

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](http://www.inti.gov.ar)  
[interlab@inti.gov.ar](mailto:interlab@inti.gov.ar)



---

## **INFORME FINAL**

### **ENSAYO INTERLABORATORIO** “Determinación de parámetros de caracterización en pintura”

Marzo 2007

---



## LISTA DE PARTICIPANTES

**Arsenal Naval Puerto Belgrano**  
**Dto. Control de la Producción**  
**Sección Laboratorios**  
Puerto Belgrano, Buenos Aires

**INTI - Procesos Superficiales**  
Av. Gral Paz 5445  
San Martín, Buenos Aires

**Cámara Argentina de la Industria del Jugete**  
Cochabamba 4067  
Ciudad Autónoma de Buenos Aires

**Laboratorio Tecnológico del Uruguay**  
Av. Italia 6201  
Montevideo, Uruguay

**CIDEPINT**  
Av. 52 entre 121 y 122 s/n  
La Plata, Buenos Aires

**SOLCOR**  
Dorrego 3560  
San Martín, Buenos Aires

**CLARIANT ARGENTINA S.A.**  
Camino de la Costa Brava Km 3.5 s/n  
Zárate, Buenos Aires

**SORBALOK S.A.**  
Aranguren 4451  
Paraná, Entre Ríos

**EMAPI S.A.**  
Calle 520 esq.200 s/n  
La Plata, Buenos Aires

**VENIER S.A.**  
Calle 58 n° 1244  
San Martín, Buenos Aires



## INDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>4</b>
<b>2. MUESTRAS ENVIADAS</b>	<b>5</b>
2.1. Preparación de las muestras	5
2.2. Homogeneidad	5
<b>3. RESULTADOS ENVIADOS POR LOS PARTICIPANTES</b>	<b>5</b>
3.1. Datos enviados	5
3.2. Métodos de ensayo	5
<b>4. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS</b>	<b>6</b>
<b>5. EVALUACION DEL DESEMPEÑO DE LOS LABORATORIOS</b>	<b>7</b>
<b>6. COMENTARIOS</b>	<b>8</b>
6.1. Aspectos generales	8
6.2. Determinación de Densidad	8
6.3. Determinación de Contenido de material volátil y no volátil	8
6.4. Determinación de Viscosidad	9
6.5. Determinación de Plomo	9
6.6. Determinación de Grado de dispersión	9
6.7. Determinación de Porcentaje de sólidos por volumen	9
<b>ANEXO 1</b>	<b>10</b>
<b>ANEXO 2</b>	<b>18</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>21</b>



## 1. INTRODUCCIÓN

Debido a las exigencias del mercado se requiere cada vez con más 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 parámetros relevantes para la caracterización de las pinturas.

Los profesionales que participaron en la organización y evaluación de este ensayo son:

Marcos Escola (INTI Procesos Superficiales)

Ing. Alicia Niño Gómez (INTI Procesos Superficiales)

Lic. Mónica Pinto (INTI Procesos Superficiales)

Tca. Andrea Poliszuk (INTI Procesos Superficiales)

Alejandra Vorobey (INTI Procesos Superficiales)

Lic. Liliana Castro (INTI Programa de Metrología Química)

Dra. Celia Puglisi (INTI Programa de Metrología Química)



## **2. MUESTRAS ENVIADAS**

### **2.1. Preparación de las muestras**

- Para la realización de las determinaciones sobre la pintura líquida se homogeneizó un lote de 200 litros de pintura latex interior – exterior de color blanco y se fraccionó en latas de 1 litro. Se enviaron dos latas a cada participante.
- Para la determinación del contenido de plomo sobre masa no volátil de pintura, se homogeneizó una muestra de 1 litro de esmalte sintético de color rojo y se fraccionó en latas de 250 cm<sup>3</sup>. Se envió una lata a cada laboratorio que solicitó participar en este ensayo.

### **2.2. Homogeneidad**

Se determinó la homogeneidad de las muestras analizando el 10% del lote preparado, obteniéndose valores satisfactorios de acuerdo con las variaciones asociadas a la repetibilidad de los métodos de medición utilizados en cada caso.

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

### **3.1. Datos enviados**

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

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

En los gráficos 1 al 4 se muestran los datos enviados por los participantes para los parámetros que pudieron ser evaluados estadísticamente. También se muestra el valor medio interlaboratorio y las desviaciones estándar obtenidos aplicando el procedimiento estadístico descrito en el punto 4.

### **3.2. Métodos de ensayo**

Las técnicas y los métodos de análisis utilizados fueron elegidos por los participantes y se muestran en la Tabla 2.



#### 4. TRATAMIENTO ESTADISTICO DE LOS RESULTADOS

El análisis estadístico de los resultados se realizó solo para los parámetros Densidad, Contenido de material volátil y no volátil y Viscosidad, para los que se contaba con un número suficiente de resultados.

En el caso de la determinación de Plomo, Grado de dispersión y Porcentaje de sólidos por volumen solo se realizan consideraciones generales en el ítem 6.

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

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

A estos datos se los sometió a las pruebas de Cochran y Grubbs, que se describen en el anexo 2. Los resultados obtenidos pueden verse en la Tabla 3.

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

El resumen de estos resultados y el valor gravimétrico se encuentran en la siguiente tabla:

<b>Parámetro</b>	<b>Valor medio interlab.</b>	<b>Desviación estándar interlab.</b>	<b>Desviación estándar interlab. relativa porcentual</b>
<b>Densidad (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1,184	0,003	0,3
<b>Contenido de material volátil (%)</b>	55,22	0,75	1,4
<b>Contenido de material no volátil (%)</b>	44,78	0,75	1,7
<b>Viscosidad (UK)</b>	93	3	3,2

En la Tabla 4 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 de referencia asignado a la concentración de los analitos de la muestra enviada. En este caso se utilizó el valor medio interlaboratorio obtenido como se describe en el punto 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 5 al 8.

De acuerdo con la definición dada en el anexo 2, es posible clasificar a los laboratorios de la siguiente forma:

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

En la siguiente tabla se muestran los valores de z obtenidos por los participantes para los parámetros analizados.

Part. N°	Densidad	Contenido de material volátil	Contenido de material no volátil	Viscosidad
3	1,8	0,5	-0,5	0,3
5	-1,3	0,7	-0,7	1,0
6	0,1	-4,9	4,9	1,4
7	0,3	0,01	-0,02	-1,6
8	0,7	-0,6	0,6	-0,01
9	-1,1	1,3	-1,3	---
10	-0,4	0,06	-0,06	-0,7
11	-1,2	1,3	-1,3	12,1
13	---	---	---	---
14	-0,01	-1,8	1,8	1,0



## 6. COMENTARIOS

### 6.1. Aspectos generales

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$
<b>Densidad</b>	9	---	---
<b>Contenido de material volátil</b>	8	---	1
<b>Contenido de material no volátil</b>	8	---	1
<b>Viscosidad</b>	7	---	1

A continuación se muestra una tabla en la que se consigna cada parámetro en particular, la reproducibilidad que figura en las normas técnicas y la obtenida en el presente ejercicio.

<b>Parámetro</b>	<b>Reproducibilidad en Norma Técnica</b>	<b>Norma Técnica</b>	<b>Reproducibilidad del interlaboratorio</b>
<b>Densidad</b>	< 1,8 % relativo	ASTM D 1475 – 98 (2003)	0,3 % relativo
<b>Contenido de material no volátil</b>	< 2 % relativo	IRAM 1109-A8:2001	1,7 % relativo
<b>Viscosidad</b>	< 5 % relativo	ASTM D 562	3,2 % relativo

Como puede observarse el acuerdo obtenido por los participantes para estos parámetros es mejor que lo que estipulan las normas para cada caso.

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. Los laboratorios deberían tener en cuenta que el número de cifras significativas con los que deben consignar sus resultados queda determinado por la incertidumbre de medición del parámetro en cuestión.

### 6.2. Determinación de Densidad

El acuerdo obtenido para este parámetro es muy bueno. Teniendo en cuenta que los laboratorios realizaron la medición en un rango de temperatura entre 19 y 25°C podría decirse que para este tipo de pintura la temperatura no afecta demasiado la medición en este rango.



### **6.3. Determinación de Contenido de material volátil y no volátil**

El acuerdo obtenido para estos parámetros es satisfactorio.

Los participantes n°6 y n° 14 que realizaron el ensayo siguiendo un procedimiento propio, deberían validar los cambios introducidos respecto a la norma de referencia. Cabe destacar que este parámetro está definido por el proceso de medición, por lo que es necesario utilizar el mismo procedimiento de medición para obtener resultados comparables.

### **6.4. Determinación de Viscosidad**

De la misma manera que en el caso antes mencionado, la viscosidad también está definida por el proceso de medición. El laboratorio n°11 realizó el ensayo siguiendo un procedimiento propio y debería validar los cambios introducidos respecto a la norma de referencia.

### **6.5. Determinación de Plomo**

Aunque solo dos laboratorios midieron este parámetro puede calcularse que la diferencia entre ambos resultados es menor que lo que la norma ASTM D 3335-85a (2005) define como esperable.

Esta norma expresa que la diferencia entre dos resultados realizados sobre la misma muestra en laboratorios diferentes debe estar por debajo del 28% relativo y la diferencia encontrada en este caso es de 10,4%.

### **6.6. Determinación de Grado de dispersión**

Teniendo en cuenta que esta es una determinación que se realiza visualmente, es de esperar que se obtenga una gran dispersión. La norma ISO 1524-1983 establece una reproducibilidad del 20% y esto coincide aproximadamente con lo que se obtuvo en este ejercicio.

De todas maneras como el valor de grado de dispersión de la pintura enviada era bajo, las diferencias obtenidas entre los participantes no afectarían la aceptación comercial del producto.

### **6.7. Determinación de Porcentaje de sólidos por volumen**

A pesar de que la determinación de este parámetro fue realizada por dos métodos diferentes (los participantes 8 y 9 utilizaron un método y los participantes 3 y 5 otro), las diferencias entre los resultados son aceptables.

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

Part n°	Densidad(g/cm <sup>3</sup> )			Incert (g/cm <sup>3</sup> )	Viscosidad (UK)			Incert (UK)	Contenido de Plomo sobre masa no volátil de pintura (%)			Incert (%)
	Det. 1	Det. 2	Det. 3		Det. 1	Det. 2	Det. 3		Det. 1	Det. 2	Det. 3	
3	1,19	1,19	1,19	0,004	94,1	93,5	93,7	1,9	9,76	10,3	9,84	0,95
5	1,18	1,18	1,18	--	96	96	96	--	--	--	--	--
6	1,185	1,184	1,185	--	96-97	96	99	--	--	--	--	--
7	1,184	1,186	1,186	--	88,4	88,3	88,4	--	--	--	--	--
8	1,186	1,186	1,188	0,007	93	93	93	4,2	--	--	--	--
9	1,176	1,186	1,180	--	--	--	--	--	--	--	--	--
10	1,181	1,183	1,185	0,001	90,7	91,3	91,1	0,1	--	--	--	--
11	1,1802	1,1805	1,1803	--	129	129	129	--	--	--	--	--
13	--	--	--	--	--	--	--	--	9,09	9,15	8,71	1,45
14	1,1852	1,1858	1,1818	--	96	96	96	1	--	--	--	--

Part n°	Contenido de Material Volátil (%)			Contenido de Material No Volátil (%)			Incert (%)
	Det. 1	Det. 2	Det. 3	Det. 1	Det. 2	Det. 3	
3	55,6	55,6	55,5	44,4	44,4	44,5	0,2
5	55,74	55,74	55,70	44,26	44,26	44,30	--
6	50	54,55	50	50	45,45	50	--
7	55,03	55,42	55,22	44,96	44,57	44,77	--
8	54,75	54,73	54,78	45,25	45,27	45,22	0,45
9	56,137	56,56	55,9	43,86	43,44	44,105	--
10	55,245	55,29	55,26	44,76	44,72	44,737	--
11	56	56,3	56,2	44	43,7	43,8	--
13	--	--	--	--	--	--	--
14	53,90	53,86	53,74	46,10	46,14	46,26	0,05

Part n°	Grado de Dispersión (µm)			Incert (µm)	Porcentaje de sólidos por volumen (%)			Incert (%)
	Det. 1	Det. 2	Det. 3		Det. 1	Det. 2	Det. 3	
3	35	35	35	--	34,1	34,1	34,8	--
5	20	20	20	--	34,58	34,40	34,67	--
6	20-30	20	20	--	--	--	--	--
7	10	10	10	--	--	--	--	--
8	--	--	--	--	34,62	34,48	34,42	0,78
9	20 - 30	20 - 30	20 - 30	--	32,40	32,30	32,80	--
10	--	--	--	--	--	--	--	--
11	30	35	30	--	--	--	--	--
13	--	--	--	--	--	--	--	--
14	25	25	25	--	--	--	--	--



**Tabla 2**  
**Métodos de ensayo**

<b>Part n°</b>	<b>Densidad</b>	<b>Contenido de Material Volátil y no volátil</b>	<b>Viscosidad</b>	<b>Contenido de Plomo sobre masa no volátil de pintura</b>	<b>Grado de Dispersión</b>	<b>Porcentaje de sólidos por volumen</b>
<b>3</b>	Procedimiento propio basado en Norma ASRM D 1475/98 reprob. 03	Procedimiento propio basado en Norma IRAM 1109 A VIII/01	Procedimiento propio basado en Norma ASTM D 562/01	Procedimiento propio basado en Norma ASTM D 3335/85 reprob. 05	IRAM 1109 - A5	Procedimiento propio basado en Norma ABNT NBR 8621/84 e IRAM 1109 A XXII/86
<b>5</b>	No informa	No informa	No informa	No informa	No informa	No informa
<b>6</b>	Norma IRAM 1109 - A II - Nov.1978	Procedimiento propio basado en Norma IRAM 1109 A VIII/01	Norma IRAM 1109 - A XII - Jun. 1980	No informa	Norma IRAM 1109 - A V	No informa
<b>7</b>	Procedimiento propio basado en Norma ASRM D 1475/98 reprob. 03	Procedimiento propio basado en Norma IRAM 1109 A VIII/01	Procedimiento propio basado en Norma ASTM D 562/01	No informa	IRAM 1109 - A5	No informa
<b>8</b>	Norma UNIT 822	Norma UNIT ISO 1515	Norma UNIT 824	No informa	No informa	Norma UNIT - ISO 3233
<b>9</b>	Norma IRAM 1109- Parte AZ	IRAM 1109 - A VIII/79	No informa	No informa	IRAM 1109 - A5	IRAM 1109 - A XXII/86
<b>10</b>	Procedimiento propio basado en Norma ASRM D 1475/98 reprob. 03	Procedimiento propio basado en Norma IRAM 1109 A VIII/01	Procedimiento propio basado en Norma ASTM D 562/01	No informa	No informa	No informa
<b>11</b>	Procedimiento propio basado en Norma ASRM D 1475/98 reprob. 03	Procedimiento propio basado en Norma IRAM 1109 A VIII/01	Procedimiento propio utilizando viscosímetro brookfield	No informa	IRAM 1109 - A5	No informa
<b>13</b>	No informa	No informa	No informa	Procedimiento propio basado en Norma ASTM D 3335/85 reprob. 05	No informa	No informa
<b>14</b>	Procedimiento propio basado en Norma ASRM D 1475/98 reprob. 03	Procedimiento propio basado en Norma IRAM 1109 A VIII/01	Procedimiento propio basado en Norma ASTM D 562/01	No informa	IRAM 1109 - A5	No informa



**Tabla 3**  
**Resultados luego del tratamiento estadístico**

Part n°	Densidad(g/cm <sup>3</sup> )				Contenido de Material Volátil (%)				Contenido de Material No Volátil (%)				Viscosidad (UK)			
	Det. 1	Det. 2	Det. 3	T	Det. 1	Det. 2	Det. 3	T	Det. 1	Det. 2	Det. 3	T	Det. 1	Det. 2	Det. 3	T
3	1,19	1,19	1,19		55,6	55,6	55,5		44,4	44,4	44,5		94,1	93,5	93,7	
5	1,18	1,18	1,18		55,74	55,74	55,70		44,26	44,26	44,30		96	96	96	
6	1,185	1,184	1,185		50	54,55	50	C	50	45,45	50	C	96,5	96	99	C
7	1,184	1,186	1,186		55,03	55,42	55,22		44,96	44,57	44,77		88,4	88,3	88,4	
8	1,186	1,186	1,188		54,75	54,73	54,78		45,25	45,27	45,22		93	93	93	
9	1,176	1,186	1,180	C	56,14	56,56	55,9	C	43,86	43,44	44,11	C	--	--	--	
10	1,181	1,183	1,185		55,25	55,29	55,26		44,76	44,72	44,74		90,7	91,3	91,1	
11	1,180	1,181	1,180		56	56,3	56,2		44	43,7	43,8		129	129	129	I
13	--	--	--		--	--	--		--	--	--		--	--	--	
14	1,1852	1,1858	1,1818		53,90	53,86	53,74		46,10	46,14	46,26		96	96	96	

T: resultado del tratamiento estadístico

C: datos eliminados por aplicación de la prueba de Cochran

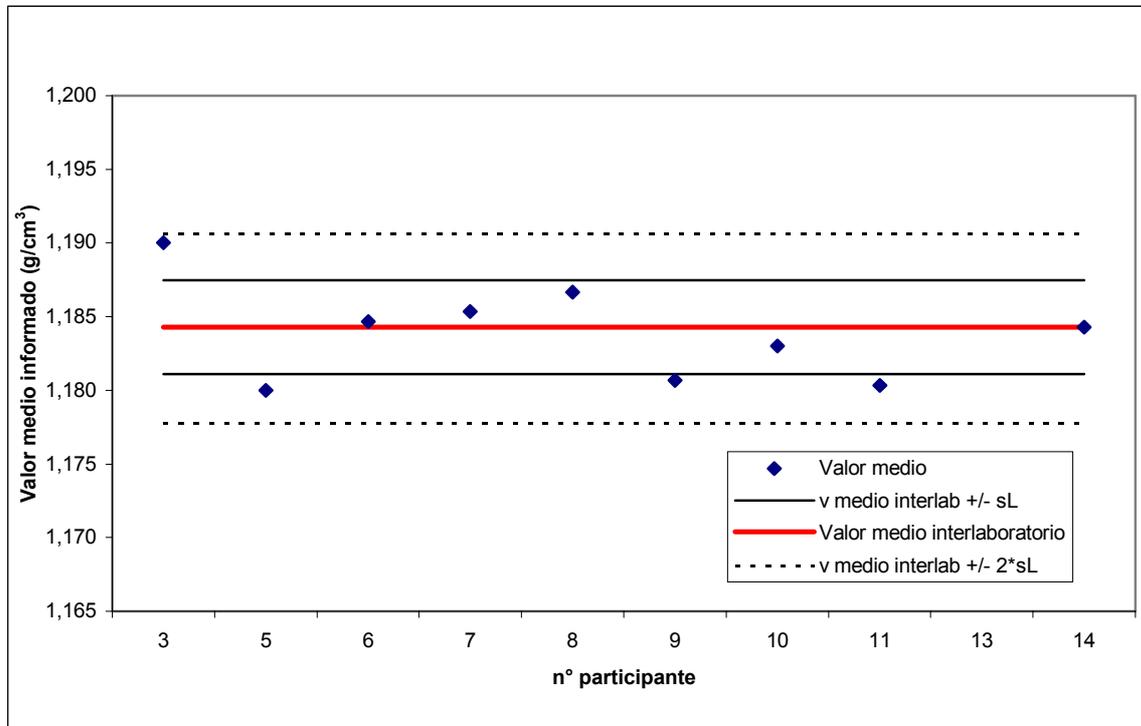
G: datos eliminados por aplicación de la prueba de Grubbs

I: datos considerados como inconsistentes

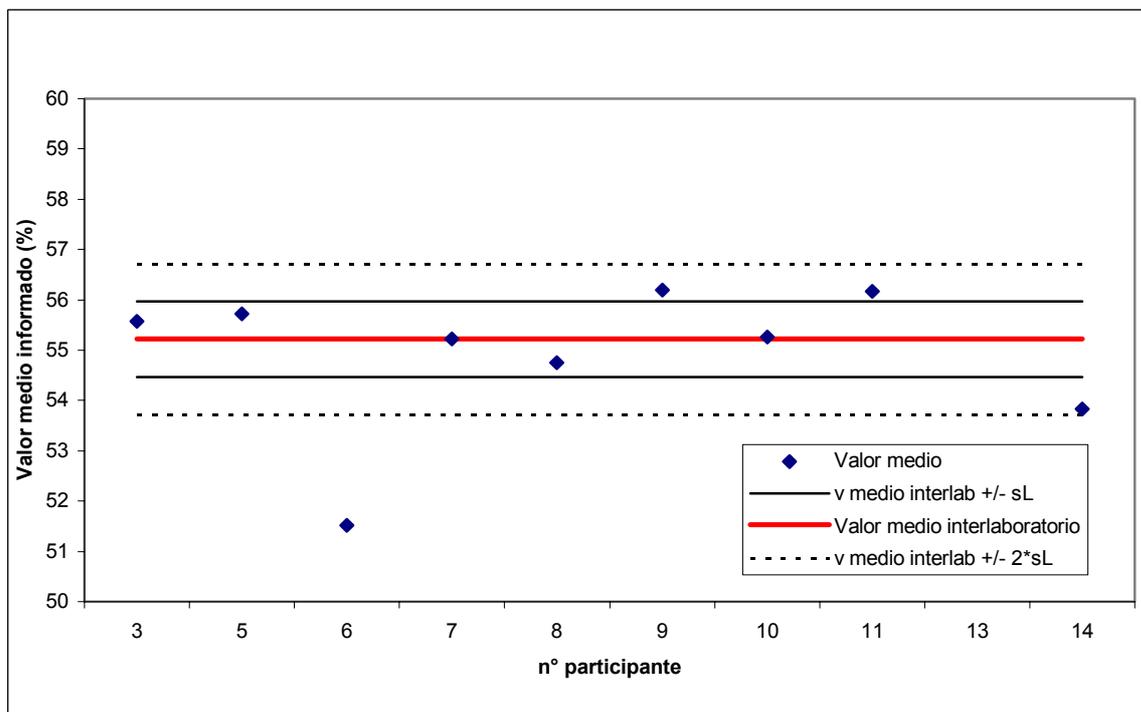
**Tabla 4**  
**Desvíos respecto del valor medio interlaboratorio**

Part n°	Densidad(g/cm <sup>3</sup> )		Contenido de Material Volátil (%)		Contenido de Material No Volátil (%)		Viscosidad (UK)	
	V. medio	% desv.v. medio interlab	V. medio	% desv.v. medio interlab	V. medio	% desv.v. medio interlab	V. medio	% desv.v. medio interlab
3	1,190	0,5	55,57	0,6	44,43	-0,8	93,8	0,8
5	1,180	-0,4	55,73	0,9	44,27	-1,1	96,0	3,2
6	1,185	0,04	51,52	-6,7	48,48	8,3	97,2	4,4
7	1,185	0,1	55,22	0,0	44,77	0,0	88,4	-5,0
8	1,187	0,2	54,75	-0,8	45,25	1,0	93,0	0,0
9	1,181	-0,3	56,20	1,8	43,80	-2,2	---	---
10	1,183	-0,1	55,26	0,1	44,74	-0,1	91,0	-2,1
11	1,180	-0,3	56,17	1,7	43,83	-2,1	129,0	38,7
13	---	---	---	---	---	---	---	---
14	1,184	0,01	53,83	-2,5	46,17	3,1	96,0	3,2

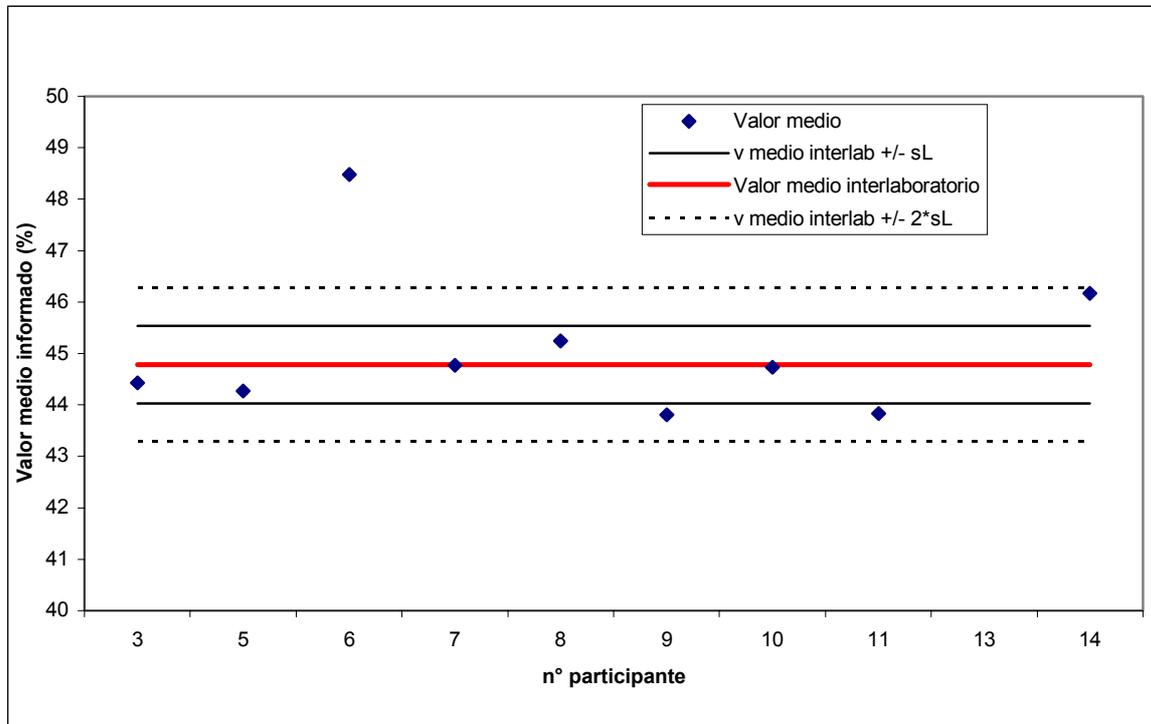
**Gráfico 1**  
**Datos enviados por los participantes - Densidad**



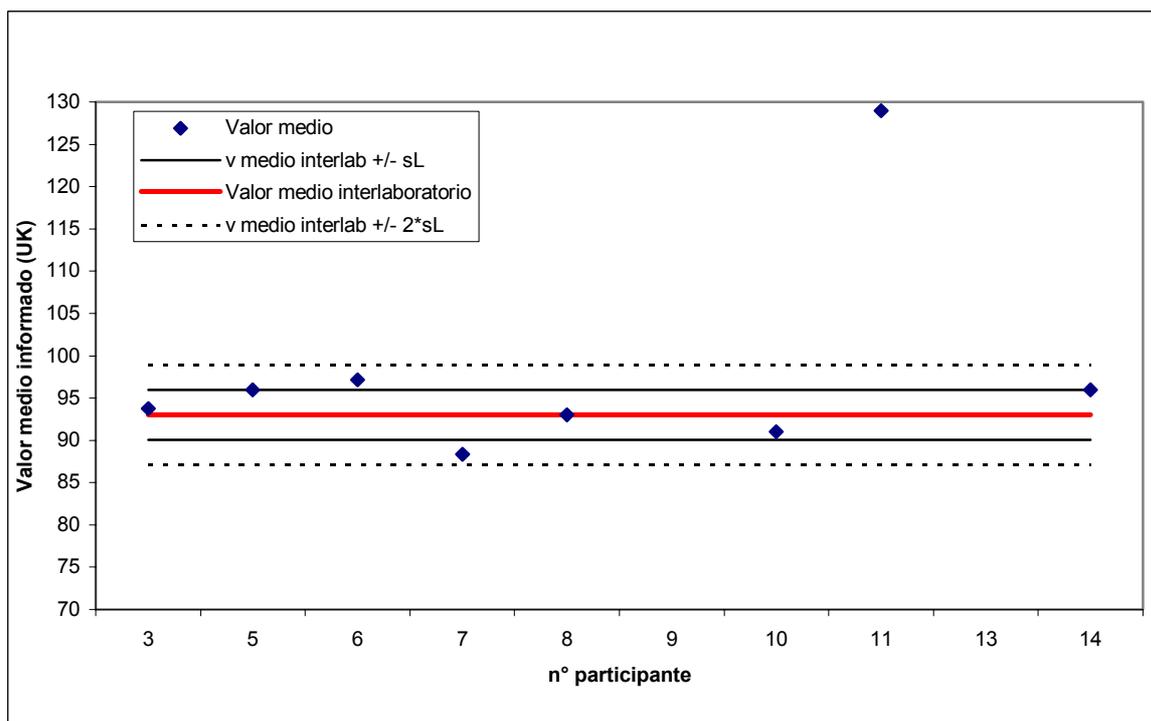
**Gráfico 2**  
**Datos enviados por los participantes - Contenido de material volátil**



**Gráfico 3**  
**Datos enviados por los participantes - Contenido de material no volátil**

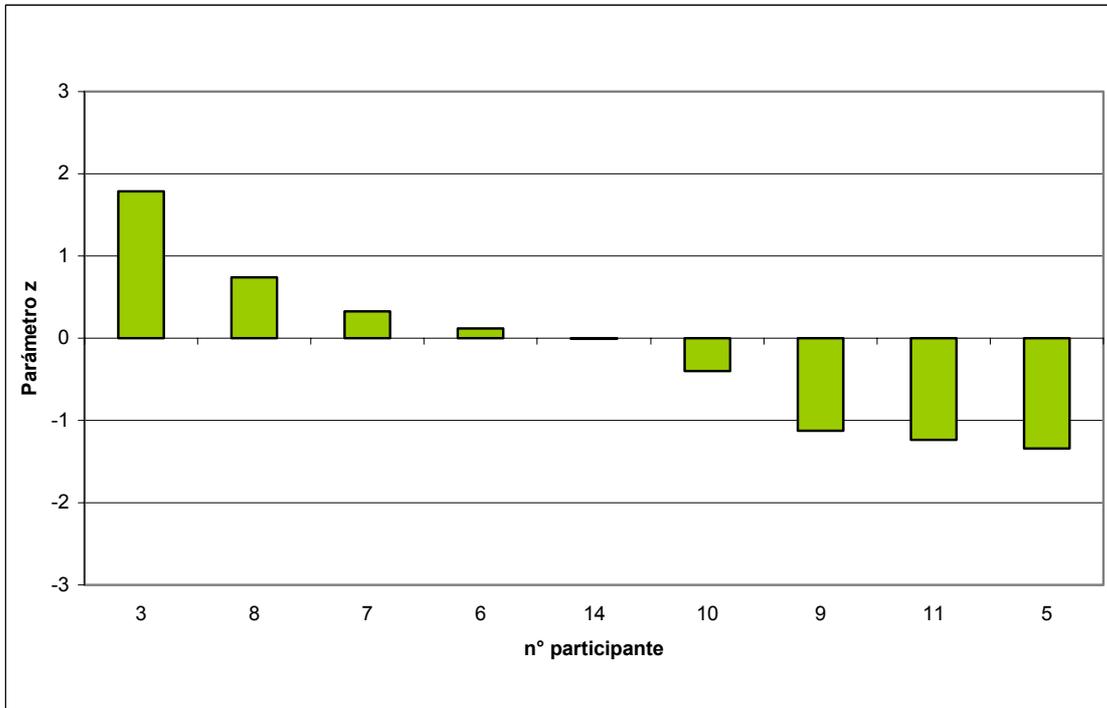


**Gráfico 4**  
**Datos enviados por los participantes - Viscosidad**

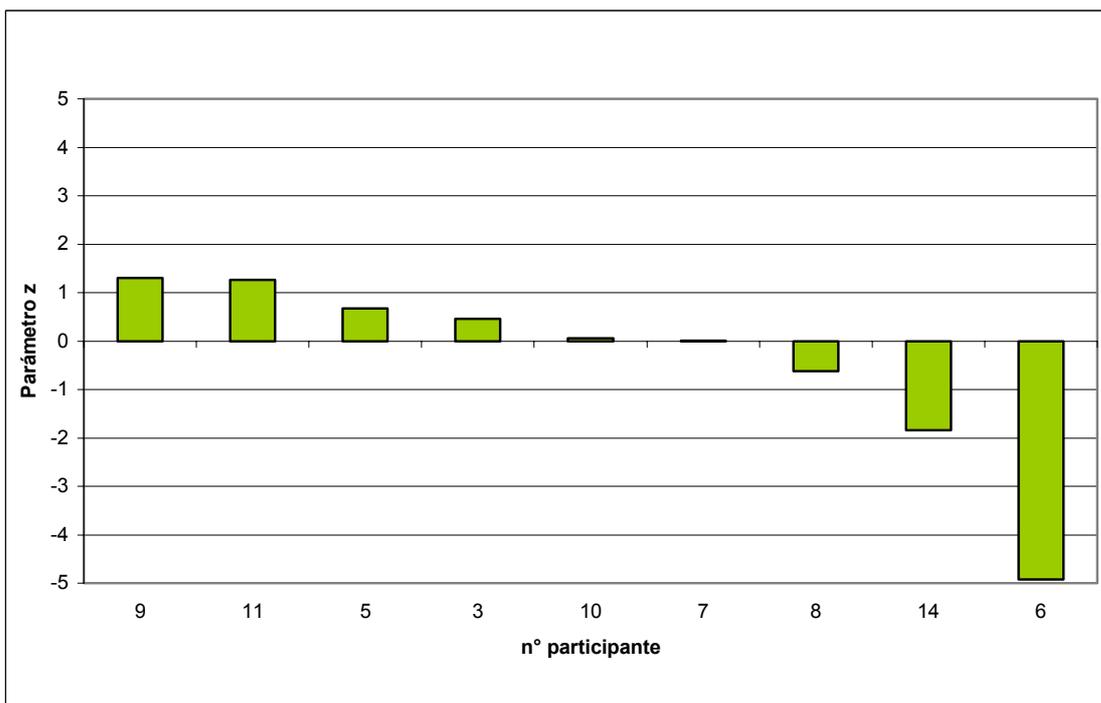




**Gráfico 5**  
**Parámetro z - Densidad**

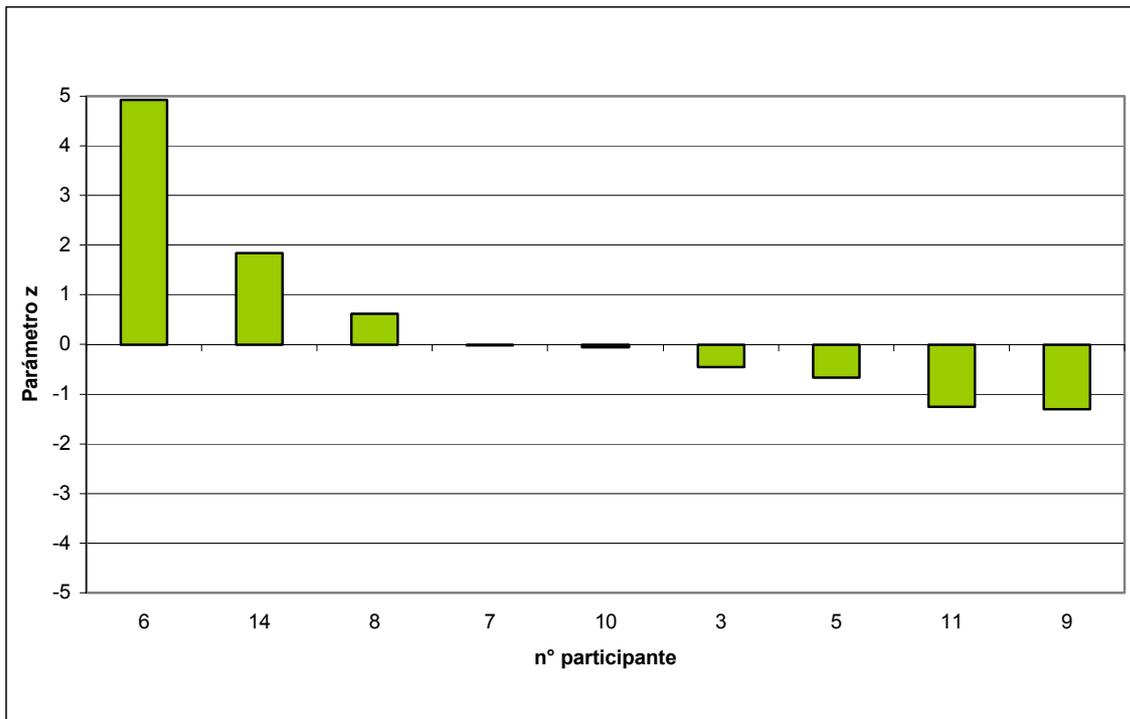


**Gráfico 6**  
**Parámetro z - Contenido de material volátil**

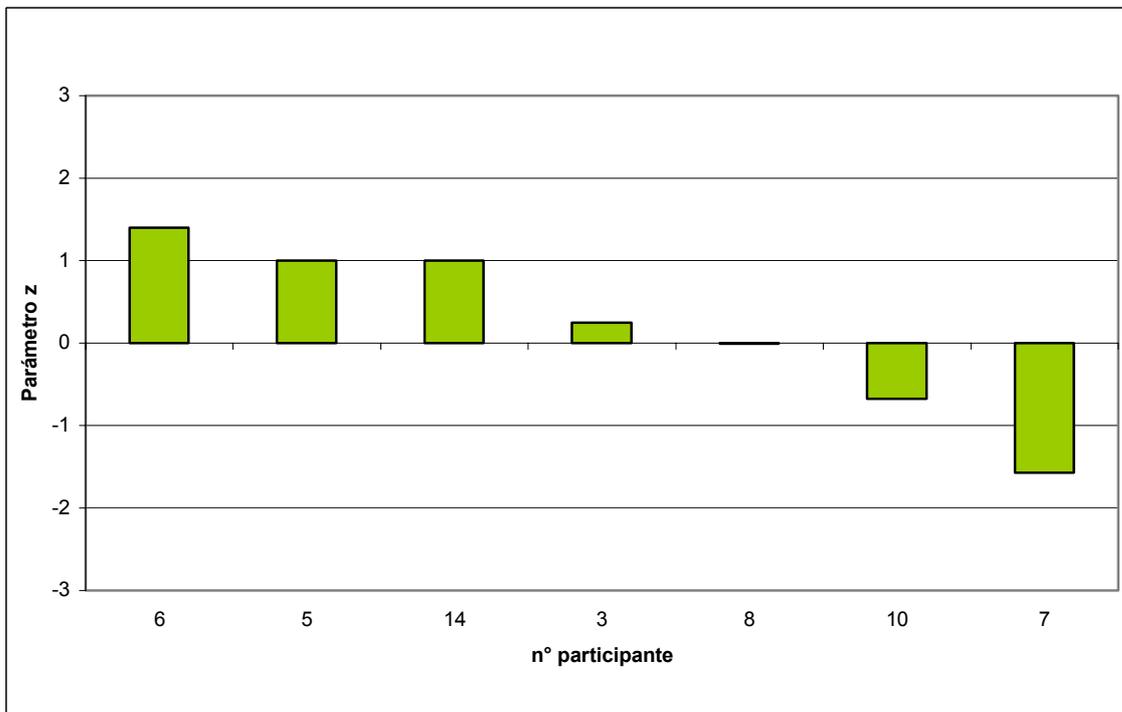




**Gráfico 7**  
**Parámetro z - Contenido de material no volátil**



**Gráfico 8**  
**Parámetro z - Viscosidad**



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico:

n° part.	z
11	12.1



## ANEXO 2

### Definiciones de repetibilidad y reproducibilidad de un método de ensayo

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

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

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

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

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

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

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

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



## Tratamiento de los resultados

### Definiciones Generales

$n$  = número de datos

$x_i$  = datos

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

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

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

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

### Definición del parámetro $z$

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

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

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

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

Es posible establecer entonces la siguiente clasificación:

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



## Prueba de Grubbs

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

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

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

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

## Prueba de Cochran

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

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

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

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

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



## BIBLIOGRAFIA

1. ISO 5725. Parts 1-6 (1994). Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results.
2. ISO 13528 (Draft 2002). Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.
3. ISO/IEC Guide 43 (1997). Proficiency testing by interlaboratory comparisons.  
Part 1: Development and operation of proficiency testing schemes.  
Part 2: Selection and use of proficiency testing schemes by laboratory accreditation bodies.
4. ASTM E 691 - 79. Standard practice for conducting an interlaboratory test program to determine the precision of test methods.
5. Protocol for the design, conduct and interpretation of method - performance studies. Pure & Appl. Chem., Vol. 67, 2, 331 - 343 (1995).
6. The international harmonized protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories.  
Pure & Appl. Chem., Vol. 65, 9, 2123 - 2144 (1993).  
Pure & Appl. Chem., Vol. 78, 1, 145 - 196 (2006).
7. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Eurachem, Second edition (2000).
8. Guide to the expression of uncertainty in measurement. ISO, Geneva, Switzerland 1993.