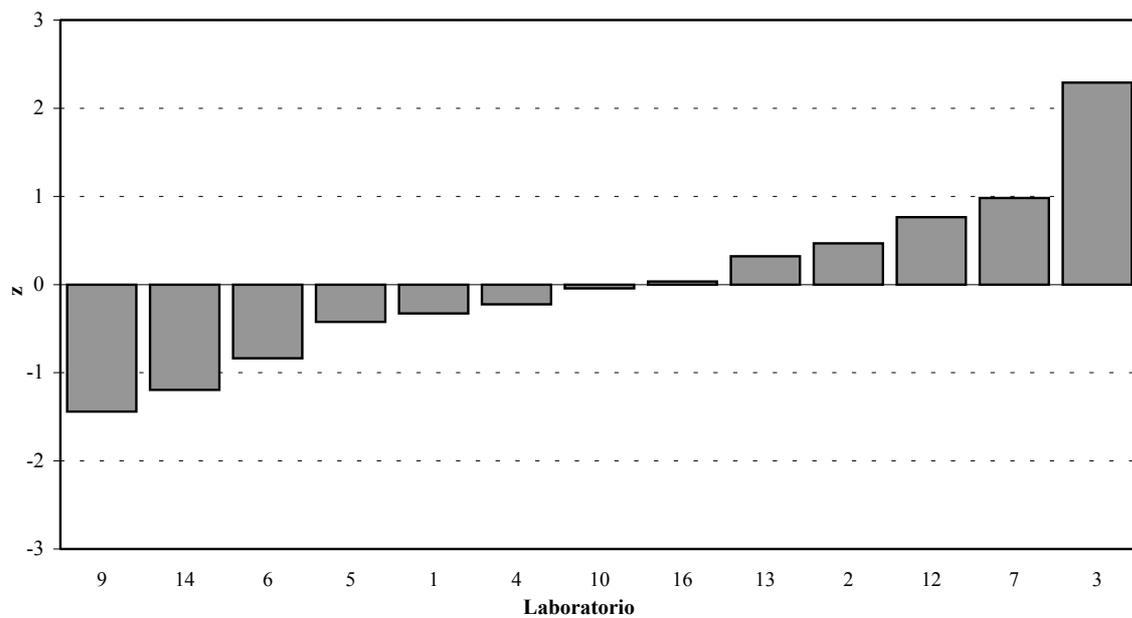




Gráfico 19
Parámetro z - Muestra A - Fósforo

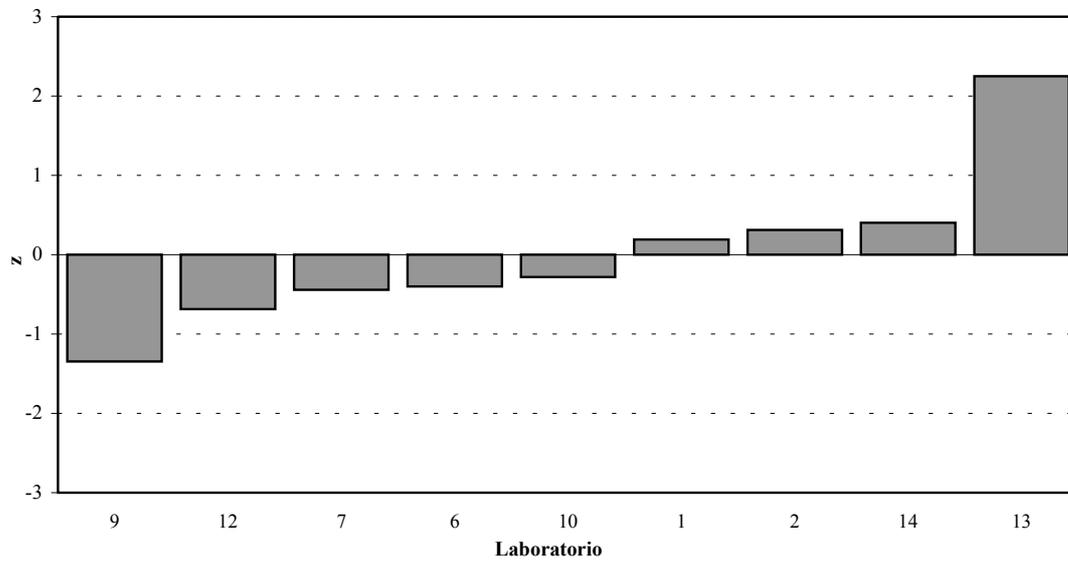
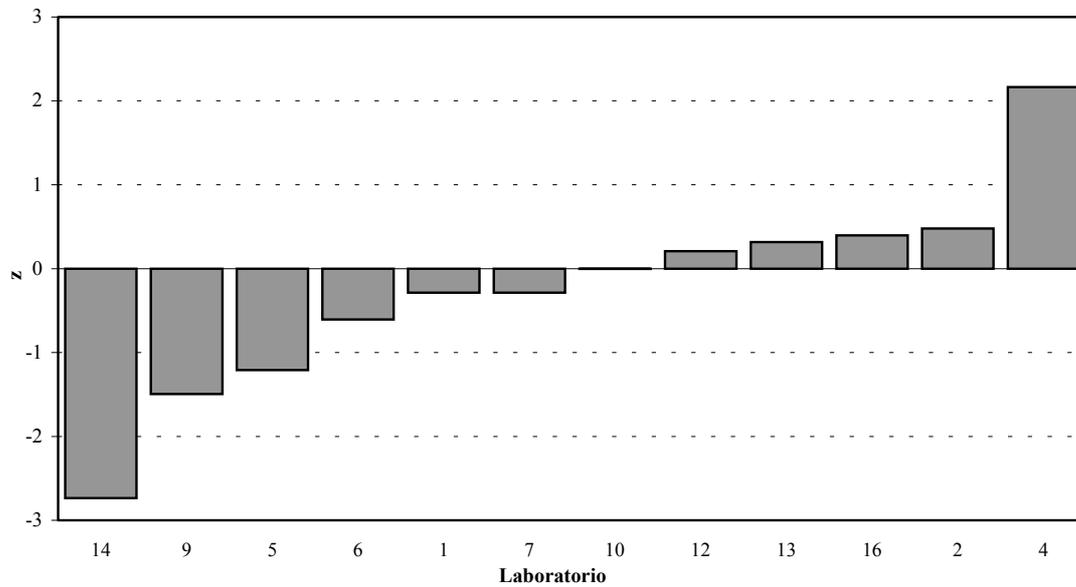


Gráfico 20
Parámetro z - Muestra A - Hierro



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

n° part.	z
3	-9,3

Gráfico 21
Parámetro z - Muestra A - Zinc

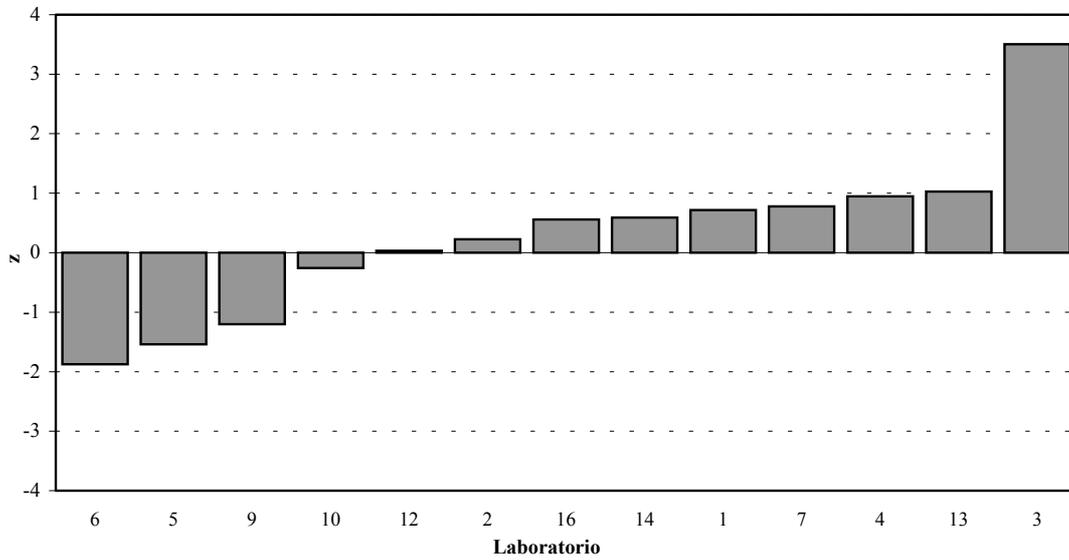
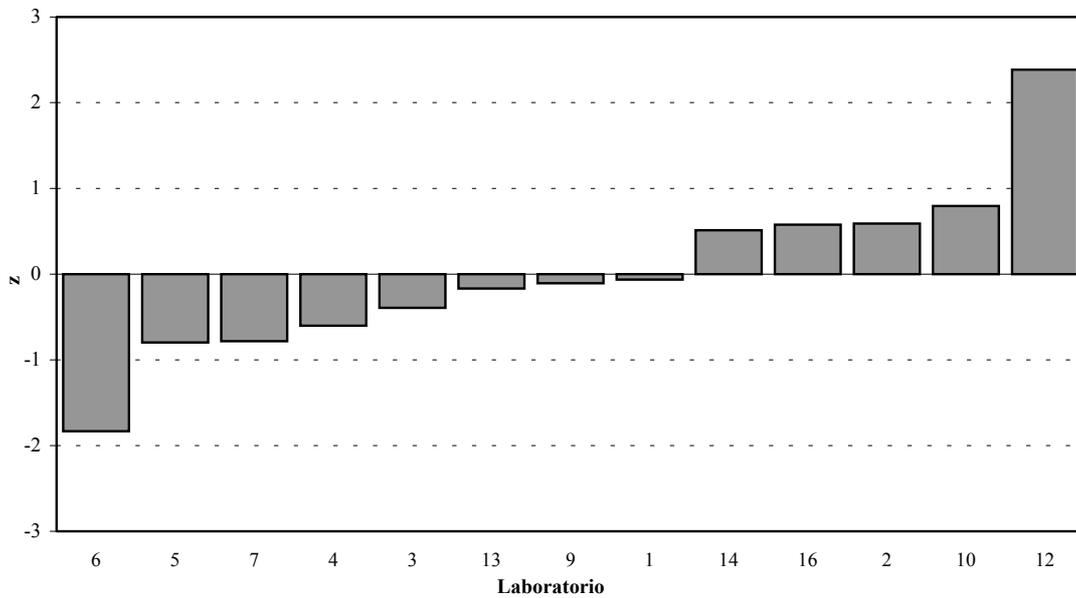


Gráfico 22
Parámetro z - Muestra B - Sodio



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

n° part.	z
15	-12,8



Gráfico 23
Parámetro z - Muestra B - Potasio

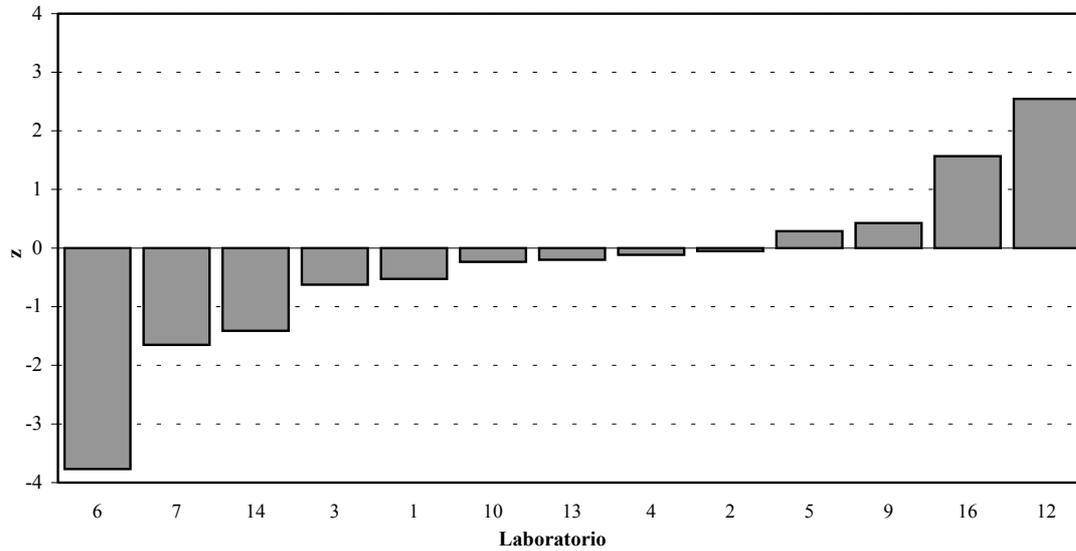
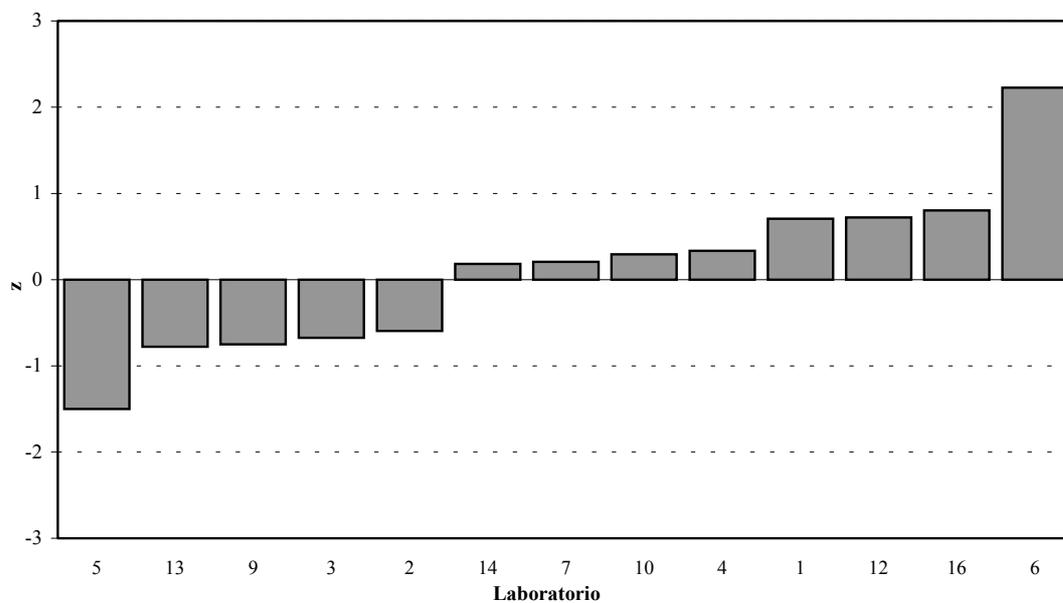


Gráfico 24
Parámetro z - Muestra B - Calcio



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

n° part.	z
15	-14,9



Gráfico 25
Parámetro z - Muestra B - Magnesio

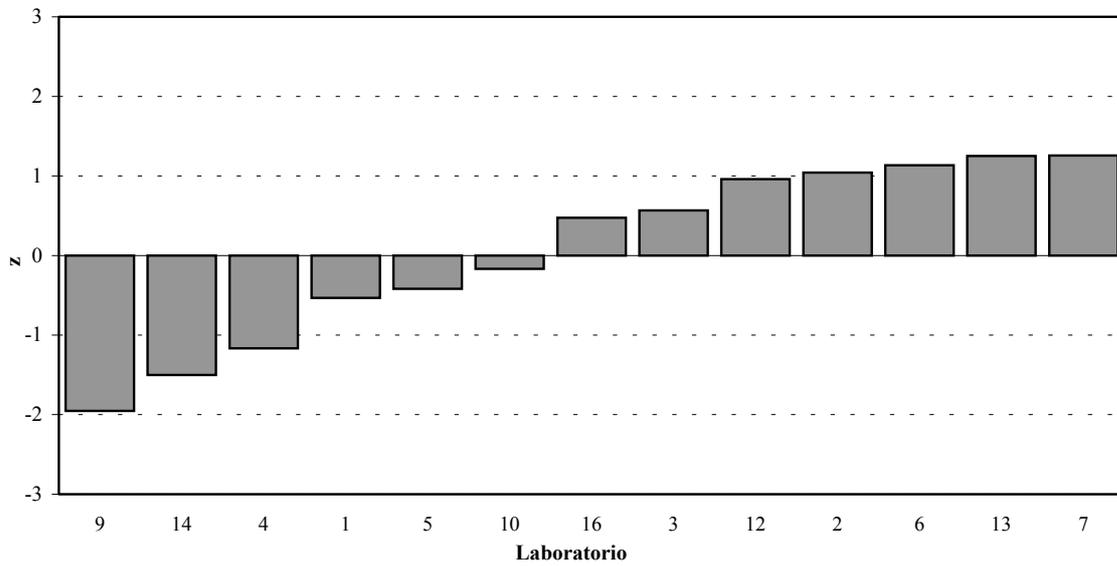


Gráfico 26
Parámetro z - Muestra B - Fósforo

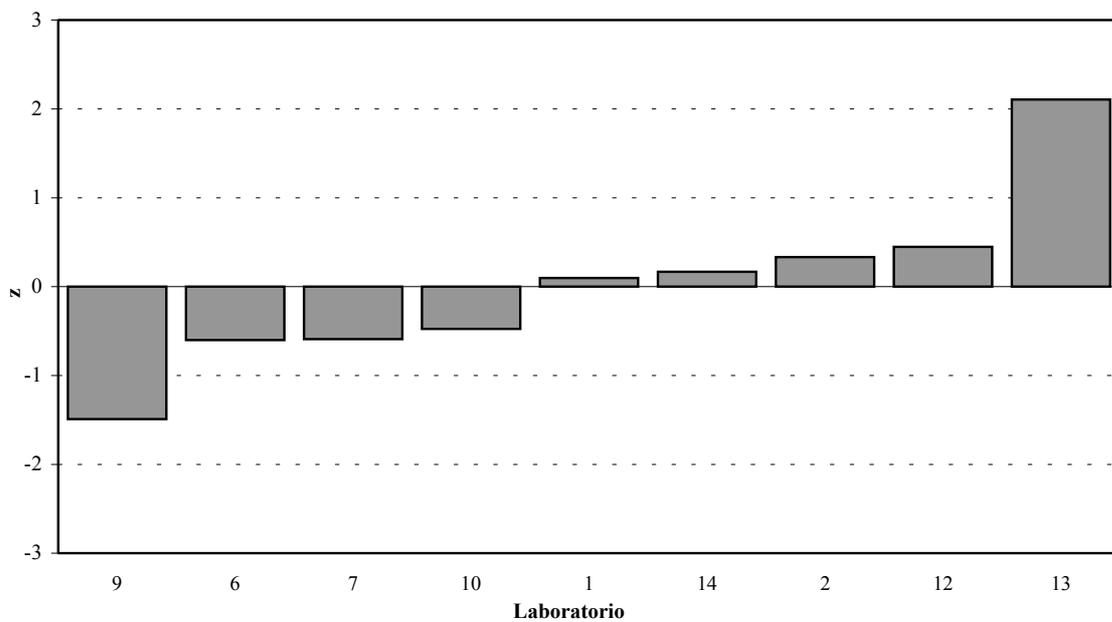
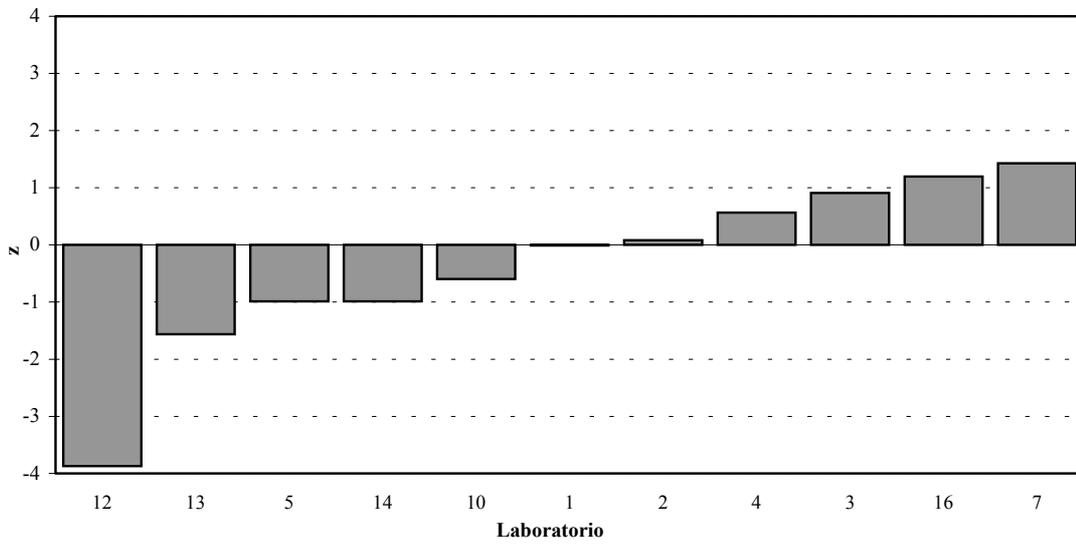




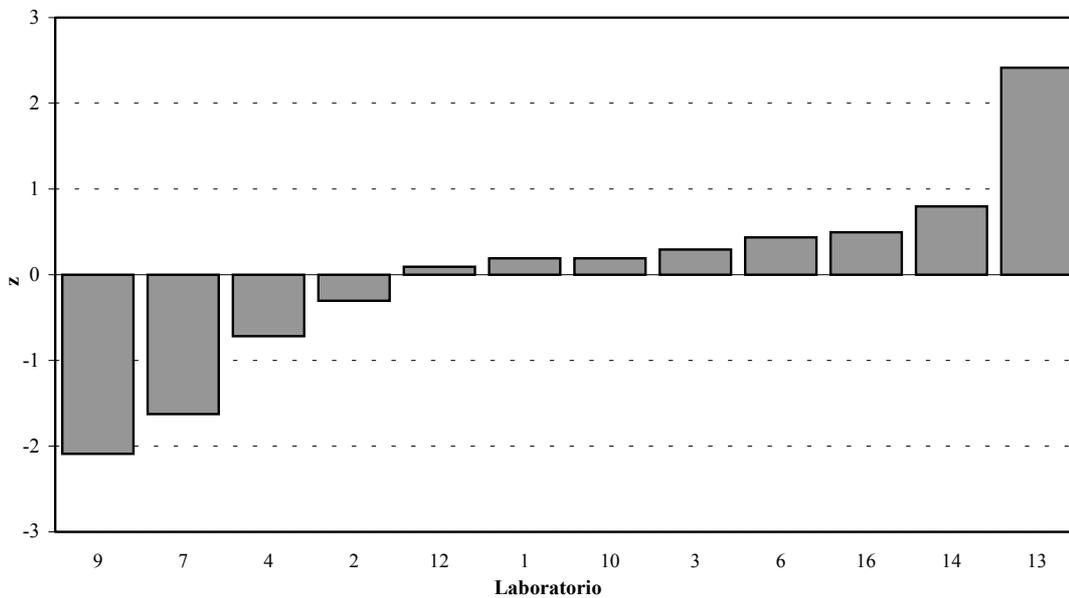
Gráfico 27
Parámetro z - Muestra B - Hierro



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico:

n° part.	z
9	-5,5
6	-4,8

Gráfico 28
Parámetro z - Muestra B - Zinc

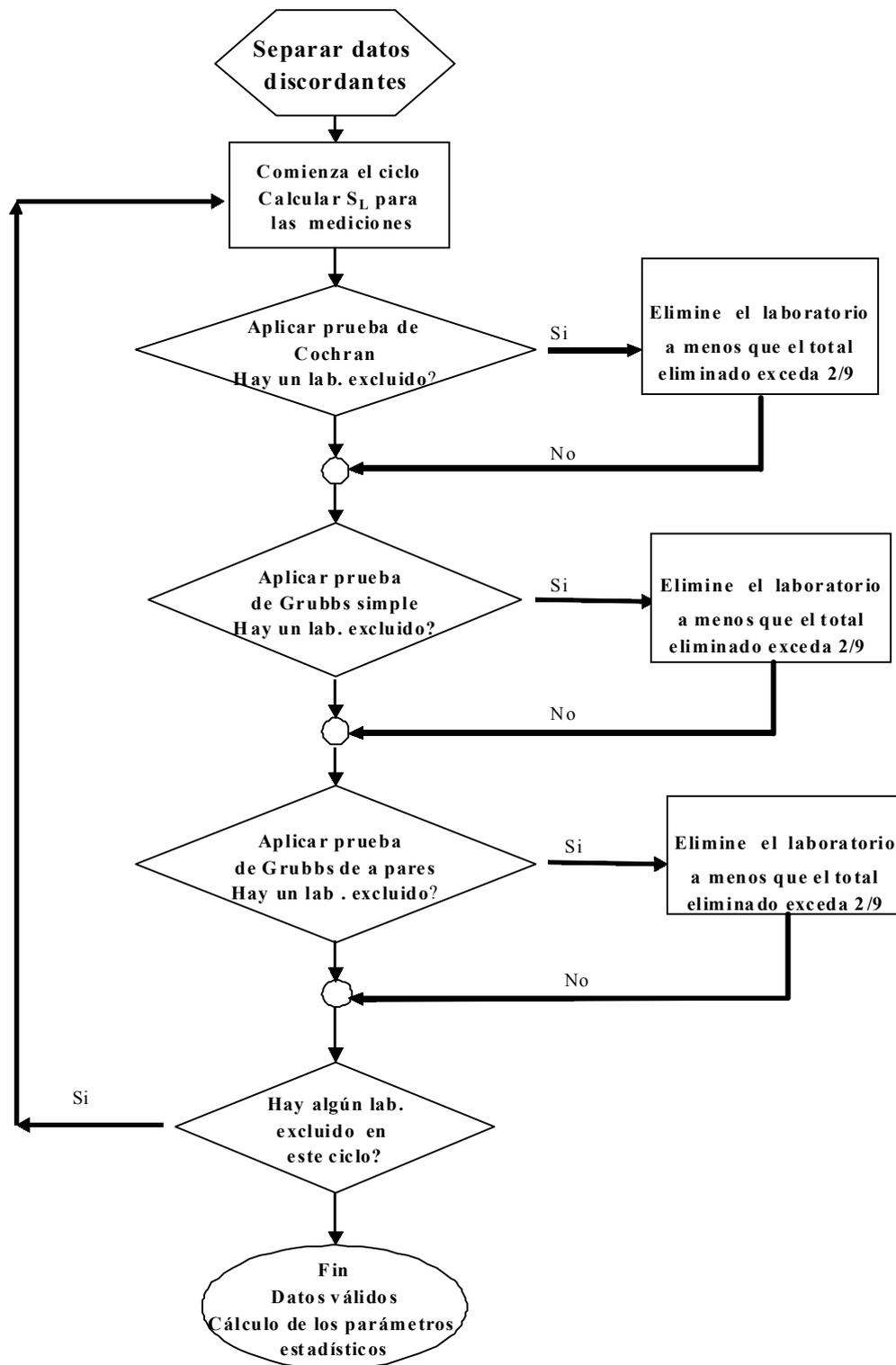


Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

n° part.	z
5	-5



ANEXO 2 Diagrama del tratamiento estadístico de los datos



ANEXO 3

Definiciones de repetibilidad y reproducibilidad de un método de ensayo

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

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

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

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

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

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

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

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



Tratamiento de los resultados

Definiciones Generales

n = número de datos

x_i = datos

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

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

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

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

Definición del parámetro z

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

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

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

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

Es posible establecer entonces la siguiente clasificación:

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

Prueba de Grubbs

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

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

$100 \times [1 - (s_b / s)]$ y $100 \times [1 - (s_a / s)]$



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

Prueba de Cochran

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

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

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

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

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



BIBLIOGRAFIA

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