

Instituto Nacional de Tecnología Industrial

Parque Tecnológico Miguelete
Avenida Gral. Paz 5445
Casilla de Correo 157
B1650WAB - San Martín, Buenos Aires
Teléfono (54-11) 4724-6200 / 6300 / 6400
Interno: 6323
www.inti.gov.ar/interlaboratorios
interlab@inti.gov.ar



ENSAYO INTERLABORATORIO

“Aguas – Parámetros Básicos”

Ensayo N° 3 – Año 2007

Informe de resultados

Índice

Lista de participantes	3
1. Introducción	5
2. Muestras enviadas	6
3. Resultados enviados por los participantes	6
4. Evaluación del desempeño de los laboratorios	16
5. Tratamiento estadístico de los resultados	17
6. Comparación de los resultados obtenidos según el método utilizado	25
7. Comentarios	25
8. Referencias bibliográficas	28
Anexo I - Gráficos	29
Anexo II - Diagrama del proceso	48
Anexo III - Definiciones	49

Lista de participantes

BIOMED NOA S.R.L.

Laboratorio Toxicología
Monteagudo 368
(T4000ICH) San Miguel de Tucumán

CENTRO DE INGENIERIA SANITARIA U.N.R.

Riobamba 245 bis
(S2000EKE) Rosario, Santa Fe

CEQUIMAP, CENTRO DE QUIMICA APLICADA

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

CIATI A.C.

Av. Mitre y 20 de Junio
(R8336AQB) Villa Regina, Río Negro

C&D LABORATORIO

Calle 65 N° 1312
(B1904ARB) La Plata, Buenos Aires

ECO RECICLE S.R.L.

25 de Mayo 75 Bis
(S2128AEA) Arroyo Seco, Santa Fe

EPSILON S.R.L.

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

**EMPRESA DE SERVICIOS SANITARIOS
LOS LAGOS S.A.**

Presidente Ibáñez N° 700
Puerto Montt, Chile

**EMPRESA PROVINCIAL DE ENERGIA CORDOBA
(E.P.E.C.)**

Div. Gestión Ambiental, Lab. Físicoquímico
Arturo Orgaz 1279 esq. Costanera
(X5003GUY) Bo. Villa Páez, Córdoba

GRUPO INDUSER S.R.L.

Castelli 1761
(B1832JQW) Lomas de Zamora, Buenos Aires

I.S.E.T.A.

Laboratorio de Análisis
H. Yrigoyen 931
(B6500DJQ) 9 de Julio, Buenos Aires

INOCULAR S.R.L.

Cuba 3201
(C1429AXI) Ciudad Autónoma de Buenos Aires

INTI - Concepción del Uruguay

Laboratorio de Química / Laboratorio de
Espectrofotometría
Ruta Nac. 14 Km. 124
(E3260AIB) C. del Uruguay, Entre Ríos

INTI - Cueros

Laboratorio Químico
Camino Centenario e/ 505 y 508
Casilla de Correo 6
(1897) Manuel Gonnet, Buenos Aires

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
(B1650KNA) San Martín, Buenos Aires

INTI - Química

Lab. Tecnología de Aguas
Av. Gral. Paz 5445
(B1650KNA) San Martín, Buenos Aires

INDUSLAB S.R.L.

Laboratorio de Análisis, Agua, Petróleo y Gas
Roque S. Peña 4
(R8307EJN) Catriel, Río Negro

**LABORATORIO DE ANALISIS
INDUSTRIALES S.R.L.**

Ruta Provincial N° 39 Esquina N° 65
Barrio Gas del Estado
(9000) Chubut

LABORATORIO SOLMAX

Laboratorio de Análisis Industriales
Diagonal Eva Perón N° 670
(H3503IUN) Barranqueras, Chaco

MINERA ALUMBRERA Ltd.

Laboratorio de Planta de Filtros
Ruta 302, km 16,5
(4111) Colombres, Tucumán

MUNICIPALIDAD DE C. RIVADAVIA

Laboratorio de Aguas y Efluentes
Moreno 815
(U9000DAG) C. Rivadavia, Chubut

MUNICIPALIDAD DE GUALEGUAYCHÚ

Laboratorio Obras Sanitarias
Av. 2 de Abril 1408
(E2820CTF) Gualeguaychú, Entre Ríos

REPSOL YPF S.A.

Refinería de La Coruña.
Polígono de Bens s/n
(15008) La Coruña, España

REPSOL YPF S.A.

Complejo Industrial Plaza Huincul
Ruta 22 s/ nro.
(8318) Plaza Huincul, Neuquén

REPSOL YPF S.A.

Refinería La Plata
Laboratorio Central
Baradero s/ nro.
(1928) Ensenada, Buenos Aires

SECEGRIN - CERIDE

Güemes 3450
(S3000GLN) Ciudad de Santa Fe, Santa Fe

SEGEMAR - INTEMIN

Laboratorio Ambiental
Av. Gral. Paz 5445, Edificio 14
(B1650KNA) San Martín, Buenos Aires

SIDERAR

Laboratorio especiales, Materias Primas y Medio
Ambiente
Casilla de Correos 801
(2900) San Nicolás, Buenos Aires

UTN - FRRe

GISTAQ
French 414
(H3500CHJ) Resistencia, Chaco

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 tercera 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, les damos la bienvenida y esperamos que nos acompañen en los próximos ejercicios.

Para los laboratorios que han participado desde la primera ronda de la intercomparación agradecemos que nos ayuden a la continuidad de la actividad.

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

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

2. MUESTRAS ENVIADAS

Preparación de las muestras

Se enviaron 1 o 2 botellas conteniendo la muestra de agua de una perforación en servicio que abastece a una red de distribución de agua operada por una cooperativa.

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 de 1000 cm³, sin uso.

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: 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 10, 12, 13, 15, 16, 17, 18, 21, 22, 23, 24 y 30
- 2) Volumetría con nitrato mercúrico. Laboratorio: 11
- 3) Cromatografía iónica (detector conductimétrico). Laboratorios: 26, 27 y 29
- 4) Titulación potenciométrica: Laboratorio: 8, 18 y 20

3.1.2. Determinación de nitrato

- 5) Espectrofotometría directa (UV, 220 nm). Laboratorios: 5, 15, 16, 17, 18, 19, 23 y 24
- 6) Espectrofotometría (reducción con cadmio). Laboratorios: 4, 10 y 11
- 7) Espectrofotometría (brucina). Laboratorios: 6, 9 y 22
- 8) Espectrofotometría (ácido fenol disulfónico). Laboratorio: 3
- 9) Cromatografía iónica (detector conductimétrico). Laboratorios: 26, 27 y 29
- 10) Electrodo selectivo nitrato. Laboratorios: 12 y 13
- 11) Kits de ensayos analíticos comerciales. Laboratorios: 7 y 21

3.1.3. Determinación de sulfato

- 12) Turbidimetría (turbidímetro – espectrofotómetro). Laboratorios: 3, 4, 5, 6, 7, 9, 10, 11, 13, 16, 17, 18, 20, 22, 23, 24 y 30
- 13) Gravimetría. Laboratorios: 2, 8, 12 y 15
- 14) Cromatografía iónica (detector conductimétrico). Laboratorios: 26, 27 y 29
- 15) Kits de ensayos analíticos comerciales. Laboratorio: 21

3.1.4 Determinación de calcio

- 16) Volumetría (EDTA). Laboratorios: 2, 3, 6, 7, 9, 10, 13, 15, 16, 22, 23, 24, 29 y 30
- 17) Espectrometría de absorción atómica. Laboratorios: 5, 6, 8, 17, 18, 19, 25, 27 y 28
- 18) Cromatografía iónica. Laboratorio: 26
- 19) Espectrometría de emisión (ICP). Laboratorio: 11
- 20) Kits de ensayos analíticos comerciales. Laboratorio: 21

3.1.5 Determinación de magnesio

- 21) Volumetría (EDTA). Laboratorios: 2, 3, 6, 7, 9, 10, 13, 15, 16, 22, 23, 24
29 y 30
- 22) Espectrometría de absorción atómica. Laboratorios: 5, 6, 8, 12, 17, 18, 19, 25,
27 y 28
- 23) Espectrometría de emisión (ICP). Laboratorio: 11
- 24) Kits de ensayos analíticos comerciales. Laboratorio: 21
- 25) Cromatografía iónica. Laboratorio: 26

3.1.6 Determinación de potasio

- 26) Espectrometría de emisión (llama). Laboratorios: 3, 15, 16 y 19
- 27) Espectrometría de absorción atómica. Laboratorios: 6, 8, 17, 18, 25, 27 y 28
- 28) Espectrometría de emisión (ICP). Laboratorio: 11
- 29) Turbidimetría con tetrafenilborato de sodio. Laboratorio: 10
- 30) Cromatografía iónica. Laboratorio: 26
- 31) Electrodo selectivo potasio. Laboratorio: 13

3.1.7 Determinación de sodio

- 32) Espectrometría de emisión (llama). Laboratorios: 3, 13, 15, 16, 19 y 30
- 33) Espectrometría de absorción atómica. Laboratorios: 5, 6, 8, 17, 18, 21, 25,
27 y 28
- 34) Espectrometría de emisión (ICP). Laboratorio: 11
- 35) Electrodo selectivo sodio. Laboratorios: 13
- 36) Cromatografía iónica. Laboratorio: 26
- 37) Por cálculo. Laboratorio: 10

3.1.8 Determinación de sólidos totales

38) Gravimetría. Laboratorios: 2, 3, 4, 7, 8, 9, 11, 13, 15, 16, 17, 19, 20, 21, 23, 26, 27, 29 y 30

39) Por cálculo (residuo conductimétrico y otros). Laboratorios: 6 y 10

3.1.9 Determinación de dureza total

40) Volumetría (EDTA). Laboratorios: 2, 4, 6, 7, 9, 10, 11, 13, 14, 15, 16, 17, 19, 20, 23, 24, 26, 29 y 30

41) Por cálculo (mediciones por absorción atómica). Laboratorios: 8 y 27

42) Kits de ensayos analíticos comerciales. Laboratorio: 21

3.1.10 Determinación de alcalinidad total

43) Volumetría ácido base (usando ácido sulfúrico). Laboratorios: 2, 3, 4, 5, 6, 9, 10, 11, 13, 14, 15, 16, 17, 20, 21, 23, 24, 29 y 30

44) Volumetría ácido base (usando ácido clorhídrico). Laboratorio: 26

45) Titulación potenciométrica. Laboratorio: 27

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 12 (Anexo I) se pueden observar las desviaciones 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. N°	Muestra N°	Cloruro (mg/l)		Nitrato (mg/l)		Sulfato (mg/l)		Calcio (mg/l)	
		Conc.	Incert.	Conc.	Incert.	Conc.	Incert.	Conc.	Incert.
1	02	-	-	-	-	-	-	-	-
2	35	102,0	0,2	-	-	329,3	0,4	99,0	0,2
3	18	81	3	30	5	306	9	45	3
4	30	103,70	NI	11,60	NI	3,45	NI	-	-
5	37	96,8	0,5	30,8	0,4	278	16	37,2	1,0
6	09	101	1,7 %	24	NI	218	NI	43 (VC) 41,12 (AA)	1,9 %
7	11	112	0,5	30	0,58	275	11	43	0,58
8	07	49,0	NI	-	-	283	NI	41,9	2,9
9	36	97	NI	32	NI	314	NI	75	NI
10	12	96,40	1	31,00	1	330,00	2	40,08	1,5
11	33	93,7	1,0	19,0	1,5	280	3	40,8	2,1
12	06	94,65	NI	74,06	NI	302,0	NI	-	-
13	32	101	1,05	33	2	200	10	40	0,45
14	03	-	-	-	-	-	-	-	-
15	31	88,8	1,2	6,3	0,2	251,3	2,1	42,4	1,0
16	28	96	1,0	30,1	0,5	311	1,0	41	1,0
17	05	178	1	31,6	0,5	641	1	18	1
18	23	95,7	1	45,7	3	352,3	8	42,1	3
19	04	93,0	0,9	32,0	1,6	293	16	47,2	3,3
20	27	94,5	1,7	-	-	299	54	-	-

NI: no informó

TABLA 1 (continuación)
Datos enviados por los participantes

Lab. N°	Muestra N°	Cloruro (mg/l)		Nitrato (mg/l)		Sulfato (mg/l)		Calcio (mg/l)	
		Conc.	Incert.	Conc.	Incert.	Conc.	Incert.	Conc.	Incert.
21	08	85,2	4,2	2,2	0,3	384,6	0,9	94	0,02
22	14	98,47	0,83	35,5	0,9	199,7	5,4	40,89	0,68
23	25	99,6	1,6	29,3	2	342	5	35	3
24	10	87	NI	32,5	NI	253	NI	21,4	NI
25	17 y 38	-	-	-	-	-	-	44,36	2,66
26	20	87	NI	31	NI	295	NI	36	NI
27	34	96	3	30	1	302	10	40	2
28	19	-	-	-	-	-	-	25,0	2,3
29	16	94	7	30,0	1,9	285	20	44,0	2,2
30	13	91	NI	-	-	243	12	40,33	1,43

NI: no informó

TABLA 2
Datos enviados por los participantes

Lab. N°	Muestra N°	Magnesio (mg/l)		Potasio (mg/l)		Sodio (mg/l)		Alcalinidad total (mg/l)	
		Conc.	Incert.	Conc.	Incert.	Conc.	Incert.	Conc.	Incert.
1	02	-	-	-	-	-	-	-	-
2	35	173,0	0,2	-	-	-	-	1350	3
3	18	33	5	15	1	345	9	600	10
4	30	-	-	-	-	-	-	640	NI
5	37	31,6	1,5	16,5	1,0	328	6	587	6
6	09	15 (VC) 32,84 (AA)	1,9 %	16,57	NI	314,09	NI	569	NI
7	11	30	0,49	-	-	-	-	582	0,5
8	07	32,7	0,7	15,8	1,6	347	28	571	NI
9	36	11	NI	-	-	-	-	596	NI
10	12	28,21	1,5	20,00	1	396,22	3	615	1
11	33	34,5	2,2	18,3	3,3	382,7	3,1	573,5	11,6
12	06	35,8	NI	-	-	-	-	-	-
13	32	30	0,45	11	1	330	16	545	2,51
14	03	-	-	-	-	-	-	727	5
15	31	30,5	0,5	0,2	0,1	45,1	2	572,1	15
16	28	32	1,0	20	1,0	370	1,0	592	1,0
17	05	32,7	0,1	35	2	364	10	615	2
18	23	31,7	3	16,74	5	349,5	5	-	-
19	04	33,3	3,3	17,9	1,0	384	11	-	-
20	27	-	-	-	-	-	-	594	22

NI: no informó

TABLA 2 (continuación)
Datos enviados por los participantes

Lab. N°	Muestra N°	Magnesio (mg/l)		Potasio (mg/l)		Sodio (mg/l)		Alcalinidad total (mg/l)	
		Conc.	Incert.	Conc.	Incert.	Conc.	Incert.	Conc.	Incert.
21	08	135	0,02	-	-	185	0,2	330	1
22	14	33,31	0,79	-	-	-	-	-	-
23	25	34,2	3	-	-	-	-	560	3
24	10	33,9	NI	-	-	-	-	560	NI
25	17 y 38	35,75	2,14	17,17	1,03	382,75	38,27	-	-
26	20	31	NI	14	NI	316	NI	1140	NI
27	34	32	2	15	1	369	10	570	13
28	19	31,11	0,77	15,87	0,44	363,0	7,5	-	-
29	16	29,0	1,7	-	-	-	-	585	30
30	13	30	NI	-	-	389	NI	582	NI

NI: no informó

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	02	8,22	0,02	1854	5	-	-	-	-
2	35	8,22	0,01	-	-	272	4	1265,00	0,01
3	18	7,9	0,2	1900	40	247	9	1330	50
4	30	8,20	0,02	1900	0,2	235	NI	1265	NI
5	37	-	-	-	-	-	-	-	-
6	09	8,23	NI	2260	NI	169,24	NI	1120	NI
7	11	8,2	0,14	1700	80	233	2,63	1390	14
8	08	8,2	NI	1925	NI	239	NI	1293	NI
9	36	8,15	NI	1680 (21°C)	NI	235	NI	1273	NI
10	12	8,18	0,08	1819	2	216	1	1664,50	3
11	33	7,95	0,04	1888	20	224,5	2,7	1311	3
12	06	8,44	NI	1986	NI	-	-	-	-
13	32	7,8 8,02 (*)	0,01	1890	2,64	222	3,21	1410	7
14	03	8,02	0,05	1819	15	248	4	-	-
15	31	8,08	0,03	774,0	30,8	233,2	3,3	990	27
16	28	7,85	0,10	1871	3,0	234,5	1,0	1290	1,0
17	05	8,0	0,1	2037	10	222	2	1201	10
18	23	8,02	0,3	-	-	-	-	-	-
19	04	8,0	NI	1916	16	233	3	1254	44
20	27	8,34	0,03	-	-	249	3	1329	132

NI: no informó

(*) los valores informados corresponden a distintos tiempos de medición

TABLA 3 (continuación)
Datos enviados por los participantes

Lab. N°	Muestra N°	pH		Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)		Dureza total (mg/l)		Sólidos totales (mg/l)	
		Valor	Incert.	Valor	Incert.	Conc.	Incert.	Conc.	Incert.
21	08	8,0	NI	1890	10	229	0,02	1306	0,3
22	14	8,0	0,1	1,90 mS/cm	0,04 mS/cm	-	-	-	-
23	25	8,2	NI	1,55	NI	242	1,5	1272	4
24	10	8,37	NI	1856	NI	193	NI	-	-
25	17 y 38	8,16	0,24	1933	19	-	-	-	-
26	20	8,4	NI	1930	NI	222	NI	1303	NI
27	34	8,14	0,07	1885	30	231	12	1364	15
28	19	-	-	-	-	-	-	-	-
29	16	8,20	0,12	1890	70	230	11	1270	32
30	13	7,83	0,04	1910	2	223,6	2,8	1308,66	23,50

NI: no informó

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:

$$z = \frac{x_i - \bar{x}}{s_L}$$

donde: x_i = valor informado por cada laboratorio

\bar{x} = 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	PB - 2003 %	PB - 2005 %	PB - 2007 %
Cloruro	4,8	7,2	7,0
Nitrato	12,7	9,4	5,1
Sulfato	9	13,4	11,4
Calcio	7,6	9,4	7,3
Magnesio	7,7	7,0	6,4
Potasio	14,2	6,9	10,9
Sodio	6,2	7,2	7,4
pH	2,5	2,0	2,0
Conductividad	6,8	3 (20 °); 3,6 (25 °C)	2,6
Alcalinidad total	5,6	5,7	3,9
Dureza total	5,3	5,9	6,5
Sólidos totales	2,5	5,9	5,0

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

Analito	Cl	NO₃	SO₄	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 %
S_L Aguas 06	3,0 %	8,9 %	8,4 %	10,0 %	13,0 %	12,0 %

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

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	-	8,12	8,16	0,16	2,01
Conductividad (25 °C)	μS/cm	1900	1890	50,2	2,64
Cloruro	mg/l	95,23	95,85	6,63	6,96
Nitrato	mg/l	31,25	30,45	1,60	5,10
Sulfato	mg/l	292,5	294	33,2	11,4
Potasio	mg/l	16,83	16,54	1,83	10,9
Sodio	mg/l	358,1	356,3	26,3	7,35
Calcio	mg/l	41,23	41	3,00	7,27
Magnesio	mg/l	32,10	32	2,05	6,38
Sólidos totales	mg/l	1292	1293	64,3	4,98
Alcalinidad total	mg/l	584,7	585	22,5	3,86
Dureza total	mg/l	232,5	233	15,1	6,48

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

TABLA 4
Desvíos porcentuales respecto del valor medio interlaboratorio

Lab. N°	Muestra N°	Cloruro		Nitrato		Sulfato		Calcio	
		Conc. (mg/l)	% desvío	Conc. (mg/l)	% desvío	Conc. (mg/l)	% desvío	Conc. (mg/l)	% desvío
1	02	-	-	-	-	-	-	-	-
2	35	102,0	7,11	-	-	329,3	12,59	99,0	140,13
3	18	81	-14,94	30	-4,01	306	4,63	45	9,15
4	30	103,70	8,89	11,60	-62,88	3,45	-98,82	-	-
5	37	96,8	1,65	30,8	-1,45	278	-4,95	37,2	-9,77
6	09	101	6,06	24	-23,21	218	-25,46	43 (VC) 41,12 (AA)	2,02
7	11	112	17,61	30	-4,01	275	-5,97	43	4,30
8	08	49,0	-48,55	-	-	283	-3,24	41,9	1,63
9	36	97	1,86	32	2,39	314	7,36	75	81,92
10	12	96,40	1,23	31,00	-0,81	330,00	12,83	40,08	-2,78
11	33	93,7	-1,61	19,0	-39,21	280	-4,26	40,8	-1,04
12	06	94,65	-0,61	74,06	136,97	302,0	3,26	-	-
13	32	101	6,06	33	5,59	200	-31,62	40	-2,98
14	03	-	-	-	-	-	-	-	-
15	31	88,8	-6,75	6,3	-79,84	251,3	-14,08	42,4	2,84
16	28	96	0,81	30,1	-3,69	311	6,34	41	-0,55
17	05	178	86,92	31,6	1,11	641	119,17	18	-56,34
18	23	95,7	0,49	45,7	46,22	352,3	20,46	42,1	2,12
19	04	93,0	-2,34	32,0	2,39	293	0,18	47,2	14,49
20	27	94,5	-0,77	-	-	299	2,23	-	-

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. N°	Muestra N°	Cloruro		Nitrato		Sulfato		Calcio	
		Conc. (mg/l)	% desvío	Conc. (mg/l)	% desvío	Conc. (mg/l)	% desvío	Conc. (mg/l)	% desvío.
21	08	85,2	-10,53	2,2	-92,96	384,6	31,50	94	128,00
22	14	98,47	3,40	35,5	13,59	199,7	-31,72	40,89	-0,82
23	25	99,6	4,59	29,3	-6,25	342	16,93	35	-15,10
24	10	87	-8,64	32,5	3,99	253	-13,50	21,4	-48,09
25	17 y 38	-	-	-	-	-	-	44,36	7,60
26	20	87	-8,64	31	-0,81	295	0,86	36	-12,68
27	34	96	0,81	30	-4,01	302	3,26	40	-2,98
28	19	-	-	-	-	-	-	25	-39,36
29	16	94	-1,29	30,0	-4,01	285	-2,55	44,0	6,73
30	13	91	-4,44	-	-	243	-16,91	40,33	-2,18

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. N°	Muestra N°	Magnesio		Potasio		Sodio		Alcalinidad total	
		Conc. (mg/l)	% desvío	Conc. (mg/l)	% desvío	Conc. (mg/l)	% desvío	Conc. (mg/l)	% desvío
1	02	-	-	-	-	-	-	-	-
2	35	173,0	438,88	-	-	-	-	1350	130,90
3	18	33	2,79	15	-10,90	345	-3,67	600	2,62
4	30	-	-	-	-	-	-	640	9,46
5	37	31,6	-1,57	16,5	-1,99	328	-8,42	587	0,40
6	09	15 (VC) 32,84 (AA)	-25,49	16,57	-1,57	314,09	-12,30	569	-2,68
7	11	30	-6,55	-	-	-	-	582	-0,46
8	08	32,7	1,86	15,8	-6,15	347	-3,11	571	-2,34
9	36	11	-65,74	-	-	-	-	596	1,94
10	12	28,21	-12,13	20,00	18,80	396,22	10,63	615	5,19
11	33	34,5	7,46	18,3	8,70	382,7	6,86	573,5	-1,91
12	06	35,8	11,51	-	-	-	-	-	-
13	32	30	-6,55	11	-34,66	330	-7,86	545	-6,78
14	03	-	-	-	-	-	-	727	24,35
15	31	30,5	-5,00	0,2	-98,81	45,1	-87,41	572,1	-2,15
16	28	32	-0,32	20	18,80	370	3,31	592	1,25
17	05	32,7	1,86	35	107,90	364	1,64	615	5,19
18	23	31,7	-1,26	16,74	-0,56	349,5	-2,41	-	-
19	04	33,3	3,73	17,9	6,33	384	7,22	-	-
20	27	-	-	-	-	-	-	594	1,60

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. N°	Muestra N°	Magnesio		Potasio		Sodio		Alcalinidad total	
		Conc. (mg/l)	% desvío	Conc. (mg/l)	% desvío	Conc. (mg/l)	% desvío	Conc. (mg/l)	% desvío
21	08	135	320,51	-	-	185	-48,34	330	-43,56
22	14	33,31	3,76	-	-	-	-	-	-
23	25	34,2	6,53	-	-	-	-	560	-4,22
24	10	33,9	5,60	-	-	-	-	560	-4,22
25	17 y 38	35,75	11,36	17,17	1,99	382,75	6,87	-	-
26	20	31	-3,44	14	-16,84	316	-11,77	1140	94,98
27	34	32	-0,32	15	-10,90	369	3,03	570	-2,51
28	19	31,11	-3,10	15,87	-5,73	363,0	1,36	-	-
29	16	29,0	-9,67	-	-	-	-	585	0,06
30	13	30	-6,55	-	-	389	8,62	582	-0,46

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. N°	Muestra N°	pH		Conductividad		Dureza total		Sólidos totales	
		Valor	% desvío	Valor (µS/cm)	% desvío	Conc. (mg/l)	% desvío	Conc. (mg/l)	% desvío
1	02	8,22	1,21	1854	-2,42	-	-	-	-
2	35	8,22	1,21	-	-	272	17,02	1265,00	-2,12
3	18	7,9	-2,73	1900	0,00	247	6,26	1330	2,91
4	30	8,20	0,96	1900	0,00	235	1,10	1265	-2,12
5	37	-	-	-	-	-	-	-	-
6	09	8,23	1,33	2260	18,95	169,24	-27,19	1120	-13,34
7	11	8,2	0,96	1700	-10,52	233	0,24	1390	7,56
8	08	8,2	0,96	1925	1,32	239	2,82	1293	0,05
9	36	8,15	0,35	1680	-11,58	235	1,10	1273	-1,50
10	12	8,18	0,72	1819	-4,26	216	-7,07	1664,50	28,80
11	33	7,95	-2,12	1888	-0,63	224,5	-3,42	1311	1,44
12	06	8,44	3,92	1986	4,53	-	-	-	-
13	32	7,8	-2,61	1890	-0,52	222	-4,49	1410	9,10
14	03	8,02	-1,25	1819	-4,26	248	6,69	-	-
15	31	8,08	-0,51	774,0	-59,26	233,2	0,32	990	-23,40
16	28	7,85	-3,35	1871	-1,52	234,5	0,88	1290	-0,18
17	05	8,0	-1,50	2037	7,21	222	-4,49	1201	-7,07
18	23	8,02	-1,25	-	-	-	-	-	-
19	04	8,0	-1,50	1916	0,84	233	0,24	1254	-2,97
20	27	8,34	2,69	-	-	249	7,12	1329	2,84

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. N°	Muestra N°	pH		Conductividad		Dureza total		Sólidos totales	
		Valor	% desvío	Valor (µS/cm)	% desvío	Conc. (mg/l)	% desvío	Conc. (mg/l)	% desvío
21	08	8,0	-1,50	1890	-0,52	229	-1,48	1306	1,06
22	14	8,0	-1,50	1,90 mS/cm	0,00	-	-	-	-
23	25	8,2	0,96	1,55	-99,92	242	4,11	1272	-1,57
24	10	8,37	3,06	1856	-2,31	193	-16,97	-	-
25	17 y 38	8,16	0,47	1933	1,74	-	-	-	-
26	20	8,4	3,43	1930	1,58	222	-4,49	1303	0,82
27	34	8,14	0,22	1885	-0,79	231	-0,62	1364	5,54
28	19	-	-	-	-	-	-	-	-
29	16	8,20	0,96	1890	-0,52	230	-1,05	1270	-1,73
30	13	7,83	-3,59	1910	0,53	223,6	-3,81	1308	1,26

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 37 y 38 (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	21	1	4
Nitrato	14	1	7
Sulfato	19	2	5
Calcio	18	1	6
Magnesio	22	-	4
Potasio	10	3	3
Sodio	16	-	2
Alcalinidad total	18	1	4
pH	28	-	-
Conductividad	19	1	3
Dureza total	20	-	3
Sólidos totales	14	2	5

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
2007	79,1

Estos resultados en conjunto son satisfactorios. También hay que destacar los nuevos valores de desempeño obtenidos para los parámetros: nitrato, calcio, magnesio, alcalinidad y conductividad.

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 (expresando el calcio y/o magnesio como carbonatos, la conductividad en otras unidades distintas de las indicadas en la planilla y sin hacer la correspondiente aclaración, y cálculos donde parece que no se ha considerado la dilución realizada).

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 prácticamente 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 25 a 37).

En general hay tendencia a informar valores de incertidumbres muy pequeños y no compatibles con el método de ensayo utilizado.

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 correctamente.

7.2 Ensayo de conductividad

Este ensayo merece algunas consideraciones particulares.

De la experiencia no satisfactoria en los ensayos Interlaboratorios realizados en los años 2003 y 2005, en los cuales la solicitud de temperatura de medición 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, en esta ocasión la consigna fue realizar la medición de conductividad a 25 °C.

Sin embargo algunos participantes han realizado los ensayos e informado a otras temperaturas, y en algunos casos tampoco queda claro cuál fue la temperatura de medición.

De todos modos el grado de cumplimiento de la consigna y la selección de los datos para la evaluación es satisfactorio, habiéndose logrado una mejoría en el grado de acuerdo.

7.3 Ensayo de dureza total

De un total de 30 participantes, 23 reportaron datos para el ensayo de dureza total. La evaluación de estos datos se detalla a continuación:

- no hay datos inconsistentes y sólo un dato no pasa las pruebas estadísticas
- los datos no satisfactorios son 3 y no hay datos cuestionables
- los datos que no estaban acompañados por sus correspondientes incertidumbres son 6
- los datos de incertidumbre $< 1,5 \%$ son 13

Teniendo presente que el método más utilizado para este ensayo es la volumetría de complejos con EDTA (ensayo muy tradicional y para el cual existe una abundante bibliografía) se presume que todas estas incertidumbres están subestimadas.

Particularmente el desempeño global de la ronda interlaboratorio para este ensayo no es satisfactorio.

7.4 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. También el participante debe poder anticipar la cantidad de muestra necesaria para realizar los ensayos y así manifestarlo al momento de la inscripción.

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.

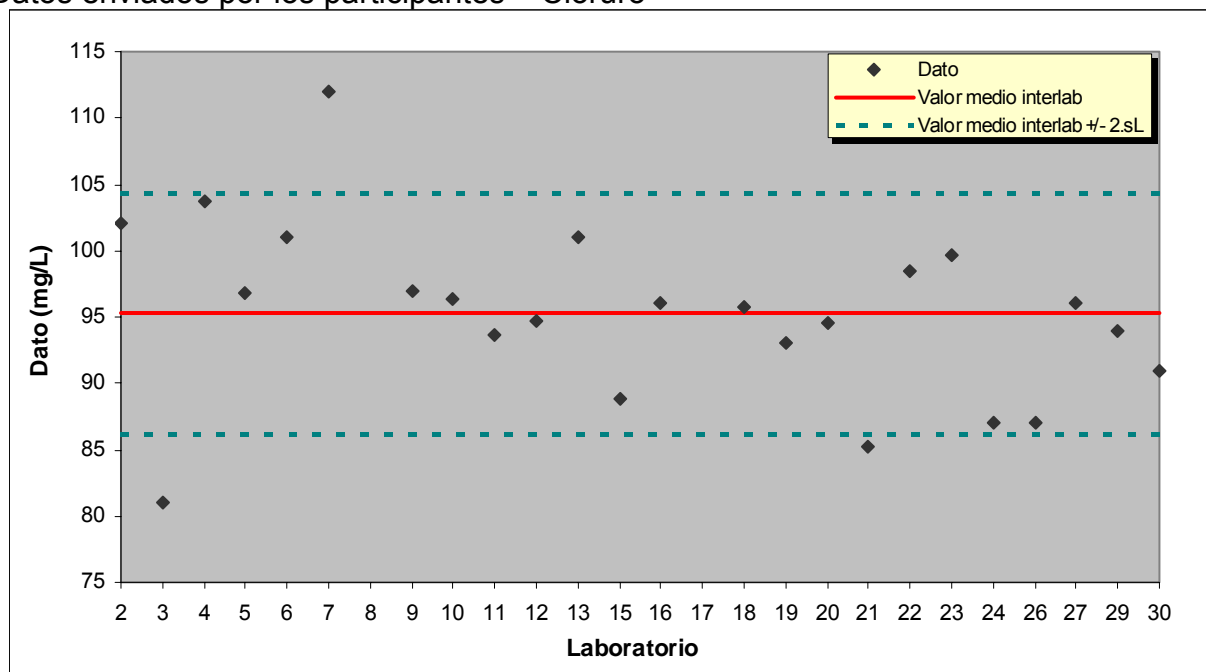
8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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, 2nd Edition (2000) – www.eurachem.org
- 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

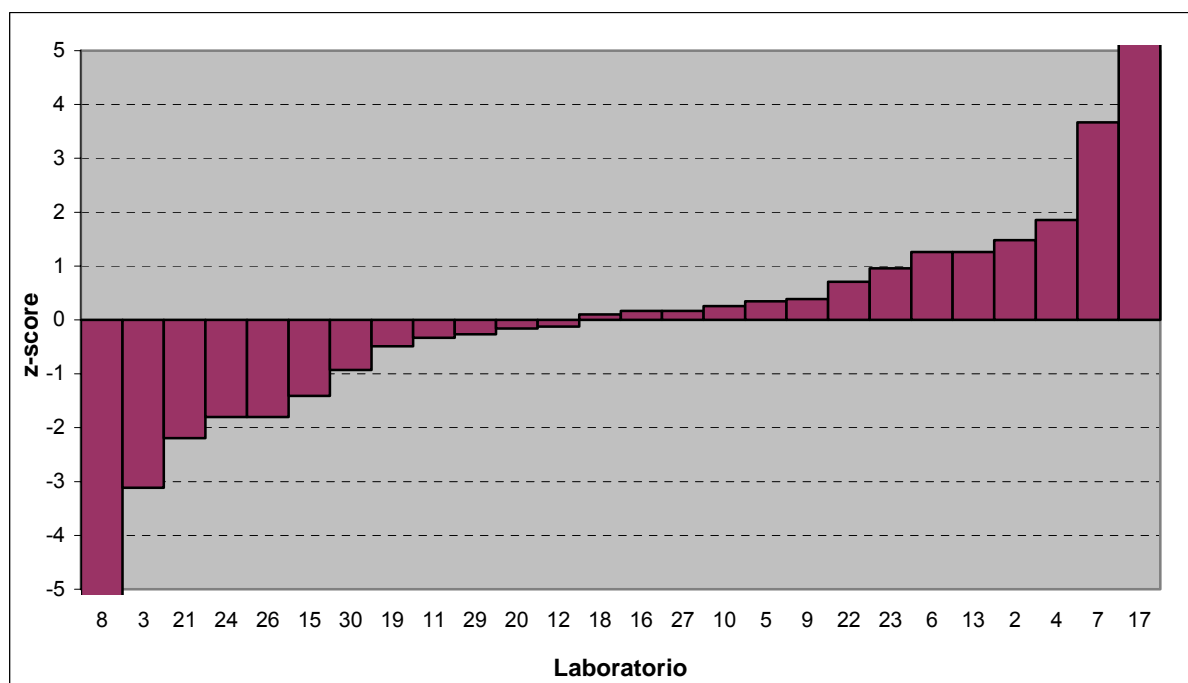
Datos enviados por los participantes – Cloruro



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 8 y 17

GRÁFICO 13

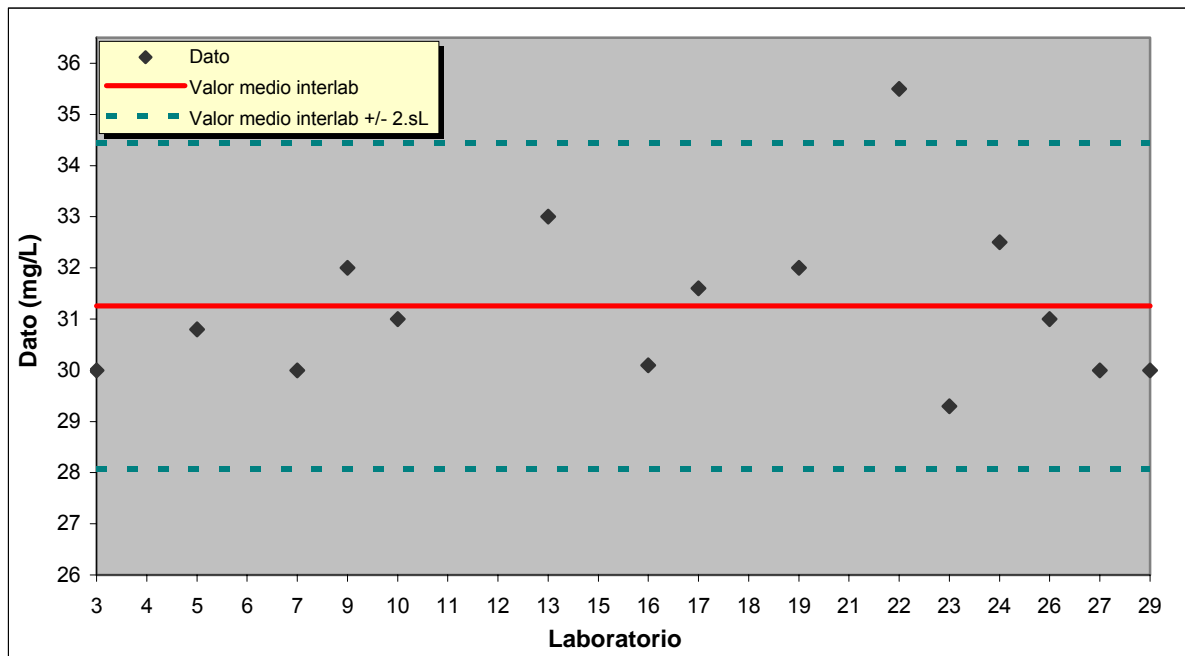
Parámetro z – Cloruro



Laboratorios cuyos valores z exceden el ámbito del gráfico: 8 y 17

GRÁFICO 2

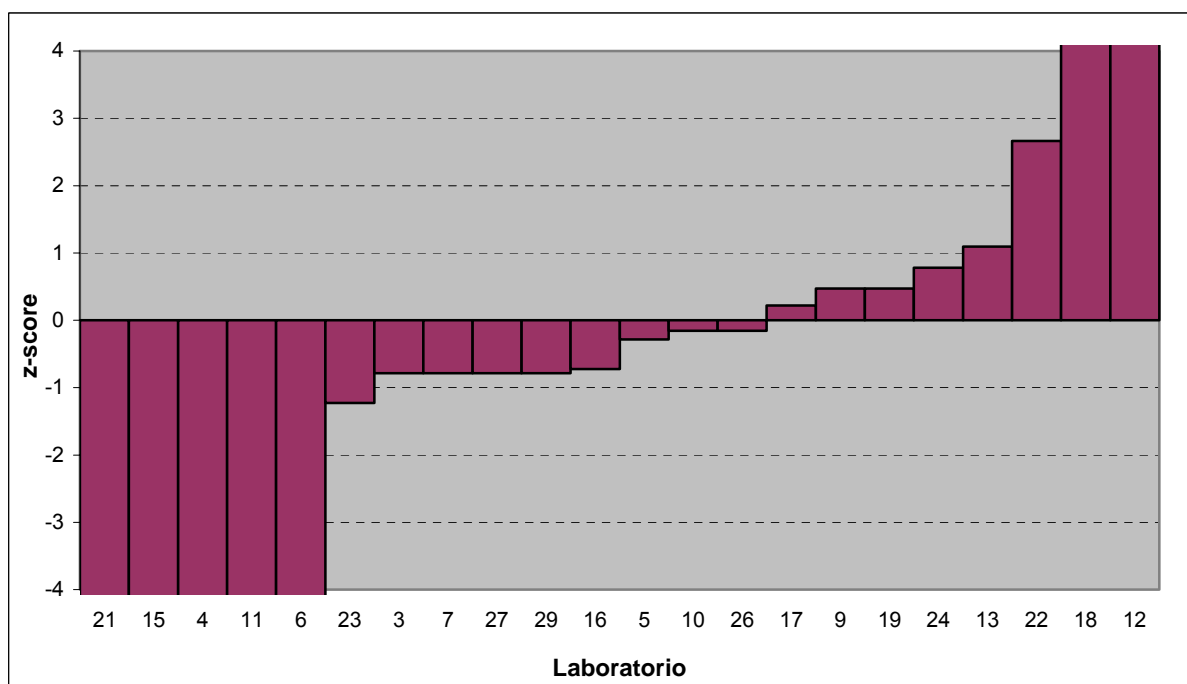
Datos enviados por los participantes – Nitrato



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 4, 6, 11, 12, 15, 18 y 21

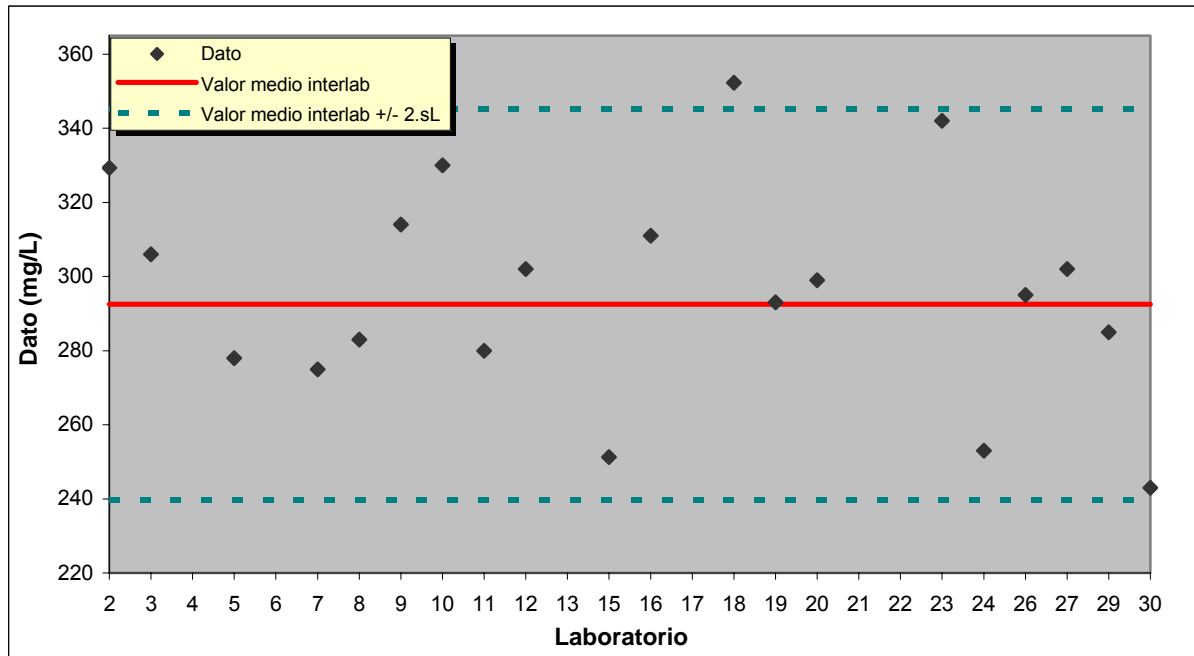
GRÁFICO 14

Parámetro z – Nitrato



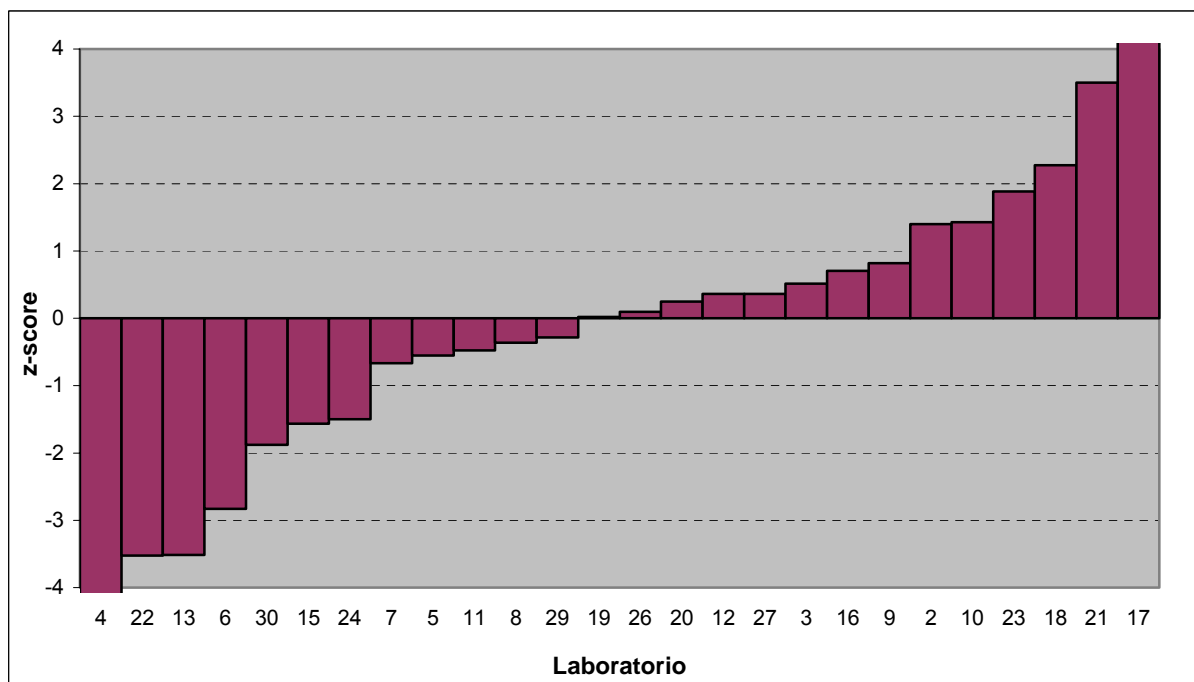
Laboratorios cuyos valores z exceden el ámbito del gráfico: 4, 6, 11, 12, 15, 18 y 21

GRÁFICO 3
Datos enviados por los participantes – Sulfato



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 4, 6, 13, 17, 21 y 22

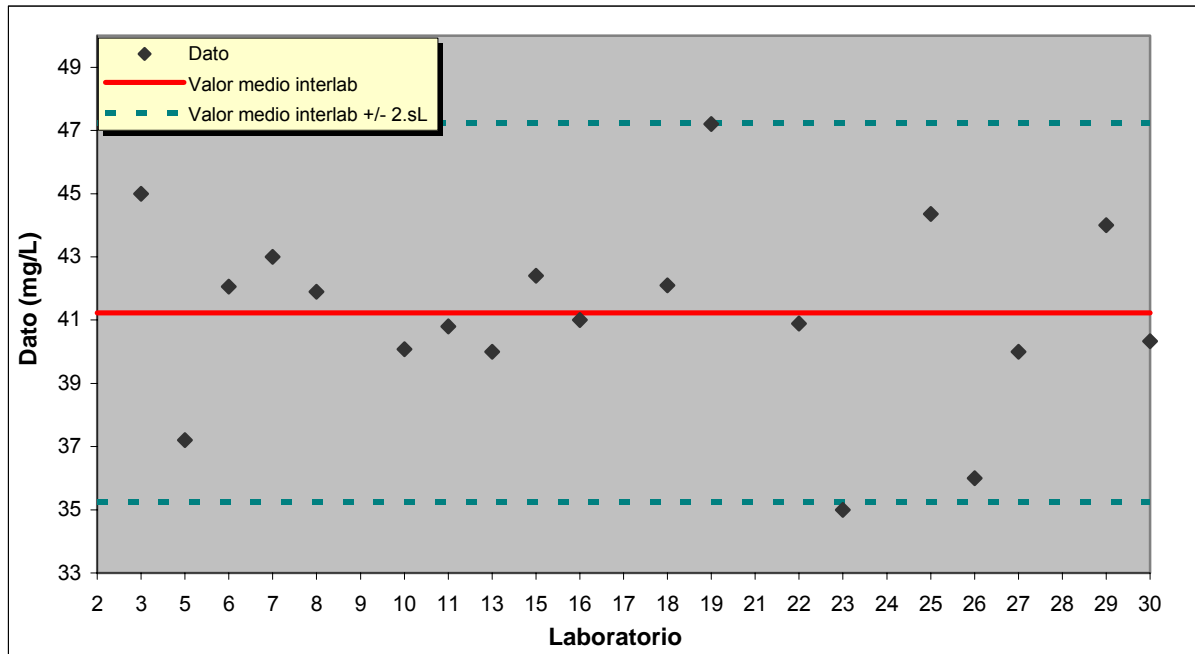
GRÁFICO 15
Parámetro z – Sulfato



Laboratorios cuyos valores z exceden el ámbito del gráfico: 4 y 17

GRÁFICO 4

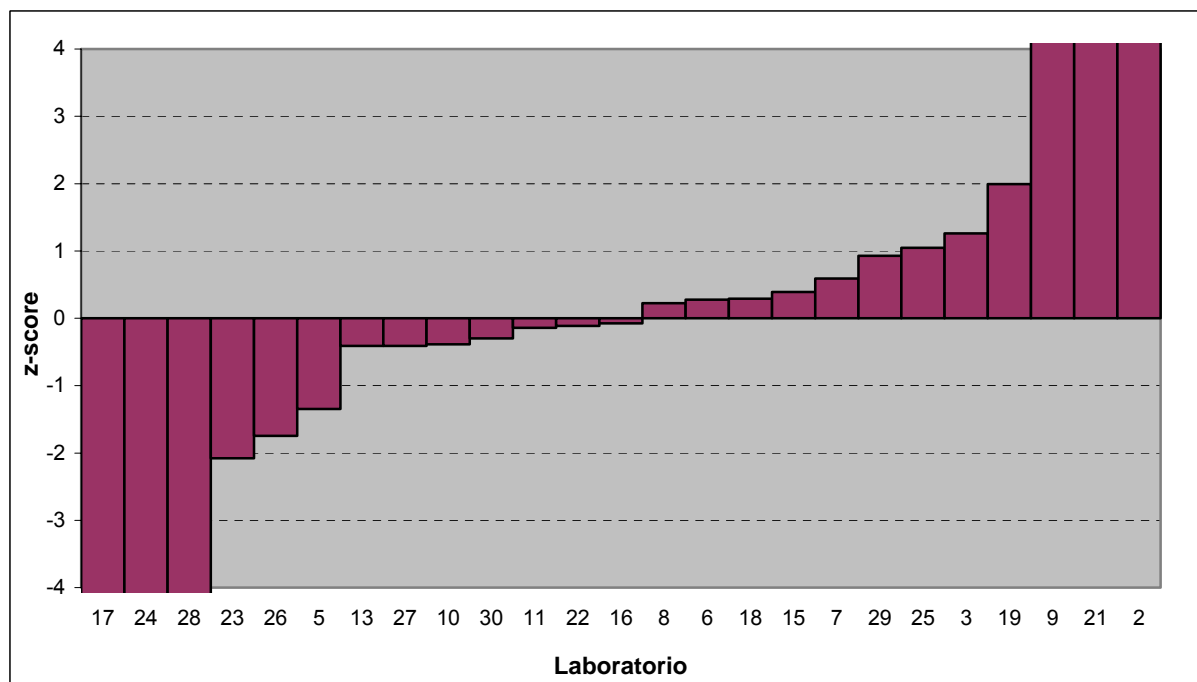
Datos enviados por los participantes – Calcio



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 2, 9, 17, 21, 24 y 28

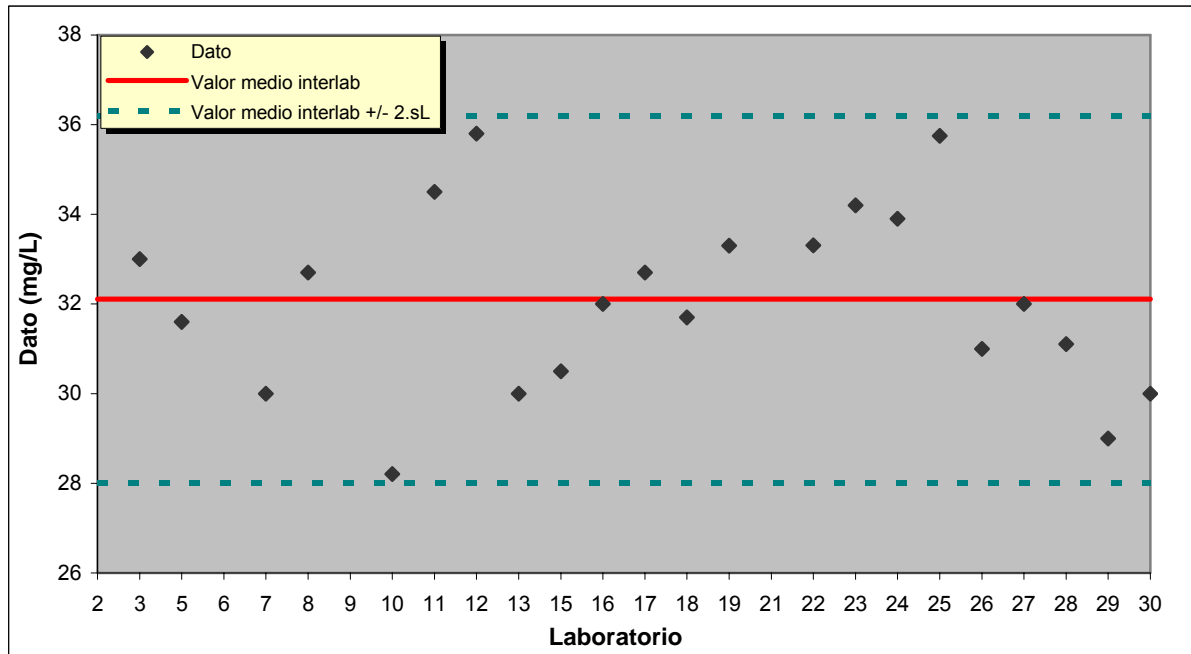
GRÁFICO 16

Parámetro z – Calcio



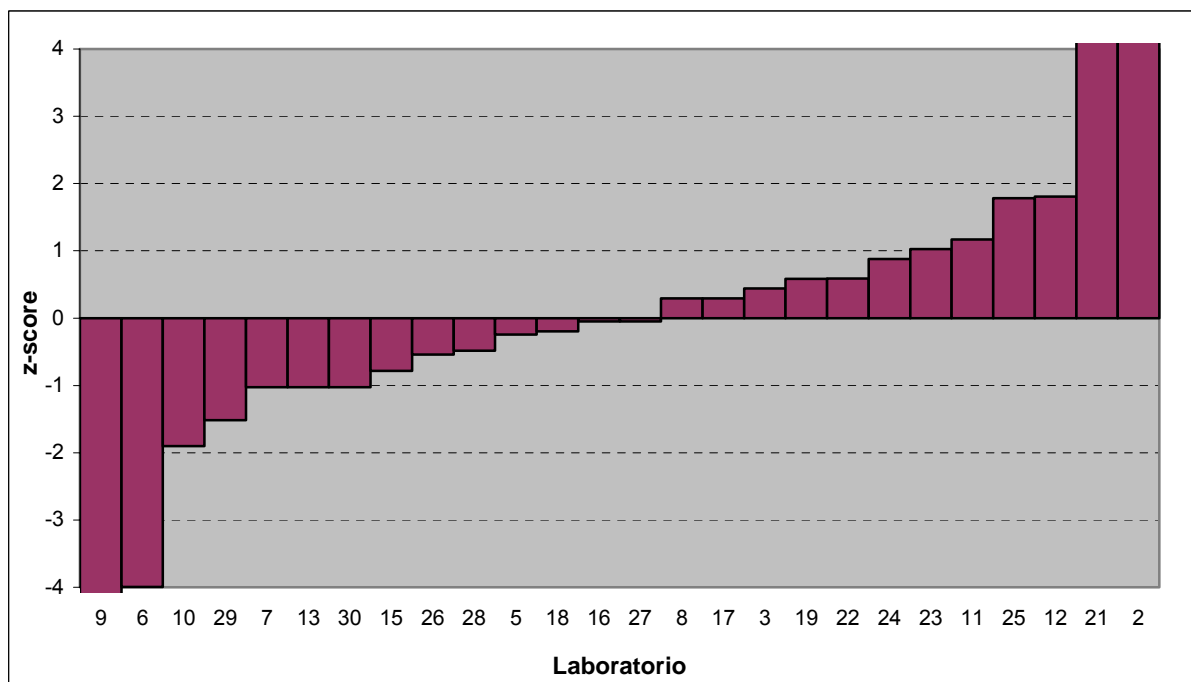
Laboratorios cuyos valores z exceden el ámbito del gráfico: 2, 9, 17, 21, 24 y 28

GRÁFICO 5
Datos enviados por los participantes – Magnesio



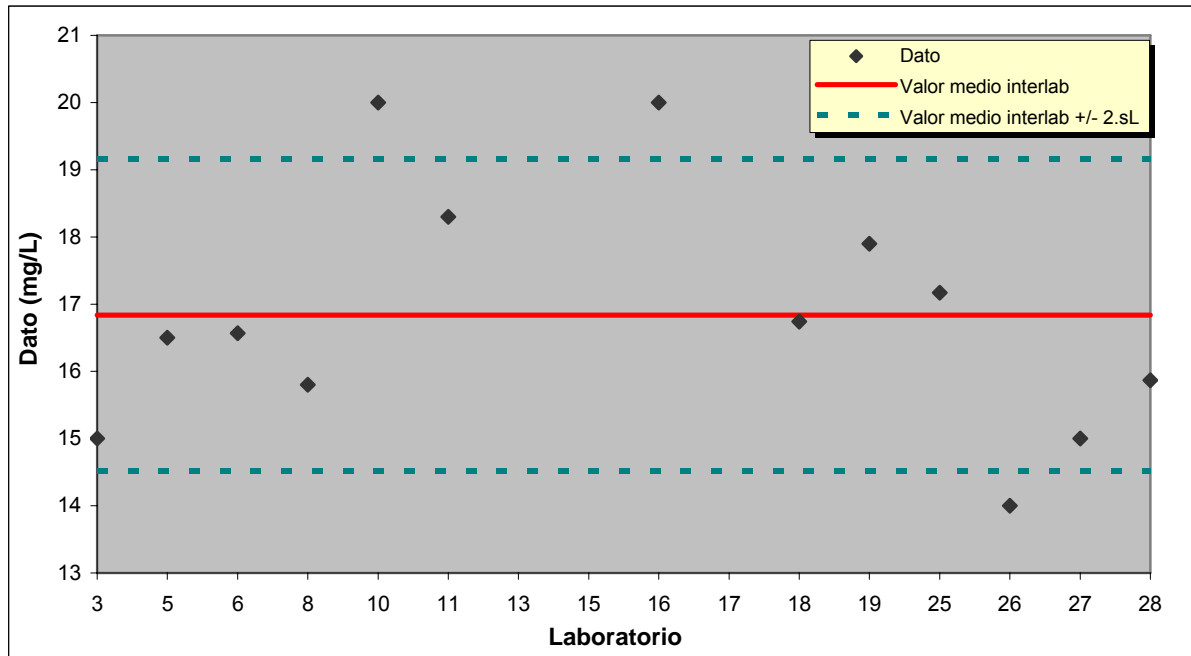
Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 2, 6, 9 y 21

GRÁFICO 17
Parámetro z – Magnesio



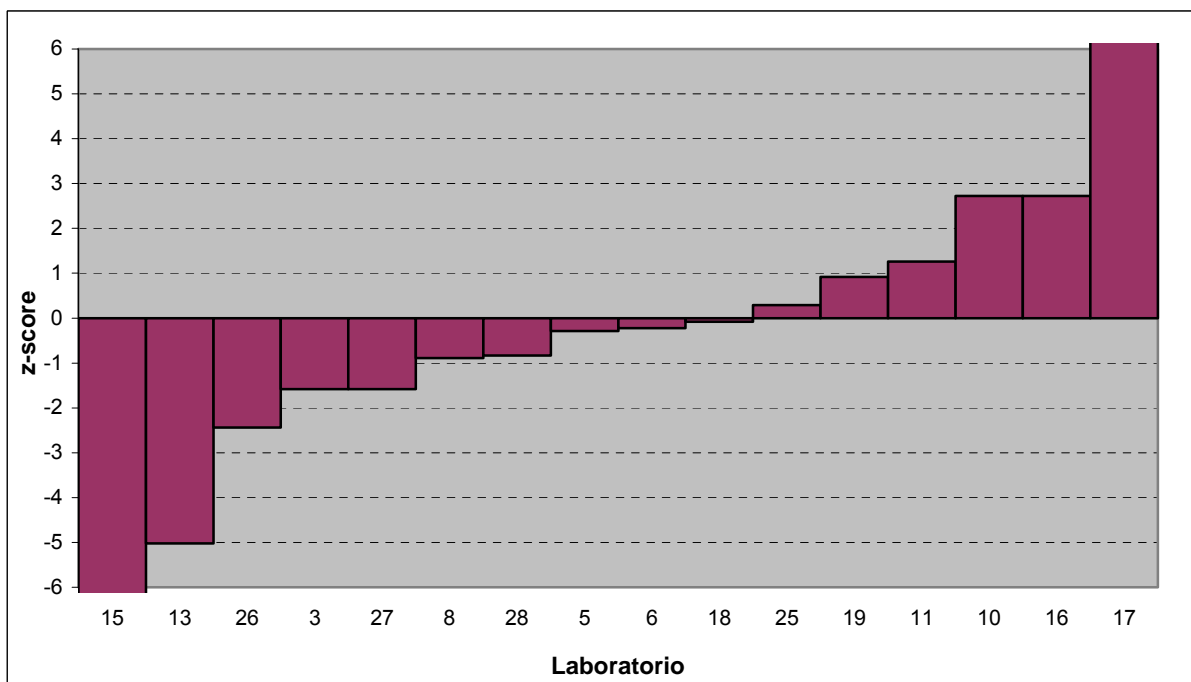
Laboratorios cuyos valores z exceden el ámbito del gráfico: 2, 6, 9 y 21

GRÁFICO 6
Datos enviados por los participantes – Potasio



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 13, 15 y 17

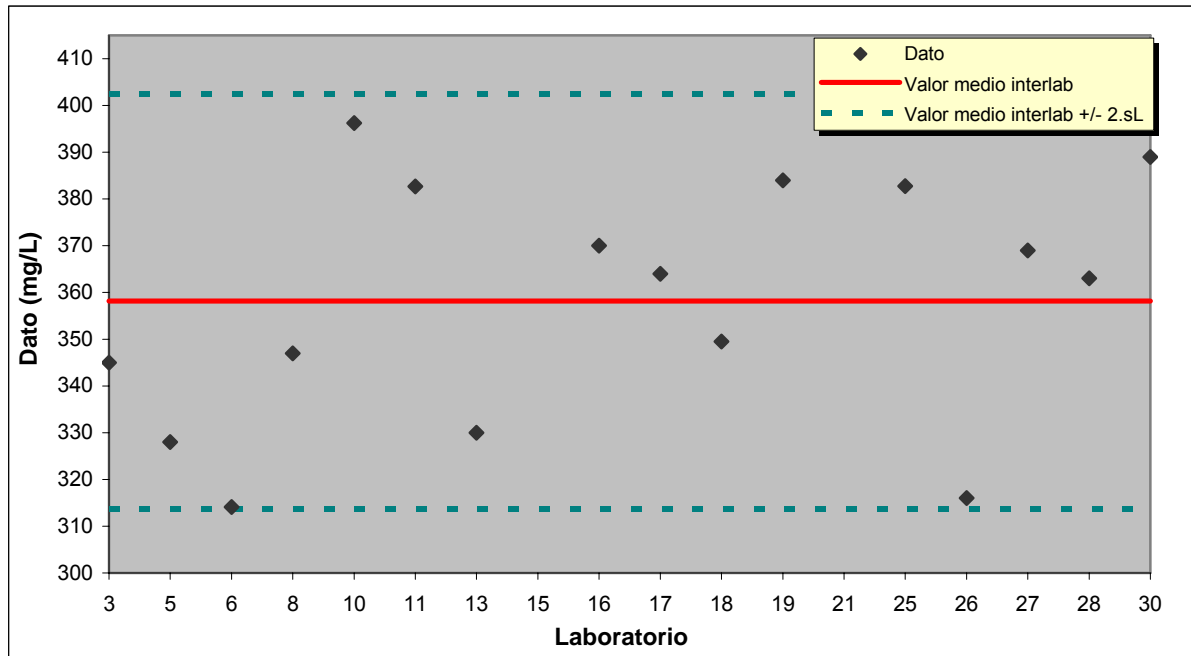
GRÁFICO 18
Parámetro z – Potasio



Laboratorios cuyos valores z exceden el ámbito del gráfico: 15 y 17

GRÁFICO 7

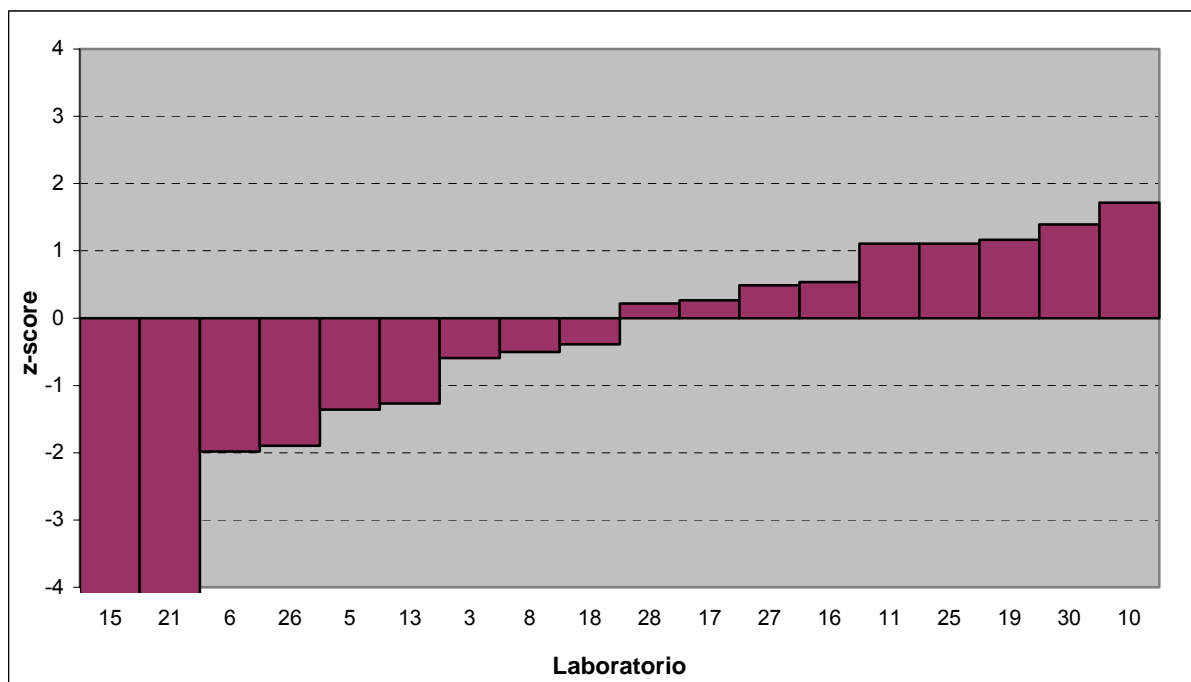
Datos enviados por los participantes – Sodio



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 15 y 21

GRÁFICO 19

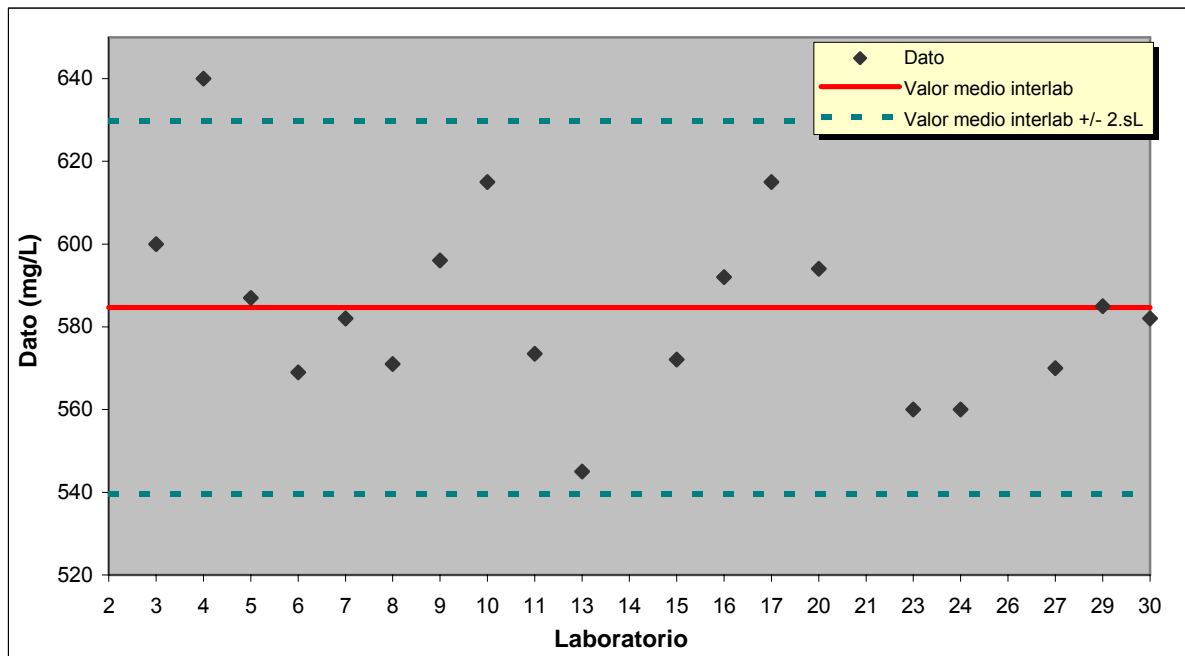
Parámetro z – Sodio



Laboratorios cuyos valores z exceden el ámbito del gráfico: 15 y 21

GRÁFICO 8

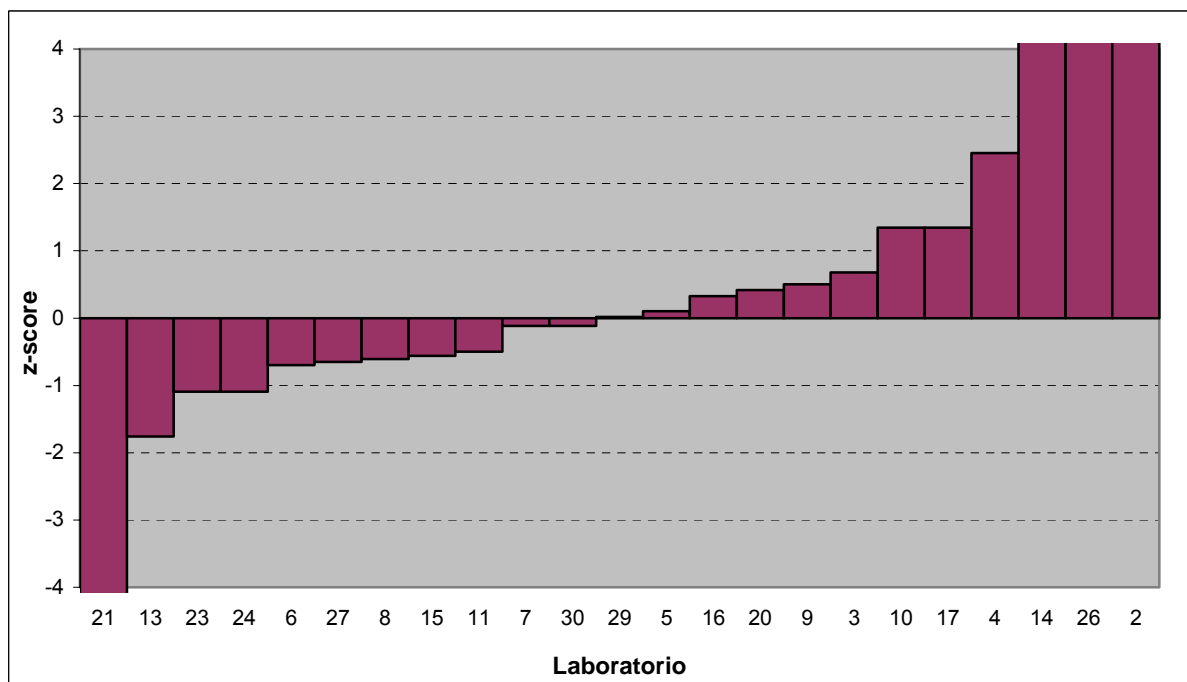
Datos enviados por los participantes – Alcalinidad total



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 2, 14, 21 y 26

GRÁFICO 20

Parámetro z – Alcalinidad total



Laboratorios cuyos valores z exceden el ámbito del gráfico: 2, 14, 21 y 26

GRÁFICO 9
Datos enviados por los participantes – pH

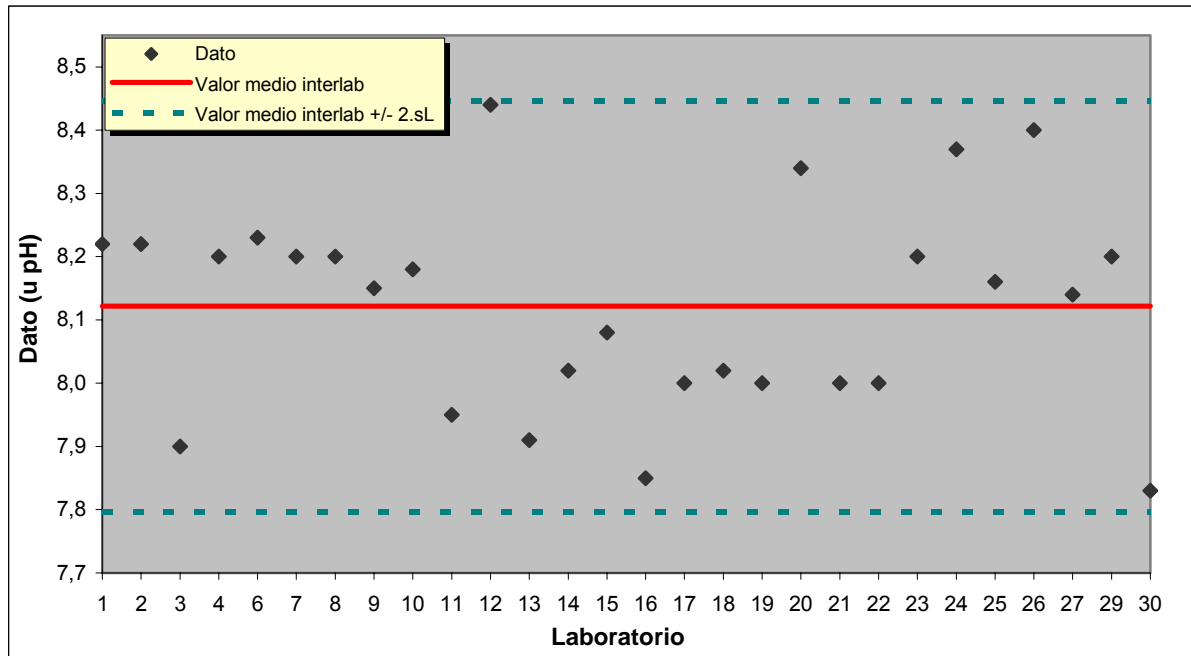


GRÁFICO 21
Parámetro z – pH

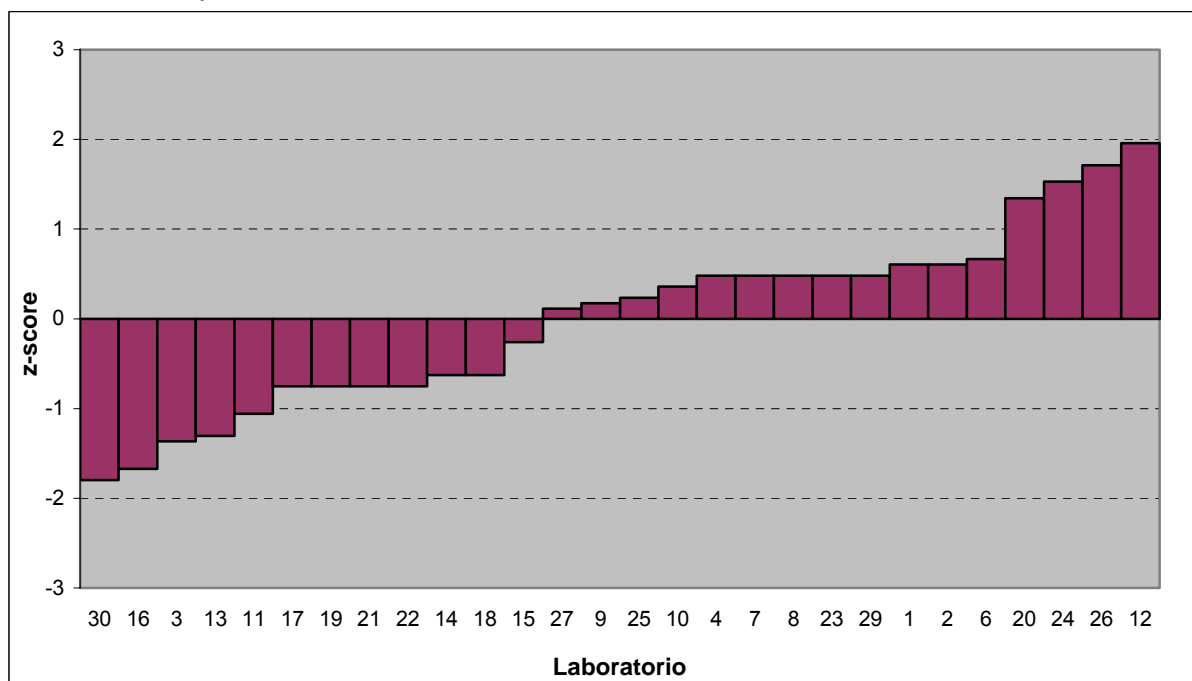
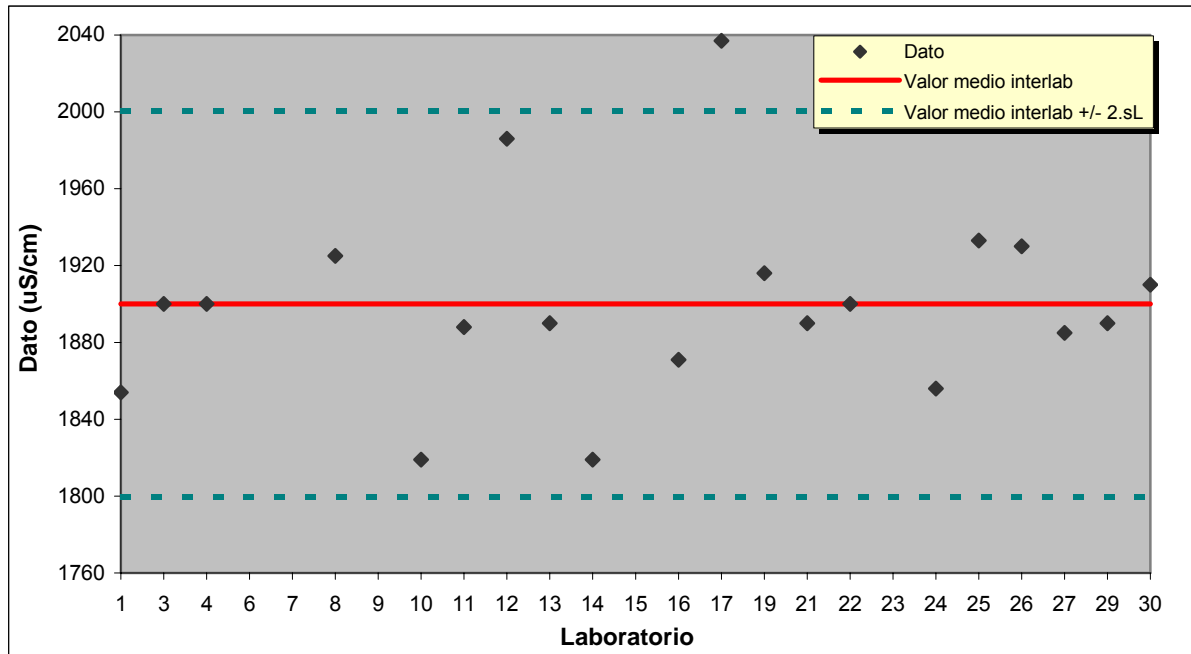


GRÁFICO 10

Datos enviados por los participantes – Conductividad (25°C)

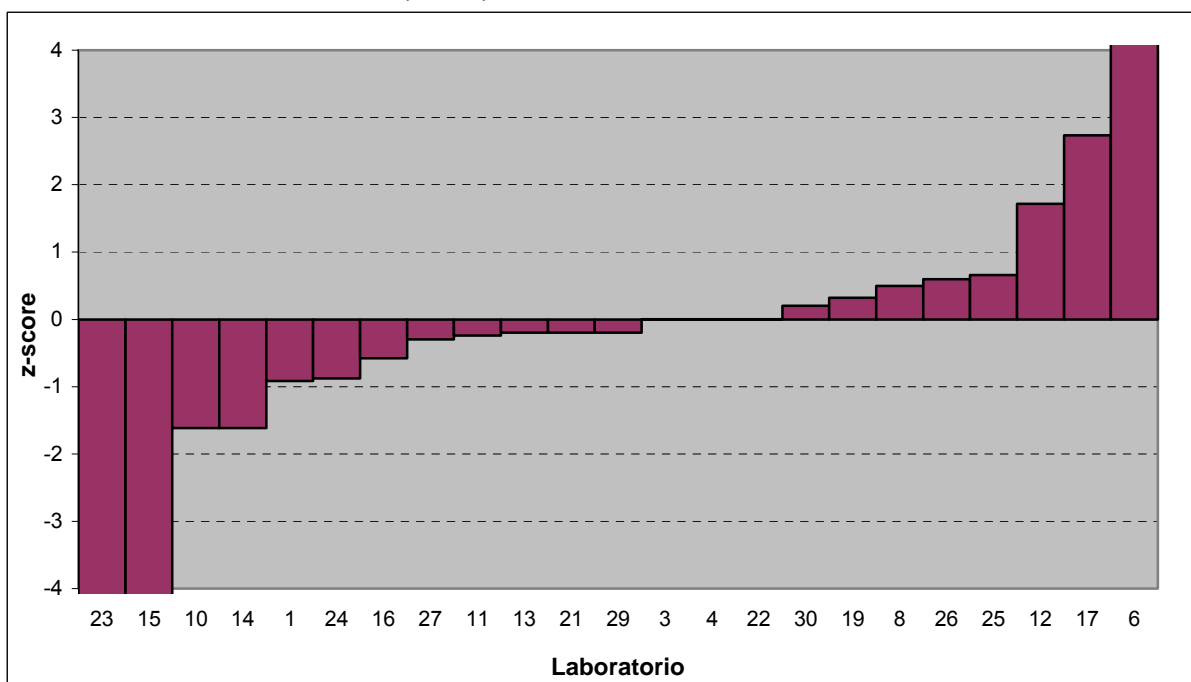


Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 6, 7, 15 y 23

Laboratorio 9: informó a 21°C

GRÁFICO 22

Parámetro z – Conductividad (25°C)

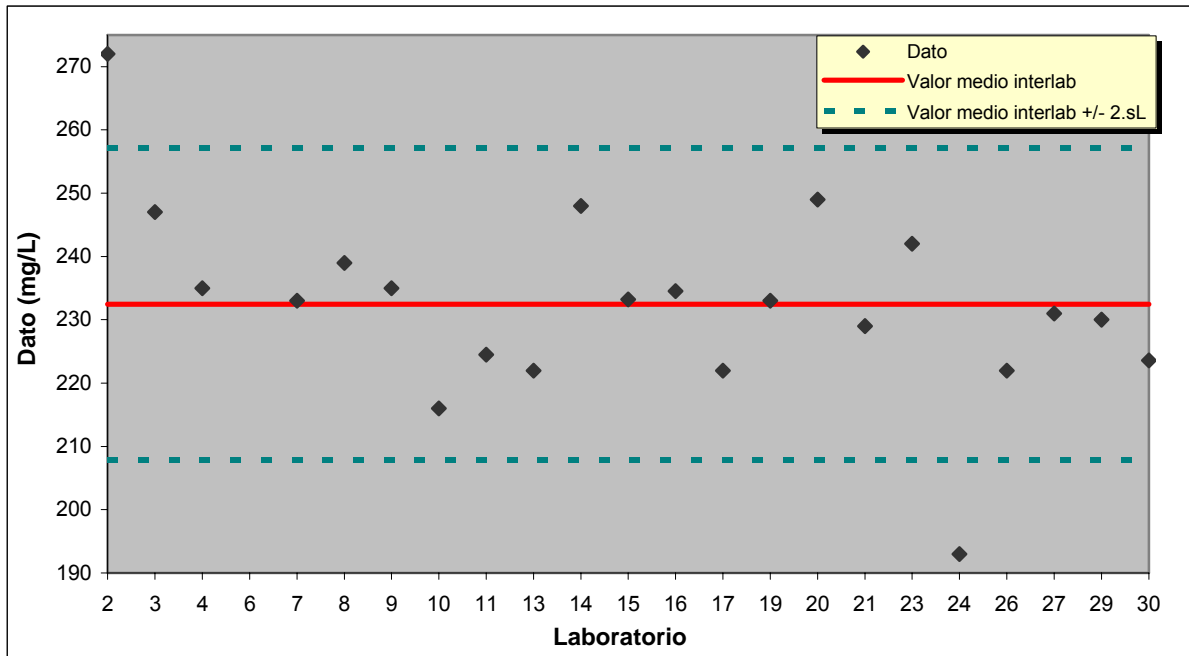


Laboratorios cuyos valores z exceden el ámbito del gráfico: 6, 15 y 23

Laboratorio 9: informó a 21°C

GRÁFICO 11

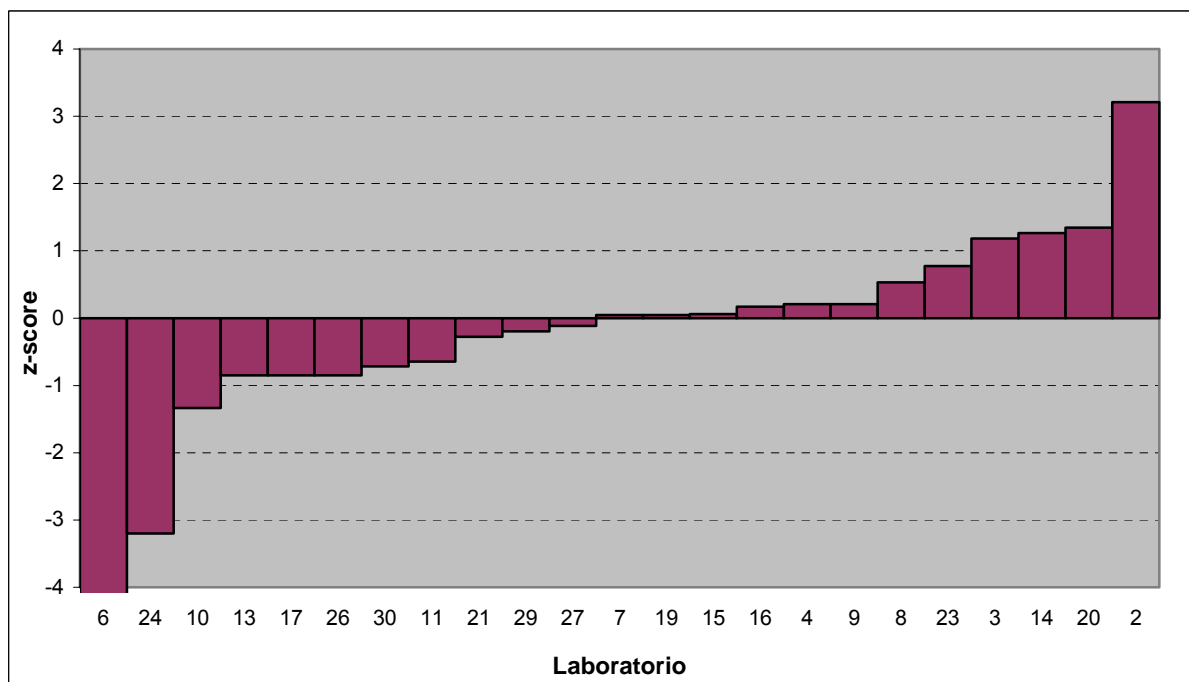
Datos enviados por los participantes – Dureza total



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico: 6

GRÁFICO 23

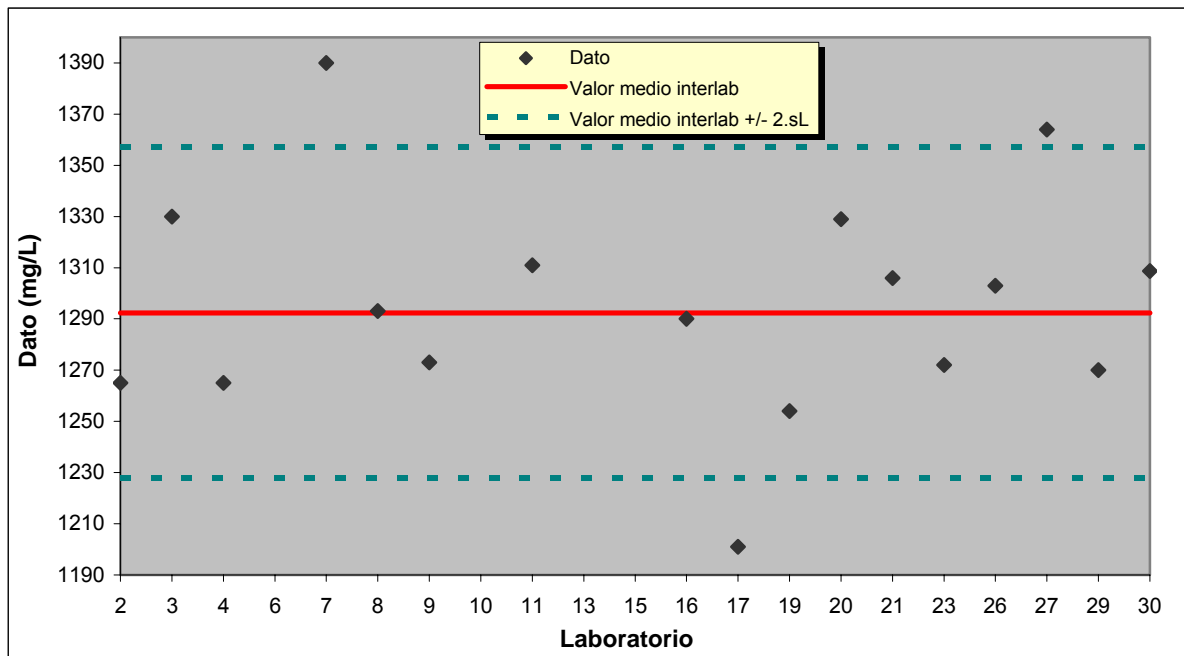
Parámetro z – Dureza total



Laboratorio cuyo valor z excede el ámbito del gráfico: 6

GRÁFICO 12

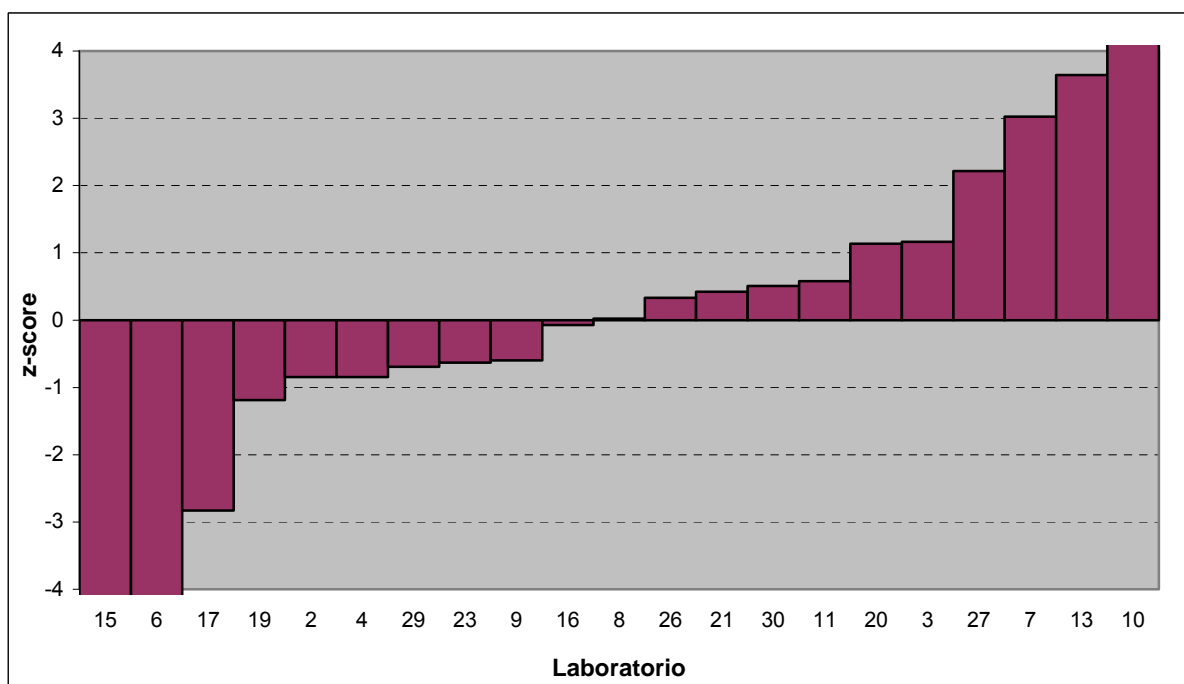
Datos enviados por los participantes – Sólidos totales



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 6, 10, 13 y 15

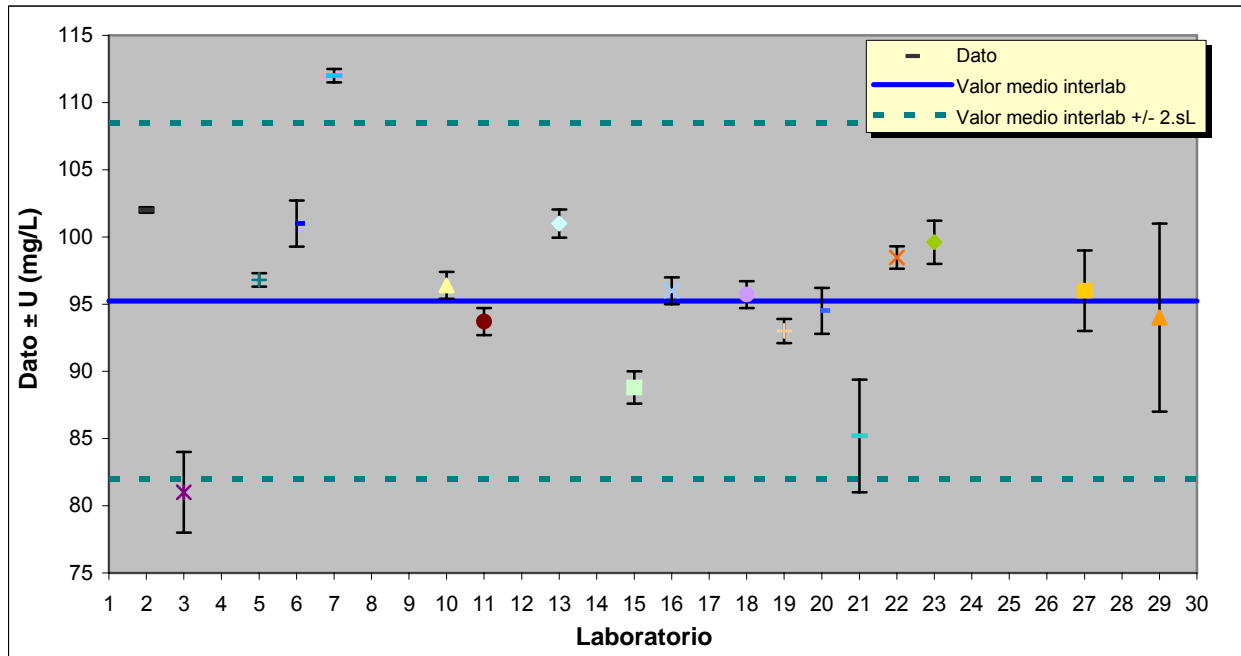
GRÁFICO 24

Parámetro z – Sólidos totales



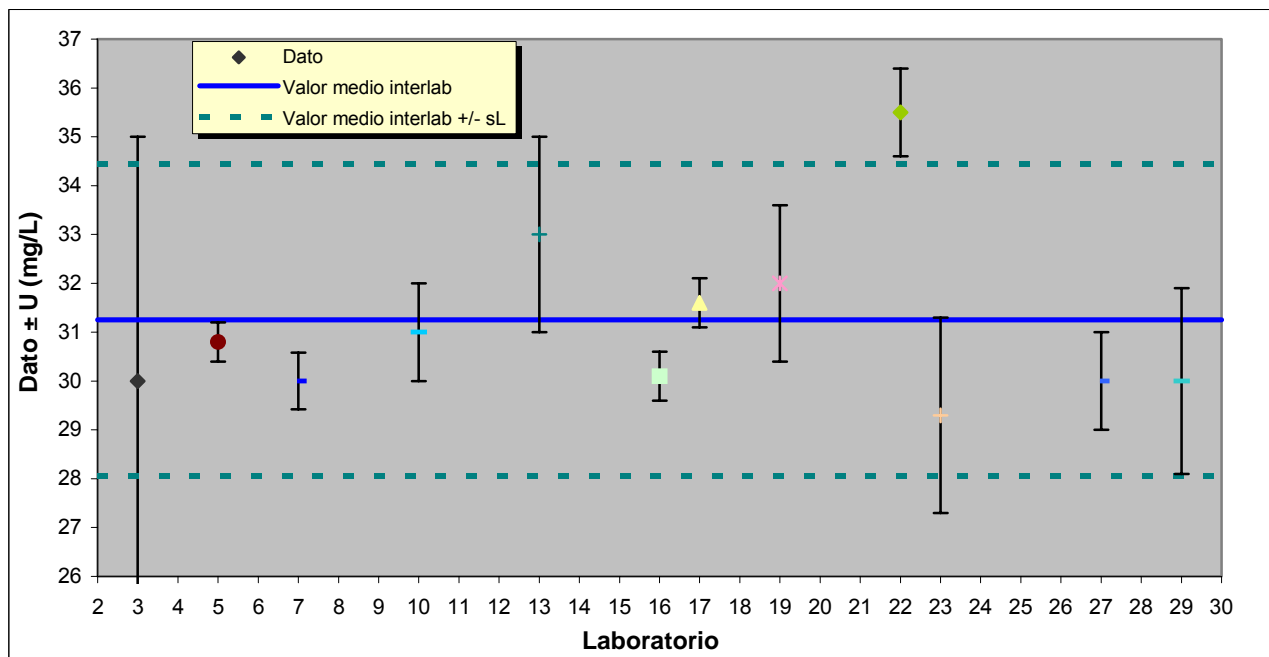
Laboratorios cuyos valores z exceden el ámbito del gráfico: 6, 10 y 15

GRÁFICO 25
Incertidumbres - Cloruro



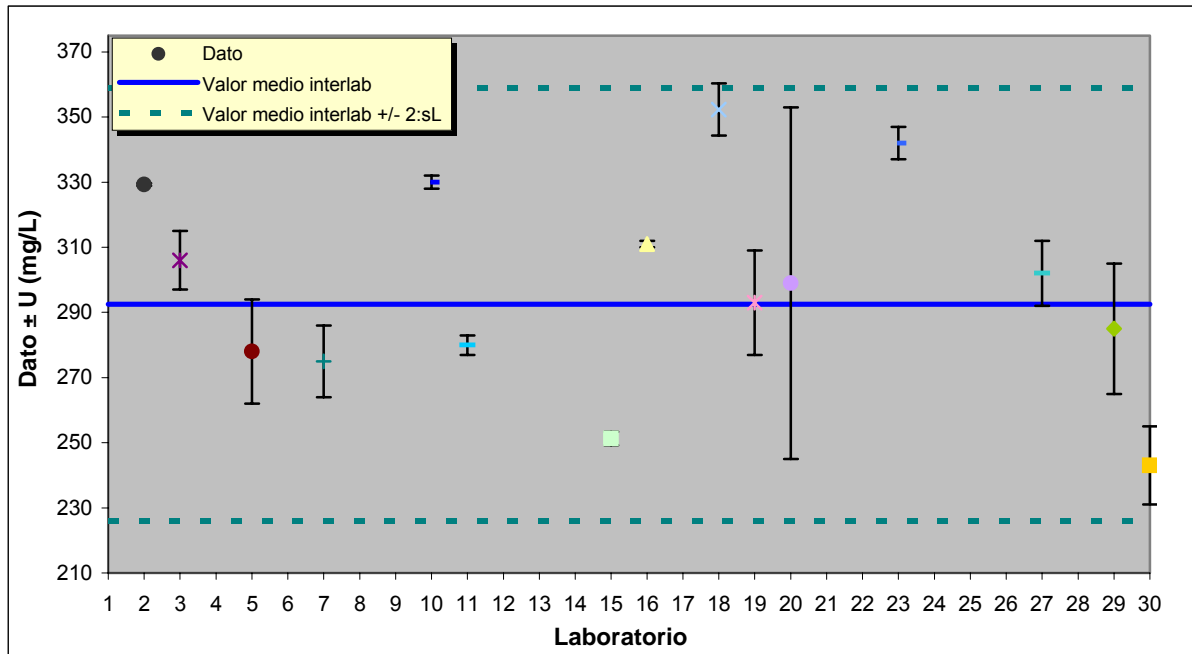
Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico: 17

GRÁFICO 26
Incertidumbres - Nitrato



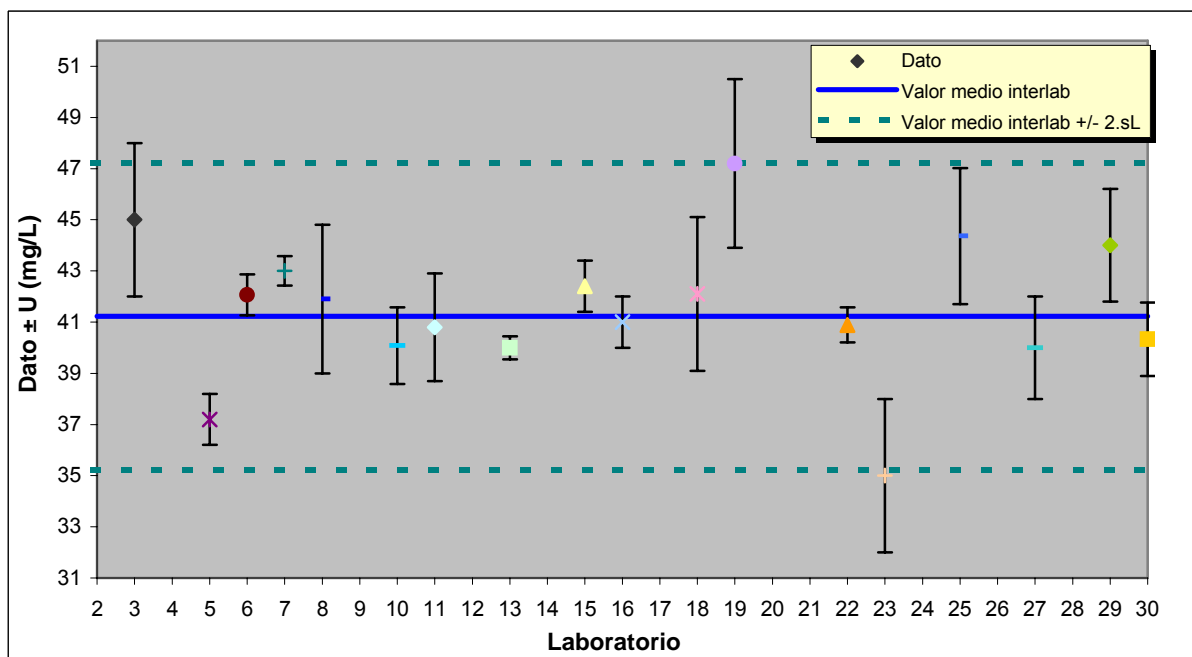
Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 11, 15, 18 y 21

GRÁFICO 27
Incertidumbres - Sulfato



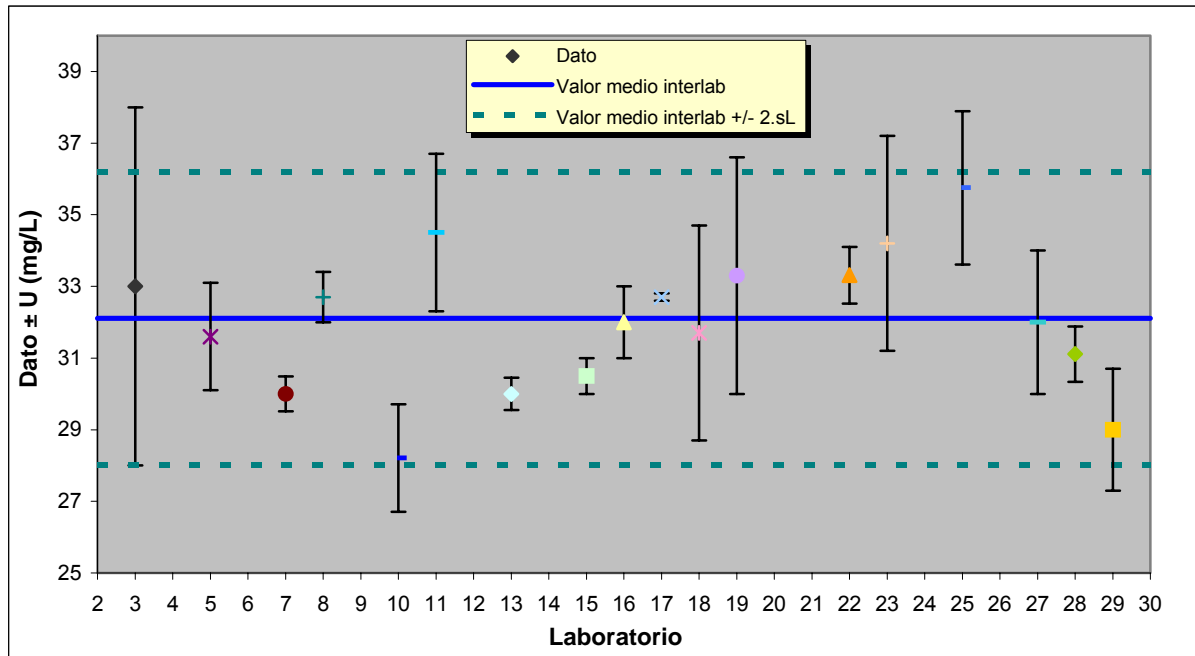
Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 13, 17, 21 y 22

GRÁFICO 28
Incertidumbres - Calcio



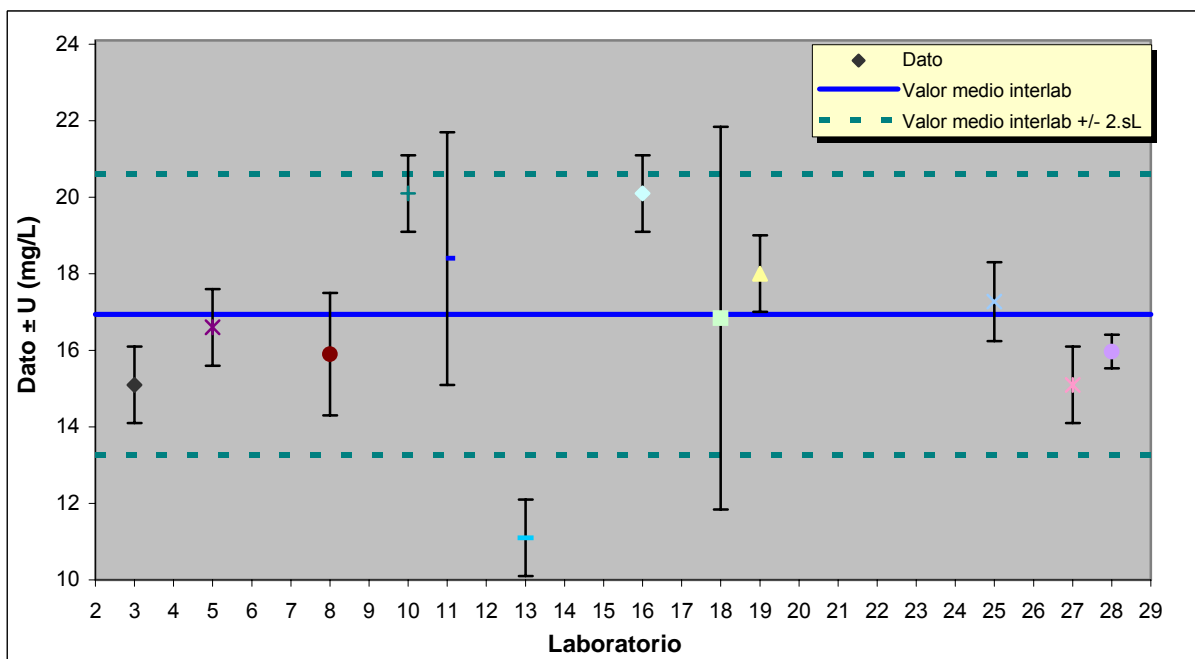
Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 2, 17, 21 y 28

GRÁFICO 29
Incertidumbres - Magnesio



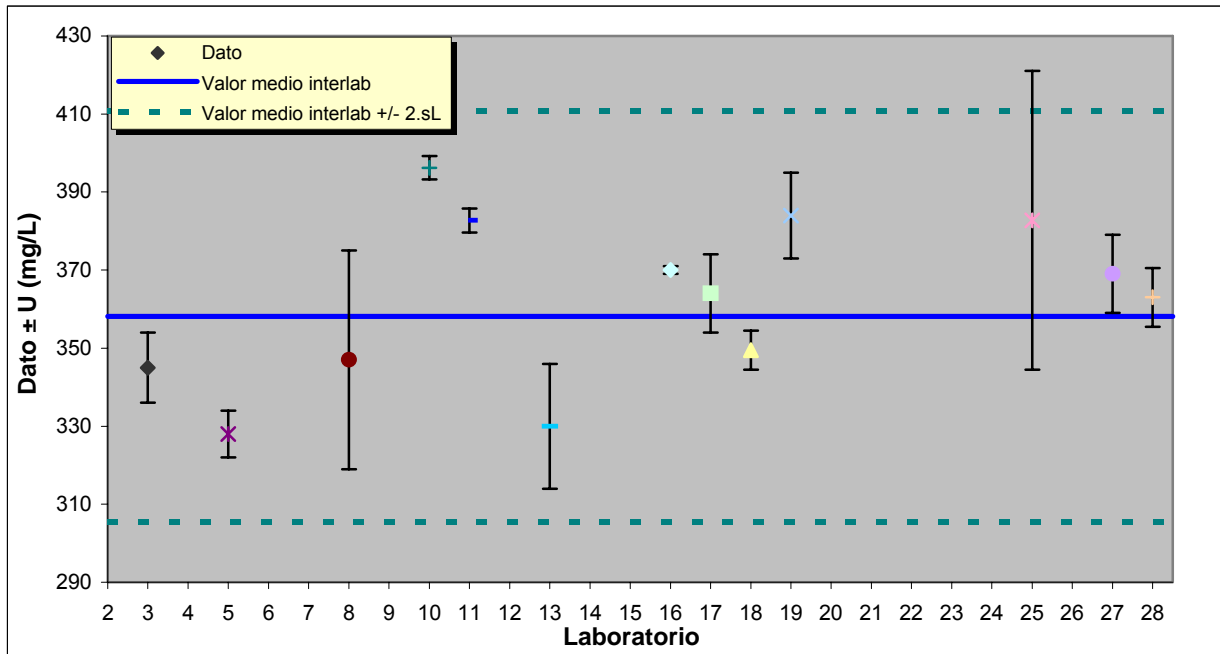
Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 2, 6 y 21

GRÁFICO 30
Incertidumbres - Potasio



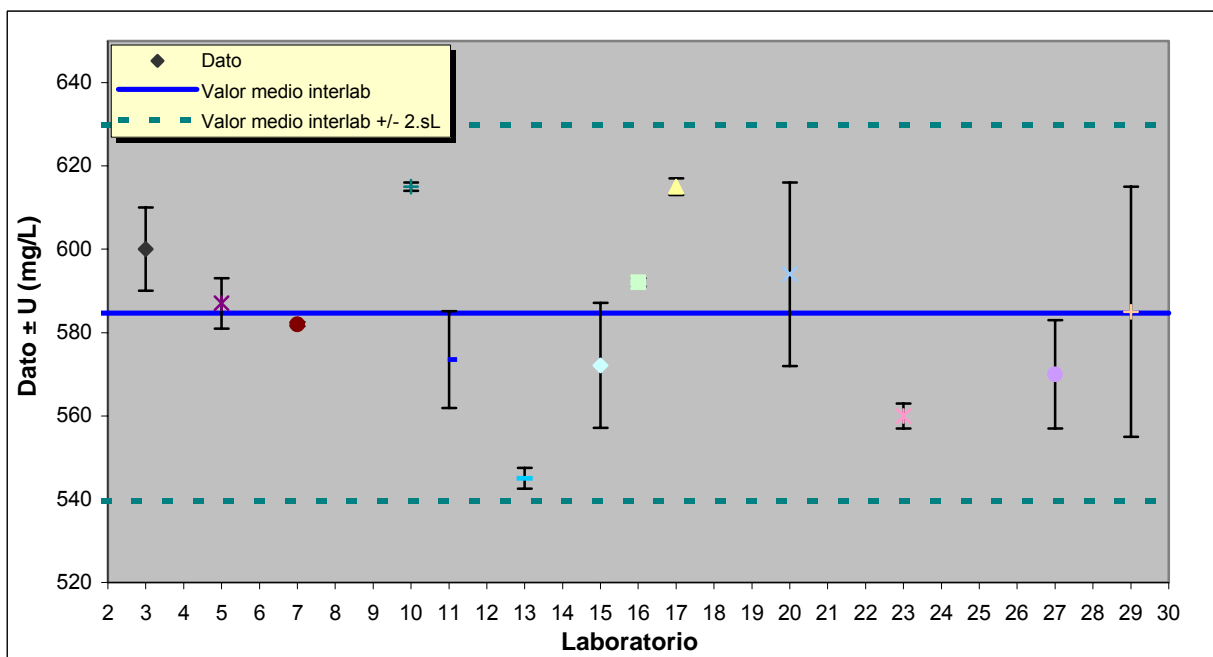
Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 15 y 17

GRÁFICO 31
Incertidumbres - Sodio



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 15 y 21

GRÁFICO 32
Incertidumbres – Alcalinidad Total



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 3, 14 y 21

GRÁFICO 33
Incertidumbres – pH

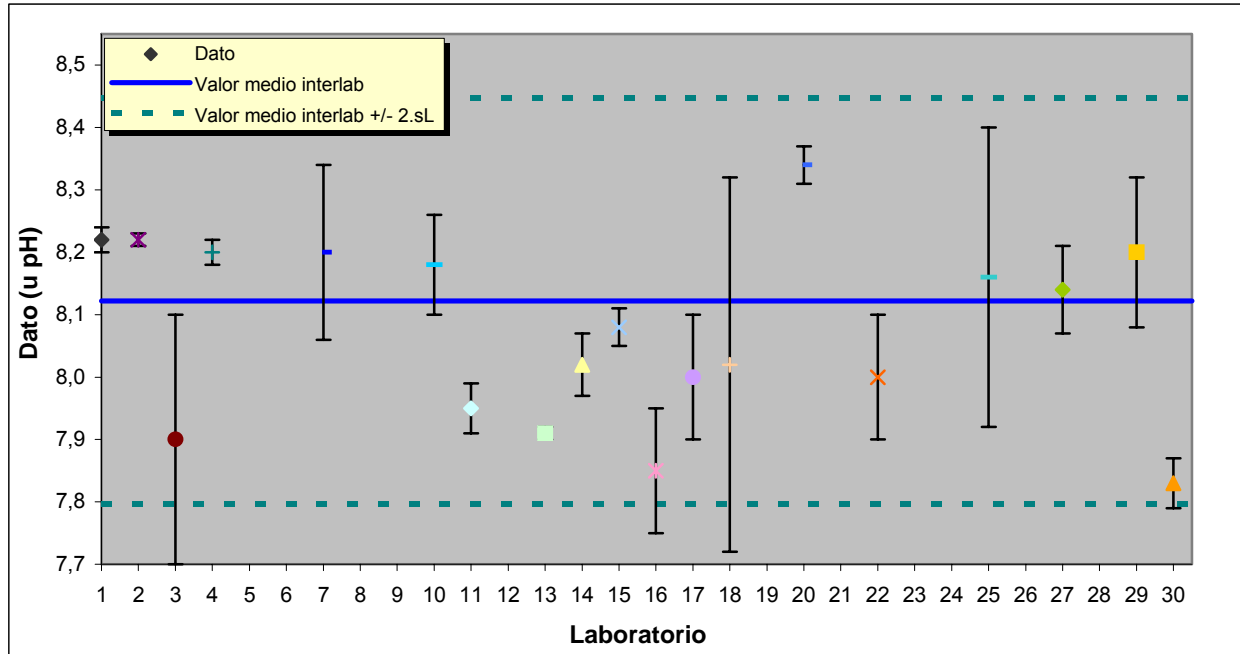
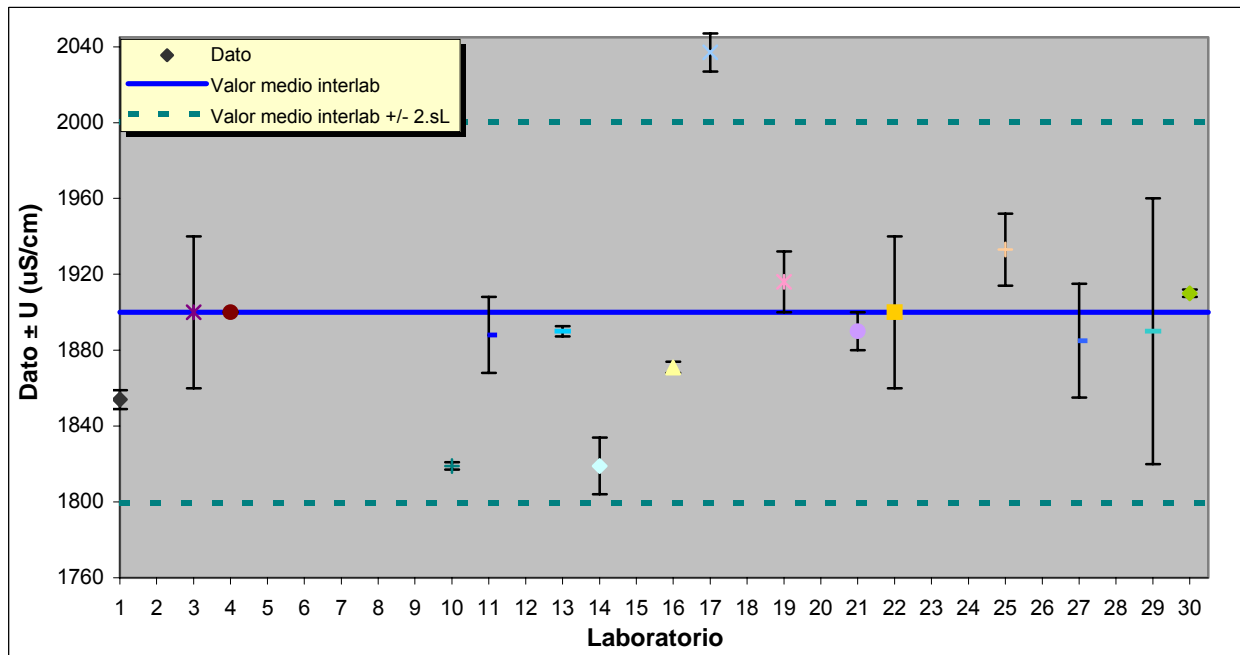


GRÁFICO 34
Incertidumbres – Conductividad (25°C)



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico: 15

GRÁFICO 35
Incertidumbres – Dureza total

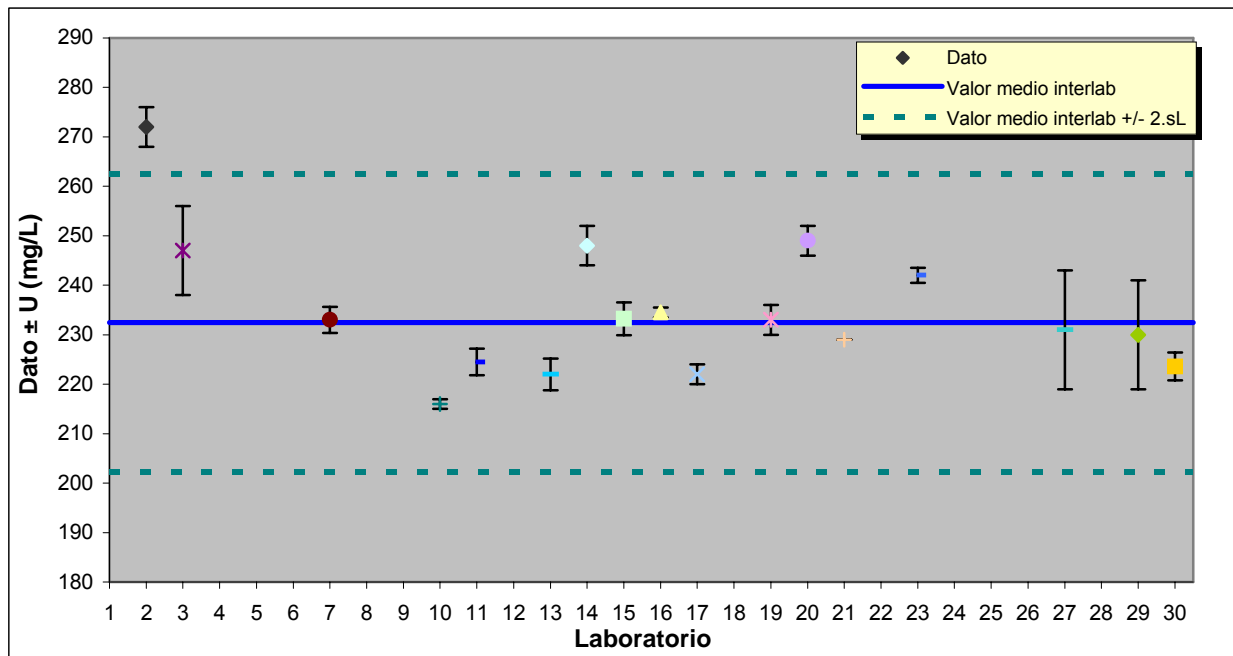
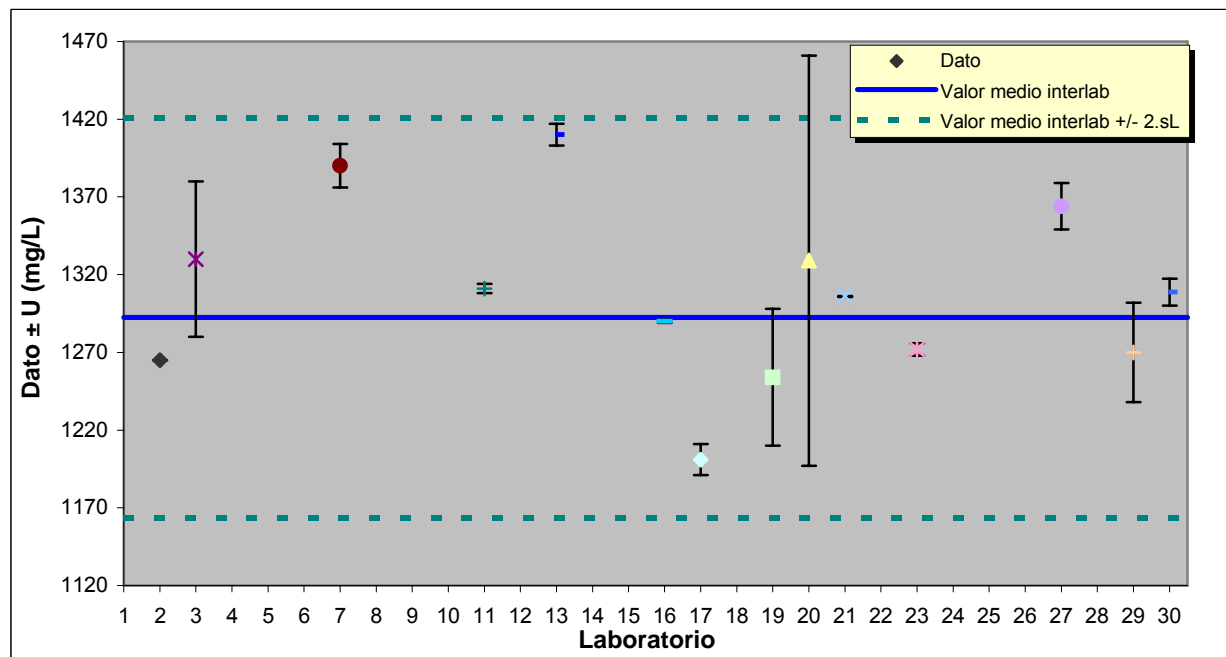


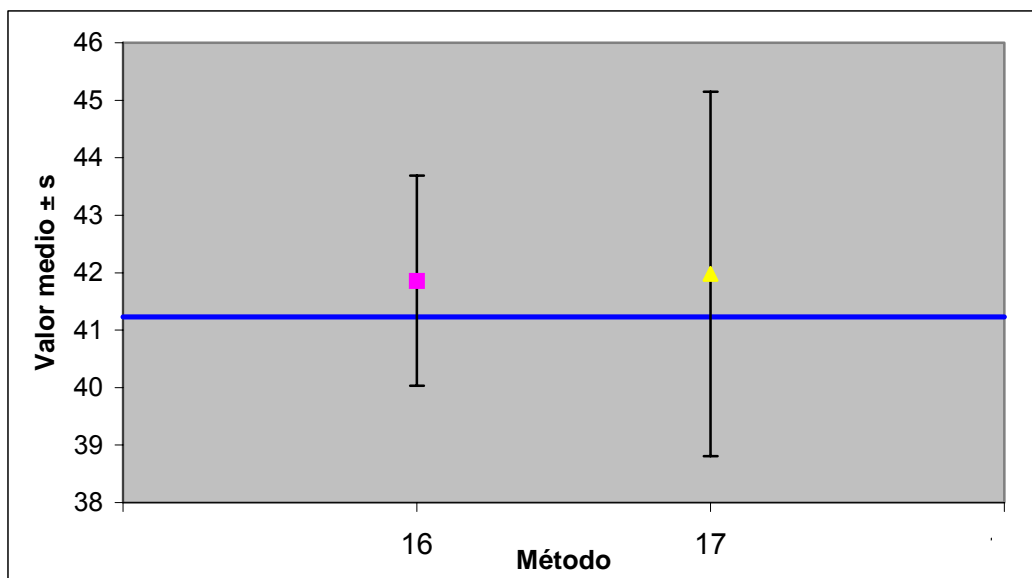
GRÁFICO 36
Incertidumbres – Sólidos totales



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 10 y 15

GRÁFICO 37

Desviación según método – Calcio

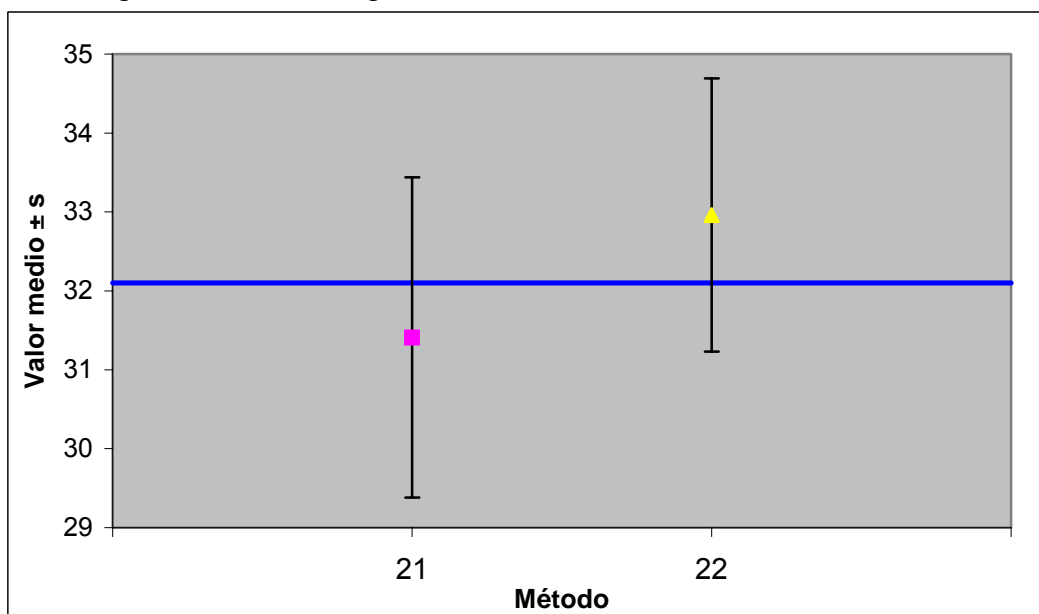


16: Volumetría (EDTA)

17: Espectrometría de absorción atómica

GRÁFICO 38

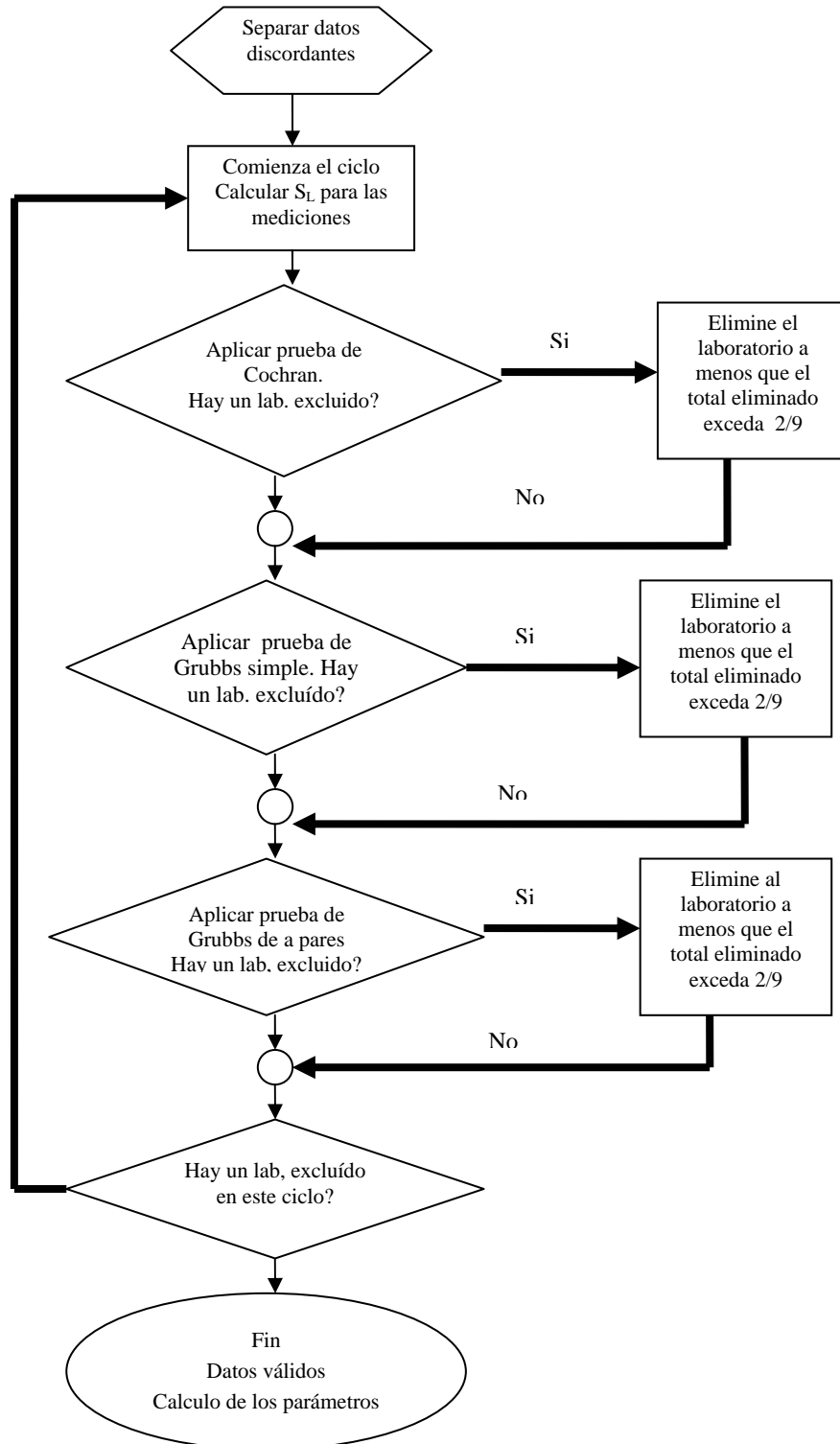
Desviación según método – Magnesio



21: Volumetría (EDTA)

22: Espectrometría de absorción atómica

ANEXO II



ANEXO III

1. Definiciones

1.1 Definiciones generales

1.1.1 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.

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

1.1.3 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.

1.1.4 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.

1.1.5 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.

1.1.6 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.

1.1.7 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.

1.1.8 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.

1.2 Definiciones sobre tratamiento de los resultados

1.2.1 resultado = x_i

1.2.2 número de resultados = n

1.2.3 Valor medio = \bar{x} = media aritmética = $\frac{\sum x_i}{n}$

1.2.4 Desviación estándar interlaboratorio = $s_L = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$

1.2.5 % de desvío respecto del valor medio = $\frac{(x_i - \bar{x})}{\bar{x}} * 100$

1.3 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

2. Pruebas estadísticas

2.1 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.

2.2 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.

3. Guía para informar resultados de ensayos en cumplimiento con las especificaciones (ILAC G8:1996)

3.1 Formas de expresar el resultado de una medición

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 %, por ejemplo 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)

3.2 Distintos tipos de resultados de medición

3.2.1 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 , $<$ ó \leq .

3.2.2 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.

3.2.3 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”.

3.3 Declaración de cumplimiento con 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 válidas las consideraciones hechas en el apartado anterior con relación al riesgo compartido.
- En ausencia de criterios, especificaciones, requerimientos de clientes o códigos de práctica profesional, se recomienda el siguiente tratamiento:
 - a) Si los límites de especificación no son sobrepasados por el resultado, incluyendo al intervalo correspondiente según su incertidumbre expandida (con 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).

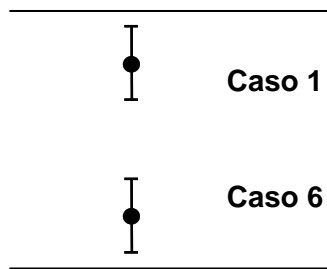
- c) Cuando un límite de especificación inferior no es alcanzado por el resultado y su intervalo de incertidumbre, se puede declarar el no cumplimiento. (Caso 10 del esquema mostrado abajo)
- d) Si el valor medido cae suficientemente cerca del límite de especificación de forma tal que su intervalo de 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 %).

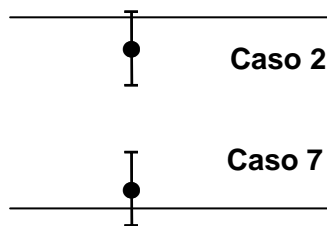
- e) Si el resultado del análisis coincide exactamente con el límite de especificación, no es posible hacer una declaración de cumplimiento o no cumplimiento para ese nivel de confianza. Se debe informar el resultado de la medición y su incertidumbre expandida junto con una afirmación que indique que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

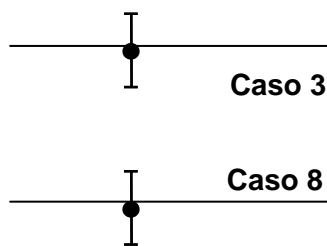
- Si el límite de especificación está definido como $< o >$ y el resultado del análisis coincide exactamente con el límite de especificación, se declara el no cumplimiento.
- Si el límite de especificación está definido como $\leq o \geq$ y el resultado del análisis coincide exactamente con el límite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



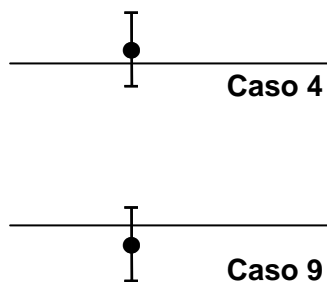
Casos 1 y 6: el resultado cumple con la especificación.



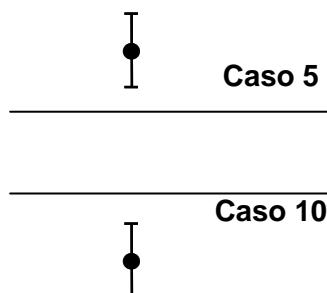
Casos 2 y 7: no es posible establecer si cumple o no. Sin embargo, si es aceptable un nivel de confianza menor que el 95% se puede decir que el resultado cumple con la especificación.



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 ó \geq se puede decir que el resultado cumple con la especificación. Si el límite está definido como $<$ ó $>$ 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.