

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.gob.ar/interlaboratorios
interlab@inti.gob.ar



ENSAYO INTERLABORATORIO

“AGUAS 2008”

Informe de resultados

Índice

<u>Lista de participantes</u>	3
<u>1. Introducción</u>	5
<u>2. Muestras enviadas</u>	6
<u>3. Resultados enviados por los participantes</u>	7
<u>4. Evaluación del desempeño de los laboratorios</u>	15
<u>5. Tratamiento estadístico de los resultados</u>	16
<u>6. Comparación de los resultados obtenidos según el método utilizado</u>	25
<u>7. Comentarios</u>	25
<u>8. Referencias bibliográficas</u>	28
<u>Anexo I - Gráficos</u>	29
<u>Anexo II - Diagrama del proceso</u>	40
<u>Anexo III - Definiciones</u>	41

Lista de participantes

AGUAS DE CORRIENTES S.A.
Gobernador Pampín 115
(W3402ELC) Corrientes, Corrientes

**AGUAS Y SANEAMIENTOS
ARGENTINOS S. A.**
Laboratorio Central
Av. Figueroa Alcorta 6081
(C1426CBK) Ciudad Autónoma de Buenos Aires

ARCOR
Central térmica M. Seveso
Av. Fulvio Pagani 487
(X2434DNE) Arroyito, Córdoba

BIOMED NOA S.R.L.
Monteagudo 368
(T40001CH) San Miguel de Tucumán, Tucumán

CENTRALES DE LA COSTA ATLÁNTICA
Laboratorio NECO
Central Eléctrica Necochea
(7630) Puerto Quequén, Buenos Aires

**CENTRO DE INVESTIGACIONES
TOXICOLÓGICAS S. A.**
Juan B. Alberdi 2986
(C1406GSS) Ciudad Autónoma de Buenos Aires

CEQUIMAP
Haya de la Torre y Medina Allende
Ciudad Universitaria
(5000) Ciudad de Córdoba, Córdoba

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

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

EPSILON S.R.L.
Ruta 3, km 1838
(9005) Comodoro Rivadavia, Chubut

**ESTACION EXPERIMENTAL
AGROINDUSTRIAL OBISPO COLOMBRES**
William Cross 3150
(T4101XAC) Las Talitas, Tucumán

**FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
UNIVERSIDAD NACIONAL DE SALTA**
Buenos Aires 177
(A4402FDC) Ciudad de Salta, Salta

FUNDACIÓN VINTEC
Laboratorio de Química Fina Aplicada
Ruta Nacional 168
(3000) Paraje El Pozo, Santa Fe

GRUPO INDUSER S.R.L.
Caseros 1613
(B1832JQW) Lomas de Zamora, Buenos Aires

INA – LECA
Autopista Ezeiza - Cañuelas, Acceso J. Newbery,
km. 1,620
(1804) Ezeiza, Buenos Aires

INDUSLAB S.R.L.
Roque Sáenz Peña 4
(R8307EJN) Catriel, Río Negro

**INSTITUTO DE ECOLOGÍA
UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS**
Calle 27 de Cota Cota
Campus Universitario
(10077) La Paz , Bolivia

INSTITUTO DE HIDROLOGÍA DE LLANURAS
República de Italia 780
(7300) Azul, Buenos Aires

INSTITUTO DE INNOVACIÓN EN BIOTECNOLOGÍA E INDUSTRIA
Oloff Palme esq. Núñez de Cáceres
San Gerónimo
(329-2) Santo Domingo, República Dominicana

INTI-Concepción del Uruguay
Laboratorio de Espectrofotometría
Ruta Nacional 14, km 124
(3260) Concepción del Uruguay, Entre Ríos

INTI-Frutas y Hortalizas
Envases y embalajes
Aráoz 1511 y Acceso Sur
(5507) Luján de Cuyo, Mendoza

INTI-Química
Laboratorio Tecnología de Aguas
Av. Gral. Paz 5445
(B1650KNA) San Martín, Buenos Aires

I.S.E.T.A.
Laboratorio de Análisis
Hipólito Yrigoyen 931
(B6500DJQ) 9 de Julio, Buenos Aires

LABORATORIO EMISIÓN Y CONTROL
Maipú 4169
(B1702AAK) Ciudadela, Buenos Aires

LABORATORIO SOLMAX
Av. Diagonal Eva Perón 670
(H3503IUN) Barranqueras, Chaco

LAZOS LABORATORIO
Laboratorio Fisicoquímico
San Juan 550
(X5800DEL) Río Cuarto, Córdoba

OBRAS SANITARIAS MAR DEL PLATA-BATAN S.E.
Brandsen 6650
(B7604DEH) Mar del Plata, Buenos Aires

SECEGRIN-CERIDE
Güemes 3450
(S3000GLN) Ciudad de Santa Fe, Santa Fe

TECNOAGRO S.R.L.
Inagro
Girardot 1331
(C1427AKC) Ciudad Autónoma de Buenos Aires

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PATAGONIA
Ecología Acuática
Sarmiento 849
(U9200EYM) Esquel, Chubut

1. INTRODUCCIÓN

El objetivo fundamental de este estudio es el de ofrecer a los laboratorios interesados la posibilidad de controlar los resultados de ensayos obtenidos mediante la utilización de métodos analíticos rutinarios y de tener una evidencia objetiva de su desempeño técnico.

Esta actividad permite, si se realiza en forma continua, identificar las posibles causas de error en los métodos y por lo tanto perfeccionar los procedimientos de ensayo a fin de disminuir dichos errores, así como también evaluar los desvíos, desarrollar nuevos métodos y realizar la comparación de los mismos.

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

En el presente ensayo (ronda N° 8) hay un ingreso de nuevos participantes, les damos la bienvenida y esperamos que nos acompañen en los próximos ejercicios.

Para los laboratorios que han realizado varias rondas de la intercomparación agradecemos que nos ayuden a la continuidad de la actividad.

Para los laboratorios ausentes en esta oportunidad, esperamos que sólo sea un evento transitorio.

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-Servicio Argentino de Interlaboratorios y el aporte de conocimientos y experiencias de los profesionales que constituyen el grupo de trabajo del Programa para la Calidad de las Mediciones Químicas y que formaron parte de la organización de los ensayos interlaboratorios previos.

2. MUESTRAS ENVIADAS

2.1 Preparación de las muestras

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

Las soluciones se prepararon utilizando agua desmineralizada por ósmosis inversa con tratamiento final de pulido, de conductividad 1,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

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

Cloruro de potasio p. a. marca Merck, art. 1.04936.1000, lote K34333 136 526.

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

Nitrato de sodio p. a. marca Merck, art. 1.06537.0500, lote A670737 623.

Sulfato de sodio anhidro p. a. marca Merck, art. 1.06649.1000, lote A663249 549.

Se agregó la cantidad de agua necesaria por pesada.

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

Carbonato de calcio p. a. marca Anedra, art. 6451, lote 5254.

Cloruro de magnesio hexahidrato p.a. marca Merck, art. 1.05833.0250, lote A451933 632.

Cloruro de potasio p. a. marca Merck, art. 1.04936.1000, lote K34333 136 526.

En el caso del hierro y el cinc se tomó, utilizando material volumétrico calibrado, un volumen adecuado de la solución preparada de hierro en ácido nítrico 0,5 mol/l, marca Merck, art. 1.19781.0500, lote HC 624851, conc. (999 ± 2) mg/l y de nitrato de cinc en ácido nítrico 0,5 mol/l, marca Merck, art. 1.19806.0500, lote HC 744445, conc. (999 ± 2) mg/l. La alícuota utilizada también fue pesada en balanza analítica.

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

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

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

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

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

2.2 Valores de referencia

Solución Aniones

Cloruro (mg/l)	48,70 ± 0,28
Fluoruro (mg/l)	0,86 ± 0,01
Nitrato (mg/l)	40,62 ± 0,47
Sulfato (mg/l)	46,35 ± 0,85

Solución Cationes

Calcio (mg/l)	36,72 ± 0,78
Cinc (mg/l)	0,198 ± 0,011
Hierro (mg/l)	0,241 ± 0,008
Magnesio (mg/l)	17,93 ± 0,51
Potasio (mg/l)	14,28 ± 0,17

Los valores de referencia fueron establecidos por los laboratorios metrológicos del INTI, cuya experticia y sistema de gestión de la calidad fueron evaluados por pares y aceptados por el SIM (Sistema Interamericano de Metrología) en 2008.

La incertidumbre en el valor de cada concentración fue calculada teniendo en cuenta todos los pasos involucrados en la preparación y medición de las soluciones, siguiendo las recomendaciones indicadas en la guía EURACHEM/CITAC (Ref. 8.6).

3. RESULTADOS ENVIADOS POR LOS PARTICIPANTES

3.1. Métodos de análisis

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

3.1.1. Análisis de aniones

3.1.1.1. Determinación de cloruro

- 1) Argentometría (indicador cromato de potasio). Laboratorios: 1, 3, 4, 6, 7, 8, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 22, 23, 25, 26 y 28.
- 2) Volumetría con nitrato mercúrico. Laboratorios: 9.

- 3) Cromatografía iónica (detector conductimétrico). Laboratorios: 19 y 30.
- 4) Electrodo selectivo cloruro. Laboratorios: 2 y 5.
- 5) Titulación potenciométrica: 27.
- 6) Colorimetría (ferricianuro): Laboratorio: 24.

3.1.1.2. Determinación de nitrato

- 7) Espectrofotometría directa (UV, 220 nm): Laboratorios: 2, 3, 4, 6, 10, 11, 15, 16, 18, 20, 25, 26 y 28.
- 8) Espectrofotometría (reducción con cadmio) Laboratorios: 7, 9, 13 y 24.
- 9) Espectrofotometría (brucina). Laboratorios: 14 y 23.
- 10) Espectrofotometría (otras): Laboratorios: 5, 12 y 17.
- 11) Cromatografía iónica (detector conductimétrico). Laboratorios: 19 y 30.

3.1.1.3. Determinación de sulfato

- 12) Turbidimetría (con espectrofotómetro). Laboratorios: 2, 3, 4, 6, 8, 10, 11, 12, 14, 22, 23, 24, 25, 27 y 28.
- 13) Turbidimetría (con equipo Hach). Laboratorios: 1, 7, 9 y 26.
- 14) Turbidimetría. Laboratorios: 5, 13, 15, 16 y 20.
- 15) Cromatografía iónica (detector conductimétrico). Laboratorios: 19 y 30.
- 16) Otros: Laboratorio: 17 y 18.

3.1.1.4. Determinación de fluoruro

- 17) Espectrofotometría (decoloración laca de circonio). Laboratorios: 14, 26 y 27.
- 18) Electrodo selectivo fluoruro. Laboratorios: 2, 8 y 11.
- 19) Cromatografía iónica. Laboratorio: 19.
- 20) Espectrofotometría (eriocromocianina). Laboratorios: 10, 12 y 28.

21) Espectrofotometría con SPADNS. Laboratorios: 7, 9, 13, 16, 18, 20, 23, 25 y 30.

22) Otros. Laboratorios: 5 y 17.

3.1.2. Análisis de cationes

3.1.2.1 Determinación de calcio

23) Volumetría (EDTA). Laboratorios: 6, 7, 9, 10, 11, 13, 14, 15, 20, 23, 26 y 30.

24) Espectrometría de absorción atómica. Laboratorios: 2, 3, 4, 5, 8, 12, 16, 17, 18, 21, 25, 27, 28 y 29.

25) Espectrometría de emisión (plasma). Laboratorio: 19.

3.1.2.2. Determinación de magnesio

26) Volumetría (EDTA). Laboratorios: 7, 9, 10, 11, 13, 14, 15, 20, 23, 26 y 30.

27) Espectrometría de absorción atómica. Laboratorios: 2, 3, 4, 5, 8, 12, 16, 17, 18, 21, 25, 27, 28 y 29.

28) Espectrometría de emisión (plasma). Laboratorio: 19.

3.1.2.3. Determinación de potasio

29) Espectrometría de emisión (llama). Laboratorios: 6, 7, 8, 10, 11, 12, 17, 20, 25, 26 y 27.

30) Espectrometría de absorción atómica. Laboratorios: 2, 4, 5, 16, 18, 21, 28 y 29.

31) Cromatografía iónica. Laboratorio: 19.

32) Otros. Laboratorios: 13.

3.1.2.4. Determinación de hierro

33) Espectrofotometría (o-fenantrolina). Laboratorios: 10, 13 y 26.

34) Espectrofotometría (tiocianato). Laboratorios: 7, 14 y 30.

35) Espectrometría de absorción atómica (llama): Laboratorios: 2, 3, 4, 5, 6, 8, 11, 12, 17, 18, 20, 21, 23, 25, 27, 28 y 29.

36) Espectrometría de emisión (plasma). Laboratorio: 19.

37) Otros: Laboratorio: 9

3.1.2.5. Determinación de cinc

38) Espectrometría de absorción atómica (llama). Laboratorios: 3, 4, 5, 6, 8, 11, 12, 16, 17, 18, 20, 21, 25, 26, 27, 28 y 29.

39) Espectrometría de emisión (plasma). Laboratorio: 19.

40) Espectrofotometría (zincón y otros). Laboratorio: 13.

El listado de los métodos no pretende cubrir todos los ensayos informados pero es lo suficientemente detallado para mostrar las capacidades instaladas de los participantes y su grado de equipamiento. También indica los métodos que han mostrado ser eficientes y logrado la preferencia de los analistas.

3.2 Datos enviados

Los datos enviados por los participantes pueden verse en las [tablas 1 y 2](#).

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

En los gráficos 1 a 9 ([ANEXO I](#)) se pueden observar las desviaciones de todos los resultados respecto del valor de referencia para cada analito.

Se indica además, en el gráfico, el valor medio interlaboratorio obtenido aplicando el procedimiento estadístico cuya descripción se indica en el punto 5 de este informe.

TABLA 1
Datos enviados por los participantes – Aniones

Lab. N°	Muestra N°	Cloruro (mg/l)			Fluoruro (mg/l)			Nitrato (mg/l)			Sulfato (mg/l)		
		Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor 1	Valor 2	Valor 3
1	A03	49,6	53,1	49,6	-	-	-	-	-	-	54	52	53
2	A10	46,7	47,3	46,7	0,664	0,662	0,656	39,54	45,26	45,50	53,30	52,50	51,10
3	A12	61,41	61,41	57,80	-	-	-	33,68	33,58	33,72	80,48	82,09	81,88
4	A26	46,40	45,20	45,20	-	-	-	38,48	38,50	37,35	51,54	51,89	51,75
5	A36	49	49	50	0,7	0,8	0,9	41	41	41	38	42	37
6	A14	47,6	48,1	48,6	-	-	-	41,6	41,2	40,3	47	48	43
7	A32	50	50	50	0,86	0,77	0,82	41	42	39,7	44	44	42
8	A23	53,2	53,2	49,6	0,8	0,8	0,8	-	-	-	48,5	49,5	47,0
9	A29	48,8	48,8	48,8	0,94	0,94	0,96	48,84	48	48	40	40	40
10	A30	46±5	51±5	49±5	0,64±0,05	0,78±0,05	0,72±0,05	41±5	41±5	41±5	47±5	50±5	51±5
11	A17	48,2	48,7	48,7	0,94	0,91	0,93	41,4	41,7	41,4	39,9	40,7	41,0
12	A31	48	50	48	1,1	1,1	1,1	39,9	40,0	39,4	38	39	42
13	A07	49,02	50,02	50,02	0,85	0,90	0,85	52,80	49,72	50,16	38,00	40,00	38,00
14	A02	42,7	42,7	42,7	1	1	1	32	35,9	35,9	47,1	53,6	47,1
15	A16	50,6	51,6	51,0	-	-	-	39,0	40,0	38,0	40,2	40,7	39,9
16	A28	52	52	52	0,98	0,96	0,95	42,0	42,4	41,9	46	45	44
17	A01	56	55	56	0,99	0,98	1,03	38	39	37	38	37	37
18	A34	46,8	46,8	50,2	1,94	2,14	2,00	39,2	38,8	39,2	50,5	51,1	48,8
19	A06	47,6	47,2	47,4	0,8	0,8	0,8	39,9	39,4	39,5	45,6	45,9	47,3
20	A25	50,0	50,5	50,0	0,61	0,59	0,60	41,7	40,9	40,7	22	22	23

TABLA 1 (Continuación)
Datos enviados por los participantes – Aniones

Lab. N°	Muestra N°	Cloruro (mg/l)			Fluoruro (mg/l)			Nitrate (mg/l)			Sulfate (mg/l)		
		Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor 1	Valor 2	Valor 3
21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22	A15	49	49	50	-	-	-	-	-	-	35	35	40
23	A05	44,96	45,30	45,65	0,84	0,83	0,85	59,0	58,4	60,8	14,6	13,4	14,4
24	A20	50,2	50,6	50,7	-	-	-	7	7,4	7,6	28	30	30
25	A21	46,3	46,5	46,7	0,94	0,95	0,96	42,1	42,6	42,3	47,4	47,3	47,4
26	A27	44	46	48	0,90	0,92	0,95	39,39	40,06	39,79	50,20	50,44	50,95
27	A22	44,3	42,3	40,3	0,92	0,94	0,91	-	-	-	47,1	46,8	46,6
28	A19	50,1	50,2	49,7	0,79	0,75	0,77	39,0	38,6	38,2	41	42	41
29	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
30	A11	47,5	47,5	47,0	0,9	0,9	0,9	40,0	39,5	39,0	45,0	44,5	44,0

TABLA 2
Datos enviados por los participantes - Cationes

Lab. N°	Muestra N°	Calcio (mg/l)			Cinc (mg/l)			Hierro (mg/l)			Magnesio (mg/l)			Potasio (mg/l)		
		Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor 1	Valor 2	Valor 3
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	C17	39,40	39,30	39,60	-	-	-	0,5	0,5	0,5	15,5	15,0	15,1	12,3	12,3	13,5
3	C25	32,4	30,2	32,0	0,28	0,29	0,29	0,26	0,28	0,27	19,6	19,4	19,8	-	-	-
4	C36	36,33	36,12	36,55	0,21	0,21	0,21	0,20	0,20	0,20	18,03	18,04	18,04	14,62	14,52	14,52
5	C06	36	38	34	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	16	16	15	15	14	14
6	C23	39,1	38,9	38,9	0,197	0,201	0,199	0,234	0,234	0,233	-	-	-	14	14	14
7	C19	35	34	34	-	-	-	0,20	0,20	0,20	18	18	18	15	15	14
8	C30	37,2	37,6	37,5	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	17,9	17,4	17,1	13,5	13,8	13,4
9	C02	38,4	40	40	-	-	-	0,29	0,29	0,3	20,47	20,47	20,47	-	-	-
9	"	28,8	28,8	27,8							16,79	17,3	17,4			
10	C18	37±2	35±2	34±2	-	-	-	0,25±0,05	0,23±0,05	0,24±0,05	18±2	20±2	19±2	23±2	22±2	23±2
11	C20	35,4	35,8	35,4	0,20	0,21	0,20	0,26	0,26	0,25	17,9	17,6	17,9	15,7	17,9	16,2
12	C33	35,5	36,1	35,9	0,21	0,21	0,21	0,23	0,24	0,22	18,36	15,76	17,86	13,2	15,6	14,8
13	C35	33,67	35,27	35,27	0,20	0,20	0,20	0,28	0,29	0,28	35,02	35,02	34,02	12,12	11,50	11,80
14	C22	14,1	14,1	13,5	-	-	-	0,20	0,13	0,13	11	11	11,3	-	-	-
15	C14	31,5	31,0	32,0	-	-	-	-	-	-	18,8	18,9	18,8	-	-	-
16	C31	40,2	39,1	39,0	0,19	0,20	0,18	-	-	-	18,9	18,5	18,7	13,4	12,7	12,8
17	C28	64	65	66	0,20	0,20	0,20	0,23	0,24	0,23	18	19	18	14	14	14
18	C26	34,4	35,8	34,6	0,20	0,20	0,21	0,2	0,1	0,2	17,25	19,75	19,00	14,5	11,5	15,0
19	C03	37,8	37,5	37,9	0,21	0,21	0,21	0,22	0,23	0,23	19,4	19,4	19,4	13,9	14,3	14,1
20	C11	36,5	37,1	36,5	0,313	0,313	0,318	0,237	0,250	0,251	17,8	17,5	17,8	13,6	13,8	13,6

TABLA 2 (Continuación)
Datos enviados por los participantes - Cationes

Lab. N°	Muestra N°	Calcio (mg/l)			Cinc (mg/l)			Hierro (mg/l)			Magnesio (mg/l)			Potasio (mg/l)		
		Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor 1	Valor 2	Valor 3
21	C01	36,1	35,9	36,2	0,19	0,20	0,20	0,23	0,23	0,23	19,4	19,6	19,5	13,7	13,7	13,8
22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
23	C21	36,56	36,72	36,96	-	-	-	0,27	0,25	0,27	17,79	17,65	17,45	-	-	-
24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25	C16	38,9	38,7	39,1	0,22	0,24	0,24	0,18	0,19	0,20	18,2	18,1	18,2	13,8	13,7	13,9
26	C05	37	42	38	0,21	0,22	0,20	0,32	0,33	0,34	20	20	21	13,6	13,4	13,0
27	C29	36,1	36,9	36,6	0,208	0,208	0,209	0,221	0,228	0,221	17,6	17,8	17,8	14,7	14,7	14,5
28	C38	36,3	35,5	35,3	0,18	0,19	0,17	0,28	0,27	0,25	18,5	17,6	18,4	14,5	14,3	14,4
29	C07	39,20	40,36	41,40	0,21	0,23	0,22	0,29	0,28	0,27	17,50	18,00	18,33	15,75	14,50	15,30
30	C10	37,8	38,1	38,2	-	-	-	0,26	0,25	0,23	15,0	15,7	15,8	-	-	-

4. EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DE LOS LABORATORIOS

La evaluación del desempeño de los laboratorios participantes se realizó de acuerdo con los procedimientos aceptados internacionalmente y que se citan en las Referencias bibliográficas (ver punto 8 del presente informe).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Analitos	Cl	NO ₃	SO ₄	F	Ca	Mg	Fe	Zn	K
S _L % Aguas 96	4,5	7,6	11,4	--	7,9	9,3	24,1	--	--
S _L % Aguas 98	3,4	8,1	15,2	--	3,4	4,2	13,1	18,8	--
S _L % Aguas 00	6,3	8,0	6,1	15,6	5,1	5,8	9,8	21,5	--
S _L % Aguas 02	5,3	6,6	11,5	10,1	8,5	7,2	11,9	10,0	8,9
S _L % Aguas 04	6,1	8,6	9,0	5,9	4,6	3,7	6,7	21,0	11,0
S _L % Aguas 06	3,0	8,9	8,4	8,4	10,0	13,0	9,3	8,3	12,0
S _L % Aguas 08	5,7	3,2	11,3	11,8	6,4	7,7	12,2	5,6	5,8

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

De acuerdo con la definición dada en el Anexo III, es posible clasificar los resultados de cada uno de los laboratorios de la siguiente forma:

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

5. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS

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

En la etapa siguiente se procedió al análisis estadístico. Para ello se tuvieron en cuenta los laboratorios que enviaron un número de replicados igual a tres (Ref. 8.1).

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

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

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

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

Analito	N ^a total de datos	Valor de referencia (mg/l)	Valor medio interlab. (mg/l)	S _L Aguas 08 Dev. estándar interlab. (mg/l)	S _{LR%} Aguas 08 Dev. estándar interlab. relativa %
Cloruro	28	48,70	48,56	2,76	5,68
Nitrato	24	40,62	40,14	1,30	3,24
Sulfato	28	46,35	44,70	5,05	11,30
Fluoruro	21	0,86	0,90	0,11	12,22
Calcio	27	36,72	36,65	2,36	6,44
Magnesio	26	17,93	18,10	1,40	7,73
Hierro	25	0,241	0,241	0,029	12,03
Cinc	19	0,198	0,205	0,011	5,36
Potasio	21	14,28	13,85	0,80	5,78

En las [Tablas 3 y 4](#) se resumen los valores numéricos correspondientes a las desviaciones del promedio de todos los resultados enviados por cada uno de los participantes con respecto al valor medio interlaboratorio y al valor de referencia. Los resultados del análisis estadístico se muestran en las [Tablas 5 y 6](#).

TABLA 3 - Aniones
Desviación de los resultados

Lab. N°	Cloruro			Fluoruro			Nitrato			Sulfato		
	Valor medio lab.	%desv. V. medio	%desv. V. ref.	Valor medio lab.	%desv. V. medio	%desv. V. ref.	Valor medio lab.	%desv. V. medio	%desv. V. ref.	Valor medio lab.	%desv. V. medio	%desv. V. ref.
1	50,77	4,53	4,24	-	-	-	-	-	-	53,00	18,57	14,35
2	46,90	-3,43	-3,70	0,661	-26,44	-23,18	43,43	8,21	6,93	52,30	17,00	12,84
3	60,21	23,97	23,63	-	-	-	33,66	-16,14	-17,13	81,48	82,29	75,80
4	45,60	-6,11	-6,37	-	-	-	38,11	-5,05	-6,18	51,73	15,72	11,60
5	49,33	1,58	1,30	0,800	-10,93	-6,98	41,00	2,15	0,94	39,00	-12,75	-15,86
6	48,10	-0,96	-1,23	-	-	-	41,03	2,23	1,02	46,00	2,91	-0,76
7	50,00	2,95	2,67	0,817	-9,07	-5,04	40,90	1,90	0,69	43,33	-3,06	-6,51
8	52,00	7,07	6,78	0,800	-10,93	-6,98	-	-	-	48,33	8,13	4,28
9	48,80	0,48	0,21	0,947	5,40	10,08	48,28	20,28	18,86	40,00	-10,52	-13,70
10	48,67	0,21	-0,07	0,713	-20,58	-17,05	41,00	2,15	0,94	49,33	10,36	6,44
11	48,53	-0,07	-0,34	0,927	3,17	7,75	41,50	3,39	2,17	40,53	-9,32	-12,55
12	48,67	0,21	-0,07	1,100	22,47	27,91	39,77	-0,93	-2,10	39,67	-11,26	-14,42
13	49,69	2,31	2,03	0,867	-3,51	0,78	50,89	26,79	25,29	38,67	-13,50	-16,58
14	42,70	-12,08	-12,32	1,000	11,34	16,28	34,60	-13,80	-14,82	49,27	10,21	6,29
15	51,07	5,15	4,86	-	-	-	39,00	-2,84	-3,99	40,27	-9,92	-13,12
16	52,00	7,07	6,78	0,963	7,26	12,02	42,10	4,89	3,64	45,00	0,67	-2,91
17	55,67	14,62	14,31	1,000	11,34	16,28	38,00	-5,33	-6,45	37,33	-16,48	-19,45
18	47,93	-1,30	-1,57	2,027	125,64	135,66	39,07	-2,67	-3,82	50,13	12,15	8,16
19	47,40	-2,40	-2,67	0,800	-10,93	-6,98	39,60	-1,34	-2,51	46,27	3,50	-0,18
20	50,17	3,30	3,01	0,600	-33,20	-30,23	41,10	2,40	1,18	22,33	-50,04	-51,82

TABLA 3 - Aniones (Continuación)
Desviación de los resultados

Lab. N°	Cloruro			Fluoruro			Nitrato			Sulfato		
	Valor medio lab.	%desv. V. medio	%desv. V. ref.	Valor medio lab.	%desv. V. medio	%desv. V. ref.	Valor medio lab.	%desv. V. medio	%desv. V. ref.	Valor medio lab.	%desv. V. medio	%desv. V. ref.
21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22	49,33	1,58	1,30	-	-	-	-	-	-	36,67	-17,97	-20,89
23	45,30	-6,72	-6,97	0,840	-6,48	-2,33	59,40	47,99	46,23	14,13	-68,38	-69,51
24	50,50	3,98	3,70	-	-	-	7,33	-81,73	-81,95	29,33	-34,38	-36,71
25	46,50	-4,25	-4,52	0,950	5,77	10,47	42,33	5,47	4,22	47,37	5,96	2,19
26	46,00	-5,28	-5,54	0,923	2,80	7,36	39,75	-0,98	-2,15	50,53	13,04	9,02
27	42,30	-12,90	-13,14	0,923	2,80	7,36	-	-	-	46,83	4,77	1,04
28	50,00	2,95	2,67	0,770	-14,27	-10,47	38,60	-3,83	-4,97	41,33	-7,53	-10,82
29	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
30	47,33	-2,54	-2,81	0,900	0,20	4,65	39,50	-1,59	-2,76	44,50	-0,45	-3,99

Los datos provienen de hojas de cálculo y pueden diferir ligeramente por las aproximaciones realizadas respecto del cálculo manual

TABLA 4 - Cationes
Desviación de los resultados

Lab. Nº	Calcio			Cinc			Hierro			Magnesio			Potasio		
	Valor medio lab.	%desv. V. medio	%desv. V. ref.	Valor medio lab.	%desv. V. medio	%desv. V. ref.	Valor medio lab.	%desv. V. medio	%desv. V. ref.	Valor medio lab.	%desv. V. medio	%desv. V. ref.	Valor medio lab.	%desv. V. medio	%desv. V. ref.
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	39,43	7,61	7,39	-	-	-	0,500	107,77	107,47	15,20	-16,04	-15,23	12,70	-8,30	-11,06
3	31,53	-13,95	-14,12	0,287	40,09	44,78	0,270	12,20	12,03	19,60	8,26	9,31	-	-	-
4	36,33	-0,85	-1,05	0,210	2,63	6,06	0,200	-16,89	-17,01	18,04	-0,37	0,59	14,55	5,08	1,91
5	36,00	-1,76	-1,96	0,200	-2,26	1,01	0,200	-16,89	-17,01	15,67	-13,46	-12,62	14,33	3,49	0,37
6	38,97	6,33	6,12	0,199	-2,75	0,51	0,234	-2,90	-3,04	-	-	-	14,00	1,09	-1,96
7	34,33	-6,31	-6,50	-	-	-	0,200	-16,89	-17,01	18,00	-0,57	0,39	14,67	5,90	2,71
8	37,43	2,15	1,94	0,300	46,61	51,52	0,400	66,22	65,98	17,47	-3,52	-2,58	13,57	-2,04	-5,00
9	39,47	7,70	7,48	-	-	-	0,293	21,89	21,72	20,47	13,07	14,17	-	-	-
10	35,33	-3,58	-3,78	-	-	-	0,240	-0,27	-0,41	19,00	4,95	5,97	22,67	63,66	58,73
11	35,53	-3,04	-3,23	0,203	-0,63	2,69	0,257	6,66	6,50	17,80	-1,68	-0,73	16,60	19,86	16,25
12	35,83	-2,22	-2,41	0,210	2,63	6,06	0,230	-4,43	-4,56	17,33	-4,29	-3,36	14,53	4,94	1,77
13	34,74	-5,21	-5,40	0,200	-2,26	1,01	0,283	17,74	17,57	34,69	91,60	93,46	11,81	-14,75	-17,32
14	13,90	-62,07	-62,15	-	-	-	0,153	-36,28	-36,38	11,10	-38,69	-38,09	-	-	-
15	31,50	-14,04	-14,22	-	-	-	-	-	-	18,83	4,03	5,04	-	-	-
16	39,43	7,61	7,39	0,190	-7,15	-4,04	-	-	-	18,70	3,29	4,29	12,97	-6,38	-9,20
17	65,00	77,37	77,02	0,200	-2,26	1,01	0,233	-3,04	-3,18	18,33	1,27	2,25	14,00	1,09	-1,96
18	34,93	-4,67	-4,87	0,203	-0,63	2,69	0,167	-30,74	-30,84	18,67	3,11	4,11	13,67	-1,32	-4,30
19	37,73	2,97	2,76	0,210	2,63	6,06	0,227	-5,81	-5,95	19,40	7,16	8,20	14,10	1,81	-1,26
20	36,70	0,15	-0,05	0,315	53,78	58,92	0,246	2,22	2,07	17,70	-2,23	-1,28	13,67	-1,32	-4,30

TABLA 4 – Cationes (Continuación)
Desviación de los resultados

Lab. Nº	Calcio			Cinc			Hierro			Magnesio			Potasio		
	Valor medio lab.	%desv. V. medio	%desv. V. Ref.	Valor medio lab.	%desv. V. medio	%desv. V. Ref.	Valor medio lab.	%desv. V. medio	%desv. V. Ref.	Valor medio lab.	%desv. V. medio	%desv. V. Ref.	Valor medio lab.	%desv. V. medio	%desv. V. Ref.
21	36,07	-1,58	-1,78	0,197	-3,89	-0,67	0,230	-4,43	-4,56	19,50	7,71	8,76	13,73	-0,84	-3,83
22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
23	36,75	0,28	0,07	-	-	-	0,263	9,43	9,27	17,63	-2,62	-1,67	-	-	-
24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25	38,90	6,15	5,94	0,233	14,03	17,85	0,190	-21,05	-21,16	18,17	0,35	1,32	13,80	-0,36	-3,36
26	39,00	6,42	6,21	0,210	2,63	6,06	0,330	37,13	36,93	20,33	12,32	13,40	13,33	-3,73	-6,63
27	36,53	-0,31	-0,51	0,208	1,81	5,22	0,223	-7,20	-7,33	17,73	-2,05	-1,10	14,63	5,66	2,47
28	35,70	-2,58	-2,78	0,180	-12,03	-9,09	0,267	10,81	10,65	18,17	0,35	1,32	14,40	3,97	0,84
29	40,32	10,03	9,80	0,220	7,51	11,11	0,280	16,35	16,18	17,94	-0,89	0,07	15,18	9,63	6,33
30	38,03	3,79	3,58	-	-	-	0,247	2,50	2,35	15,50	-14,38	-13,55	-	-	-

Los datos provienen de hojas de cálculo y pueden diferir ligeramente por las aproximaciones realizadas respecto del cálculo manual

TABLA 5 - Aniones
Resultados luego del tratamiento estadístico

Lab. N°	Cloruro (mg/l)				Fluoruro (mg/l)				Nitrato (mg/l)				Sulfato (mg/l)			
	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R
1	49,6	53,1	49,6		-	-	-		-	-	-		54	52	53	
2	46,7	47,3	46,7		0,664	0,662	0,656		39,54	45,26	45,50	C	53,30	52,50	51,10	
3	61,41	61,41	57,80	G	-	-	-		33,68	33,58	33,72	G	80,48	82,09	81,88	I
4	46,40	45,20	45,20		-	-	-		38,48	38,50	37,35		51,54	51,89	51,75	
5	49	49	50		0,7	0,8	0,9	C	41	41	41		38	42	37	
6	47,6	48,1	48,6		-	-	-		41,6	41,2	40,3		47	48	43	
7	50	50	50		0,86	0,77	0,82	C	41	42	39,7		44	44	42	
8	53,2	53,2	49,6		0,8	0,8	0,8		-	-	-		48,5	49,5	47,0	
9	48,8	48,8	48,8		0,94	0,94	0,96		48,84	48	48	G	40	40	40	
10	46±5	51±5	49±5		0,64±0,05	0,78±0,05	0,72±0,05	C	41±5	41±5	41±5		47±5	50±5	51±5	
11	48,2	48,7	48,7		0,94	0,91	0,93		41,4	41,7	41,4		39,9	40,7	41,0	
12	48	50	48		1,1	1,1	1,1		39,9	40,0	39,4		38	39	42	
13	49,02	50,02	50,02		0,85	0,90	0,85		52,80	49,72	50,16	C	38,00	40,00	38,00	
14	42,7	42,7	42,7		1	1	1		32	35,9	35,9	C	47,1	53,6	47,1	C
15	50,6	51,6	51,0		-	-	-		39,0	40,0	38,0		40,2	40,7	39,9	
16	52	52	52		0,98	0,96	0,95		42,0	42,4	41,9		46	45	44	
17	56	55	56		0,99	0,98	1,03		38	39	37		38	37	37	
18	46,8	46,8	50,2		1,94	2,14	2,00	I	39,2	38,8	39,2		50,5	51,1	48,8	
19	47,6	47,2	47,4		0,8	0,8	0,8		39,9	39,4	39,5		45,6	45,9	47,3	
20	50,0	50,5	50,0		0,61	0,59	0,60	I	41,7	40,9	40,7		22	22	23	I

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

Lab. N°	Cloruro (mg/l)				Fluoruro (mg/l)				Nitrato (mg/l)				Sulfato (mg/l)			
	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R
21	-	-	-		-	-	-		-	-	-		-	-	-	
22	49	49	50		-	-	-		-	-	-		35	35	40	
23	44,96	45,30	45,65		0,84	0,83	0,85		59,0	58,4	60,8	C	14,6	13,4	14,4	I
24	50,2	50,6	50,7		-	-	-		7	7,4	7,6	C	28	30	30	I
25	46,3	46,5	46,7		0,94	0,95	0,96		42,1	42,6	42,3		47,4	47,3	47,4	
26	44	46	48		0,90	0,92	0,95		39,39	40,06	39,79		50,20	50,44	50,95	
27	44,3	42,3	40,3		0,92	0,94	0,91		-	-	-		47,1	46,8	46,6	
28	50,1	50,2	49,7		0,79	0,75	0,77		39,0	38,6	38,2		41	42	41	
29	-	-	-		-	-	-		-	-	-		-	-	-	
30	47,5	47,5	47,0		0,9	0,9	0,9		40,0	39,5	39,0		45,0	44,5	44,0	

R: resultado del tratamiento estadístico

I: datos eliminados en el examen preliminar (inconsistentes)

C: datos eliminados por aplicación de la prueba de Cochran

G: datos eliminados por aplicación de la prueba de Grubbs

R<3: laboratorio que envió menos de tres datos

TABLA 6 - Cationes
Resultados luego del tratamiento estadístico

Lab. N°	Calcio (mg/l)				Cinc (mg/l)				Hierro (mg/l)				Magnesio (mg/l)				Potasio (mg/l)			
	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R
1	-	-	-		-	-	-		-	-	-		-	-	-		-	-	-	
2	39,40	39,30	39,60		-	-	-		0,5	0,5	0,5	I	15,5	15,0	15,1		12,3	12,3	13,5	
3	32,4	30,2	32,0		0,28	0,29	0,29	I	0,26	0,28	0,27		19,6	19,4	19,8		-	-	-	
4	36,33	36,12	36,55		0,21	0,21	0,21		0,20	0,20	0,20		18,03	18,04	18,04		14,62	14,52	14,52	
5	36	38	34	C	0,2	0,2	0,2		0,2	0,2	0,2		16	16	15		15	14	14	
6	39,1	38,9	38,9		0,197	0,201	0,199		0,234	0,234	0,233		-	-	-		14	14	14	
7	35	34	34		-	-	-		0,20	0,20	0,20		18	18	18		15	15	14	
8	37,2	37,6	37,5		0,3	0,3	0,3	I	0,4	0,4	0,4	I	17,9	17,4	17,1		13,5	13,8	13,4	
9	38,4	40	40		-	-	-		0,29	0,29	0,3		20,47	20,47	20,47		-	-	-	
10	37±2	35±2	34±2	C	-	-	-		0,25±0,05	0,23±0,05	0,24±0,05		18±2	20±2	19±2	C	23±2	22±2	23±2	I
11	35,4	35,8	35,4		0,20	0,21	0,20		0,26	0,26	0,25		17,9	17,6	17,9		15,7	17,9	16,2	C
12	35,5	36,1	35,9		0,21	0,21	0,21		0,23	0,24	0,22		18,36	15,76	17,86	C	13,2	15,6	14,8	C
13	33,67	35,27	35,27		0,20	0,20	0,20		0,28	0,29	0,28		35,02	35,02	34,02	I	12,12	11,50	11,80	
14	14,1	14,1	13,5	I	-	-	-		0,20	0,13	0,13	I	11	11	11,3	G	-	-	-	
15	31,5	31,0	32,0		-	-	-		-	-	-		18,8	18,9	18,8		-	-	-	
16	40,2	39,1	39,0		0,19	0,20	0,18		-	-	-		18,9	18,5	18,7		13,4	12,7	12,8	
17	64	65	66	I	0,20	0,20	0,20		0,23	0,24	0,23		18	19	18		14	14	14	
18	34,4	35,8	34,6		0,20	0,20	0,21		0,2	0,1	0,2	I	17,25	19,75	19,00	C	14,5	11,5	15,0	C
19	37,8	37,5	37,9		0,21	0,21	0,21		0,22	0,23	0,23		19,4	19,4	19,4		13,9	14,3	14,1	
20	36,5	37,1	36,5		0,313	0,313	0,318	I	0,237	0,250	0,251		17,8	17,5	17,8		13,6	13,8	13,6	

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

Lab. N°	Calcio (mg/l)				Cinc (mg/l)				Hierro (mg/l)				Magnesio (mg/l)				Potasio (mg/l)			
	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R	Valor 1	Valor 2	Valor 3	R
21	36,1	35,9	36,2		0,19	0,20	0,20		0,23	0,23	0,23		19,4	19,6	19,5		13,7	13,7	13,8	
22	-	-	-		-	-	-		-	-	-		-	-	-		-	-	-	
23	36,56	36,72	36,96		-	-	-		0,27	0,25	0,27		17,79	17,65	17,45		-	-	-	
24	-	-	-		-	-	-		-	-	-		-	-	-		-	-	-	
25	38,9	38,7	39,1		0,22	0,24	0,24		0,18	0,19	0,20		18,2	18,1	18,2		13,8	13,7	13,9	
26	37	42	38	C	0,21	0,22	0,20		0,32	0,33	0,34	I	20	20	21		13,6	13,4	13,0	
27	36,1	36,9	36,6		0,208	0,208	0,209		0,221	0,228	0,221		17,6	17,8	17,8		14,7	14,7	14,5	
28	36,3	35,5	35,3		0,18	0,19	0,17		0,28	0,27	0,25		18,5	17,6	18,4		14,5	14,3	14,4	
29	39,20	40,36	41,40		0,21	0,23	0,22		0,29	0,28	0,27		17,50	18,00	18,33		15,75	14,50	15,30	
30	37,8	38,1	38,2		-	-	-		0,26	0,25	0,23		15,0	15,7	15,8		-	-	-	

R: resultado del tratamiento estadístico

I: datos eliminados en el examen preliminar (inconsistentes)

C: datos eliminados por aplicación de la prueba de Cochran

G: datos eliminados por aplicación de la prueba de Grubbs

R<3: laboratorio que envió menos de tres datos

6. COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS SEGÚN EL MÉTODO UTILIZADO

Como surge de la observación del listado detallado de los métodos utilizados por los participantes y estos hechos se repiten en los interlaboratorios anteriores, resulta que:

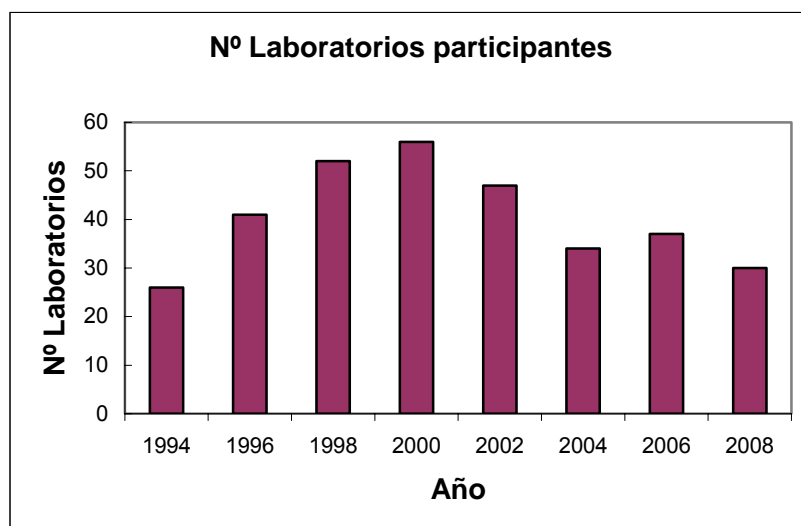
- el nitrato y el flúor presentan la mayor diversidad de métodos utilizados para su determinación
- los métodos turbidimétricos son los más utilizados para determinar sulfato
- y la absorción atómica es preferida para determinar cationes metálicos.

En los gráficos 19 a 21 (Anexo I) se pueden observar cómo varían los resultados obtenidos para un mismo analito utilizando distintas técnicas de análisis.

Se representó el valor medio obtenido con los métodos más utilizados para la determinación de cada analito y su correspondiente desviación estándar, comparándolos con el valor de referencia. Se hace notar que en cada caso se promediaron distintos números de datos, tomando los métodos que fueron utilizados como mínimo por 5 participantes y que no fueron considerados inconsistentes.

7. COMENTARIOS

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



En los últimos ejercicios se puede apreciar que la cantidad de participantes disminuye y parece estabilizarse alrededor de una treintena de laboratorios.

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

Analito	Satisfactorio	Cuestionable	No satisfactorio
Cloruro	20	4	4
Nitrato	17	1	6
Sulfato	14	8	6
Fluoruro	14	3	4
Calcio	19	4	4
Magnesio	16	3	7
Hierro	13	5	7
Cinc	15	-	4
Potasio	18	1	2

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

Año	% datos satisfactorios
1994	68
1996	83
1998	81
2000	82
2002	76
2004	82
2006	68
2008	67

Estos resultados en conjunto no son satisfactorios aunque los valores medios interlaboratorio muestren muy buena concordancia con los valores de referencia. El porcentaje de datos satisfactorios teniendo en cuenta los ensayos interlaboratorios anteriores tienden a estabilizarse alrededor del 80 %. Los resultados para los ensayos 2006 y 2008 son similares al primer ensayo interlaboratorio cuando los laboratorios no tenían experiencia en participar en los ensayos interlaboratorios, cuando los laboratorios recién comenzaban a trabajar en la gestión de los sistemas de la calidad.

En particular preocupa que los ensayos de hierro y sulfato y, en menor medida magnesio y flúor, presenten un desempeño tan poco satisfactorio. Estos ensayos, rutinarios para cualquier laboratorio que trabaje con la matriz agua, presentan un porcentaje de datos no satisfactorios y cuestionables del 50 % para el primer caso y superior al 30% para magnesio y flúor.

En este ejercicio también se observa que la homogeneidad de la expresión de los resultados informados por los participantes es bastante deficiente y todavía no es

satisfactorio el grado de cumplimiento de los participantes con los requisitos solicitados en las planillas que acompañan a las muestras (por ejemplo, descripción del método de ensayo).

También hay que insistir en la revisión de los cálculos y supervisión del informe de resultados ya que, por ejemplo, hay datos expresados en otras unidades o en otras especies químicas.

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

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

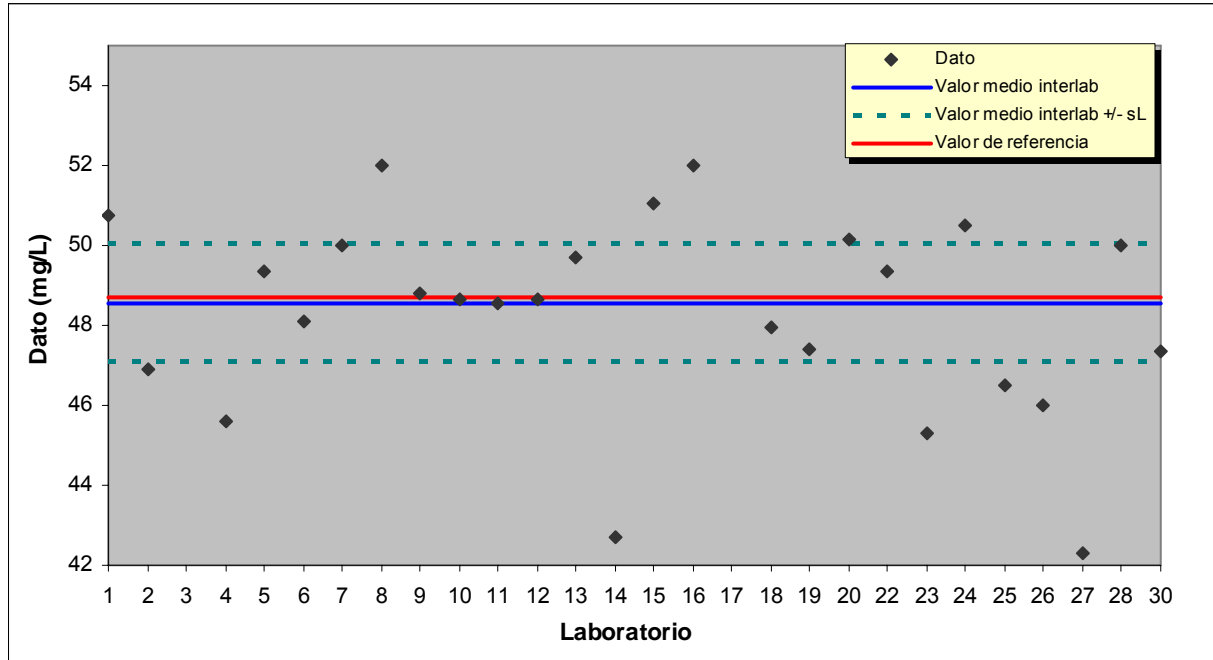
8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 8.1 ISO 5725, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results, part 1-6 (1994)
- 8.2 ISO-CASCO 322, Proficiency testing by interlaboratory comparisons.
Part 1: Development and operation of proficiency testing schemes. ISO/IEC Guide 43-1
Part 2: Selection and use of proficiency testing schemes by laboratory accreditation bodies. ISO/IEC Guide 43-2.
- 8.3 ASTM E 691-79, Standard practice for conducting an interlaboratory test program to determine the precision of test methods.
- 8.4 Protocol for the design, conduct and interpretation of method-performance studies. Pure & Appl. Chem., Vol. 67, 2, 331-343 (1995).
www.iupac.org/publications/pac/1995/pdf/6702x0331.pdf
- 8.5 The international harmonized protocol for the proficiency testing of (chemical) analytical laboratories. Pure & Appl. Chem., Vol. 65, 9, 2123-2144 (1993).
www.iupac.org/publications/pac/1993/pdf/6509x2123.pdf
- 8.6 Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. EURACHEM/CITAC Guide, Second edition (2000).
www.eurachem.org/guides/QUAM2000-1.pdf
- 8.7 Guide to the expression of uncertainty in measurement. ISO, Geneva, Switzerland (1993).

ANEXO I

GRAFICO 1

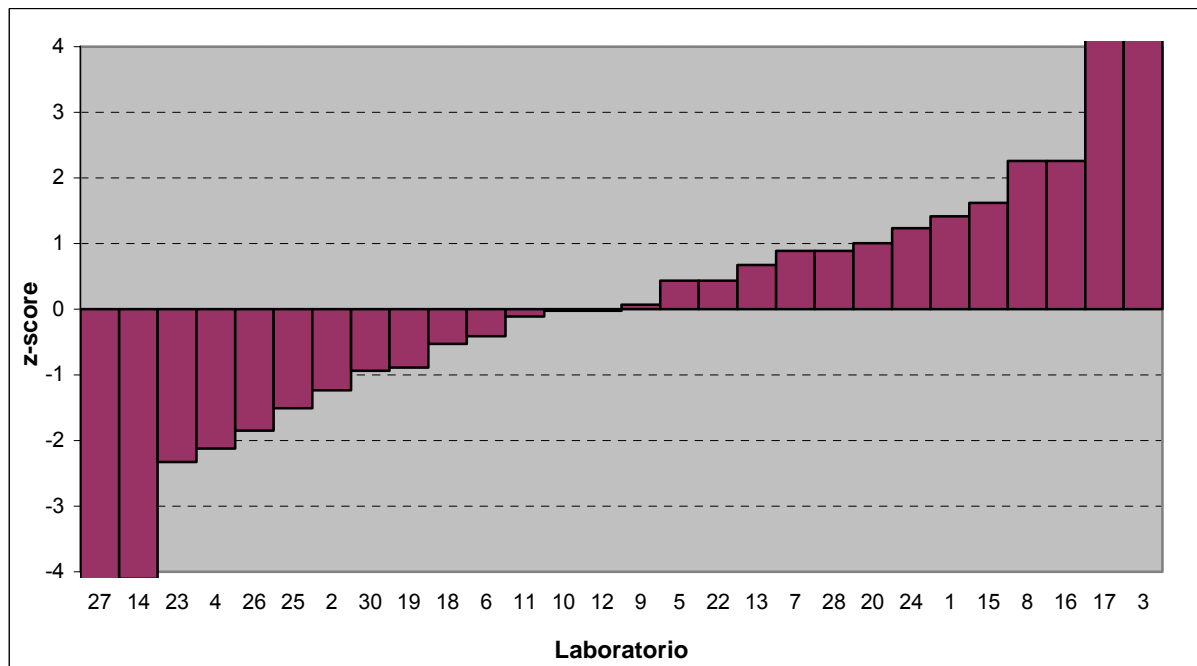
Datos enviados por los participantes – Cloruro



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 3 y 17

GRAFICO 10

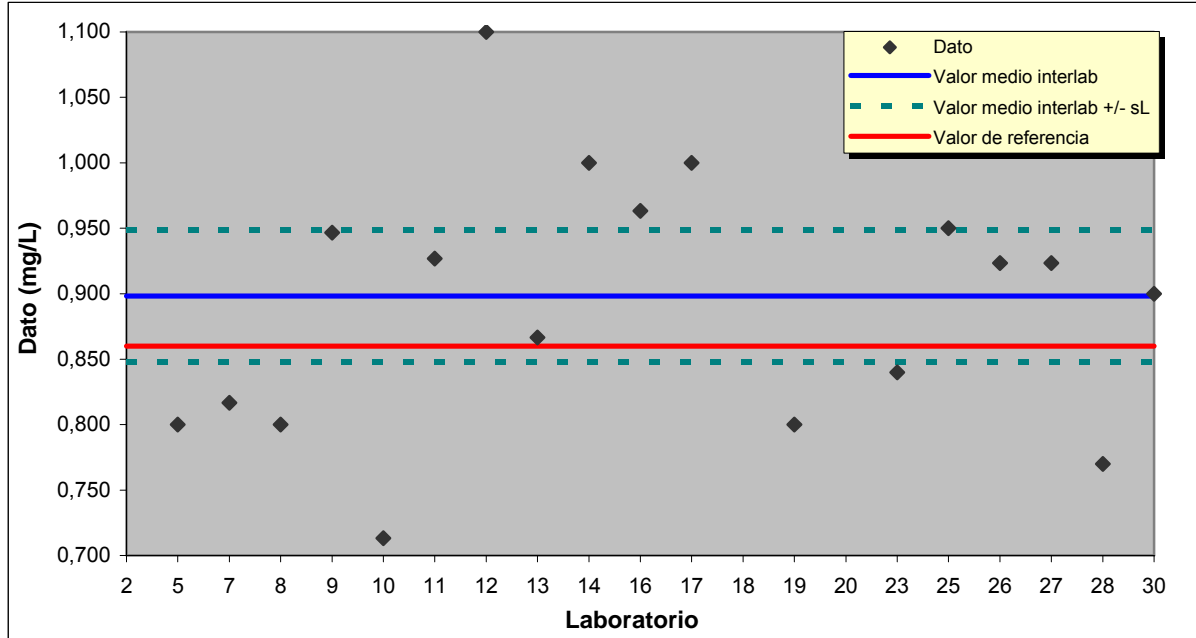
Parámetro z – Cloruro



Laboratorios cuyos valores z exceden el ámbito del gráfico: 3, 14, 17 y 27

GRAFICO 2

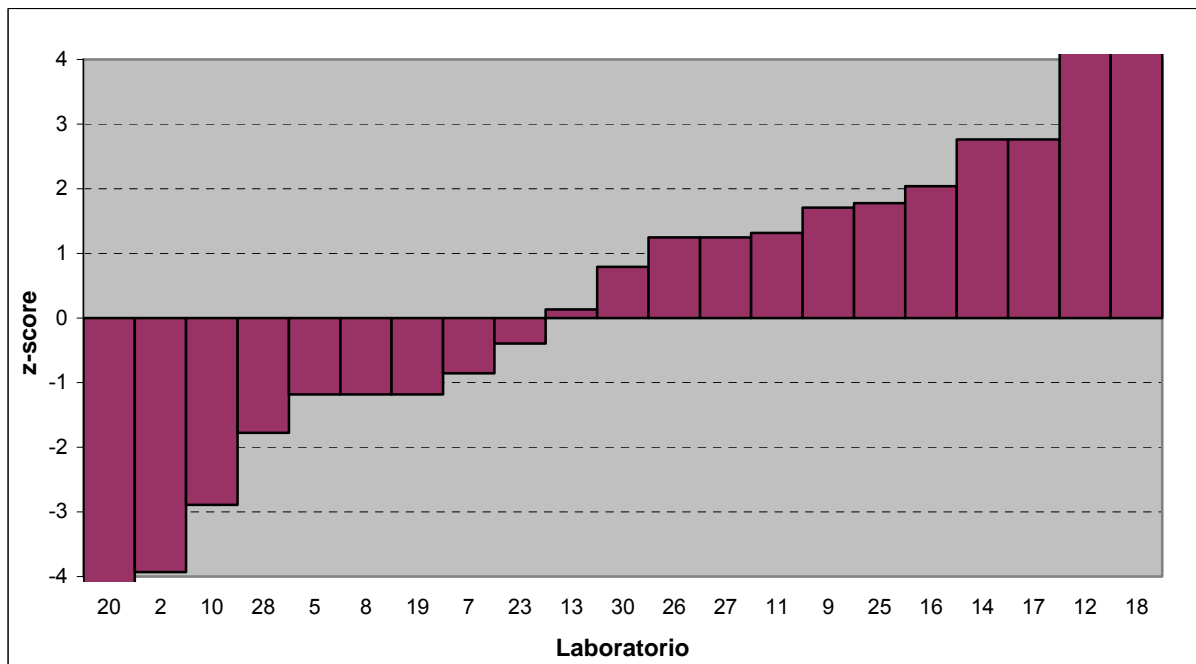
Datos enviados por los participantes – Fluoruro



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 2, 18 y 20

GRAFICO 11

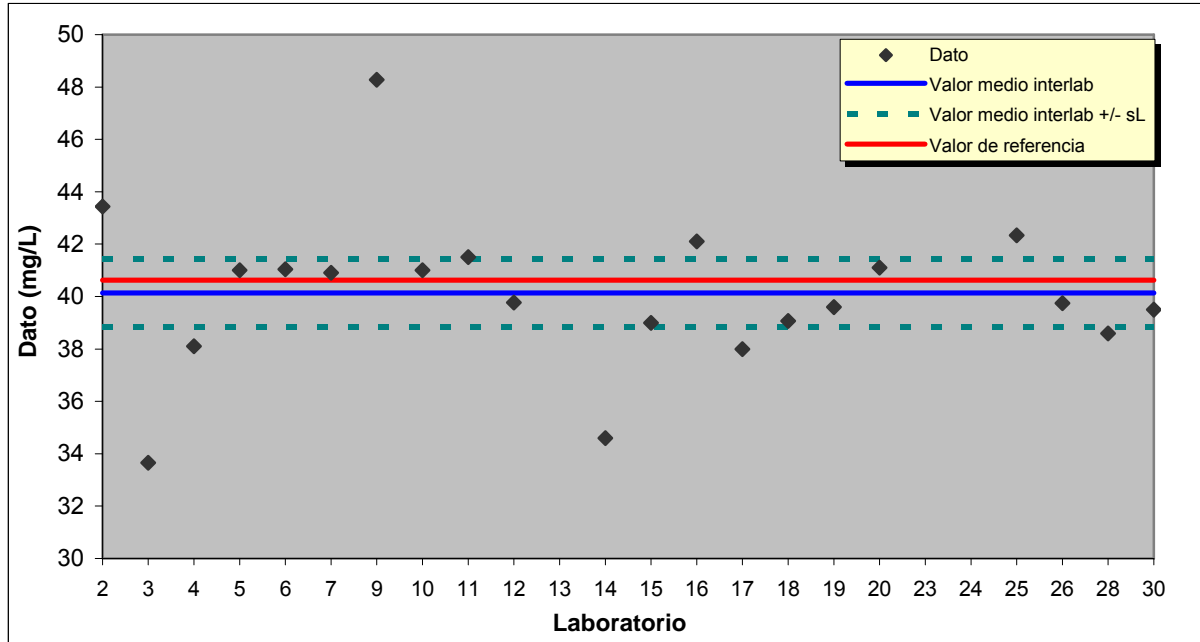
Parámetro z – Fluoruro



Laboratorios cuyos valores z exceden el ámbito del gráfico: 12, 18 y 20

GRAFICO 3

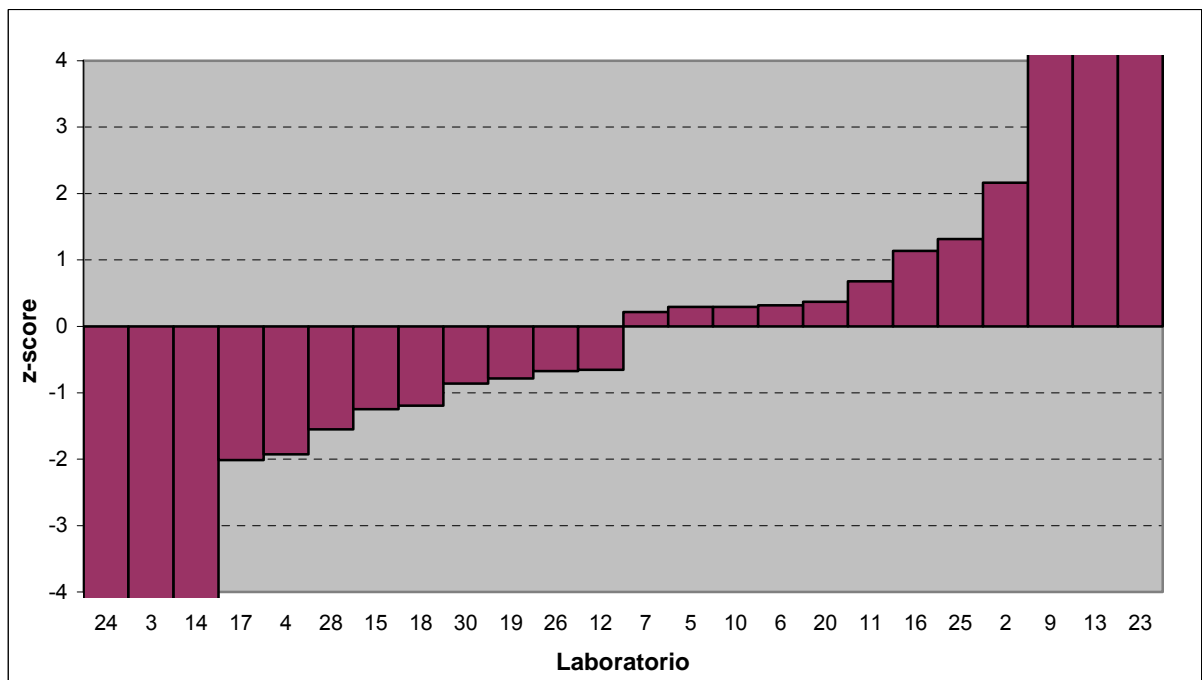
Datos enviados por los participantes – Nitrato



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 13, 23 y 24

GRAFICO 12

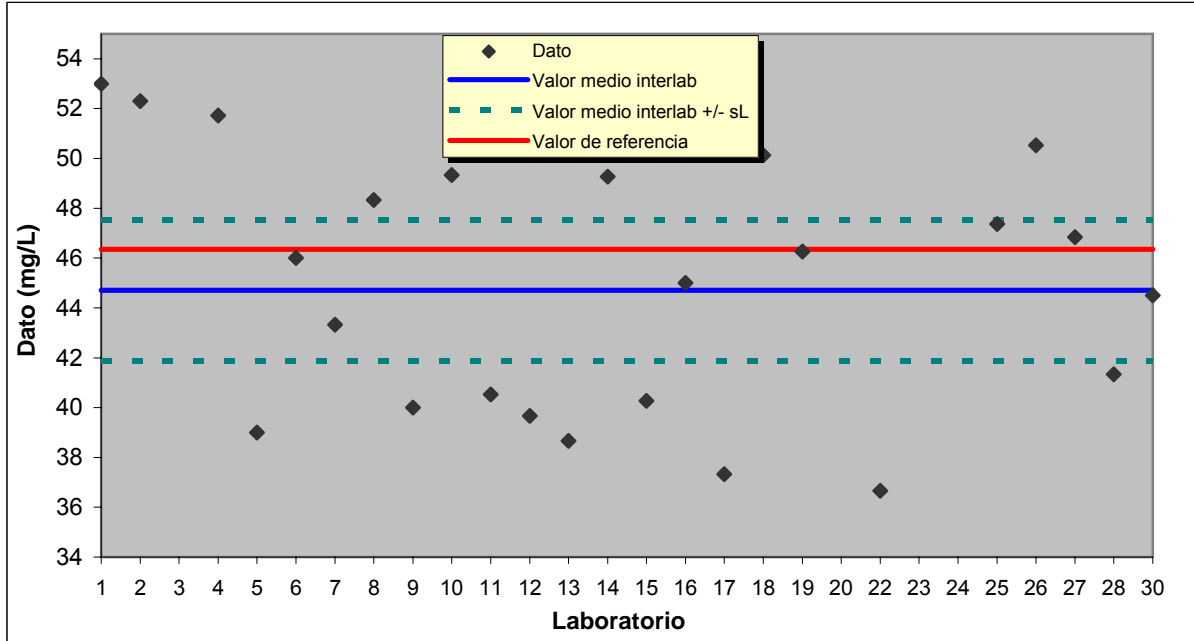
Parámetro z – Nitrato



Laboratorios cuyos valores z exceden el ámbito del gráfico: 3, 9, 13, 14, 23 y 24

GRAFICO 4

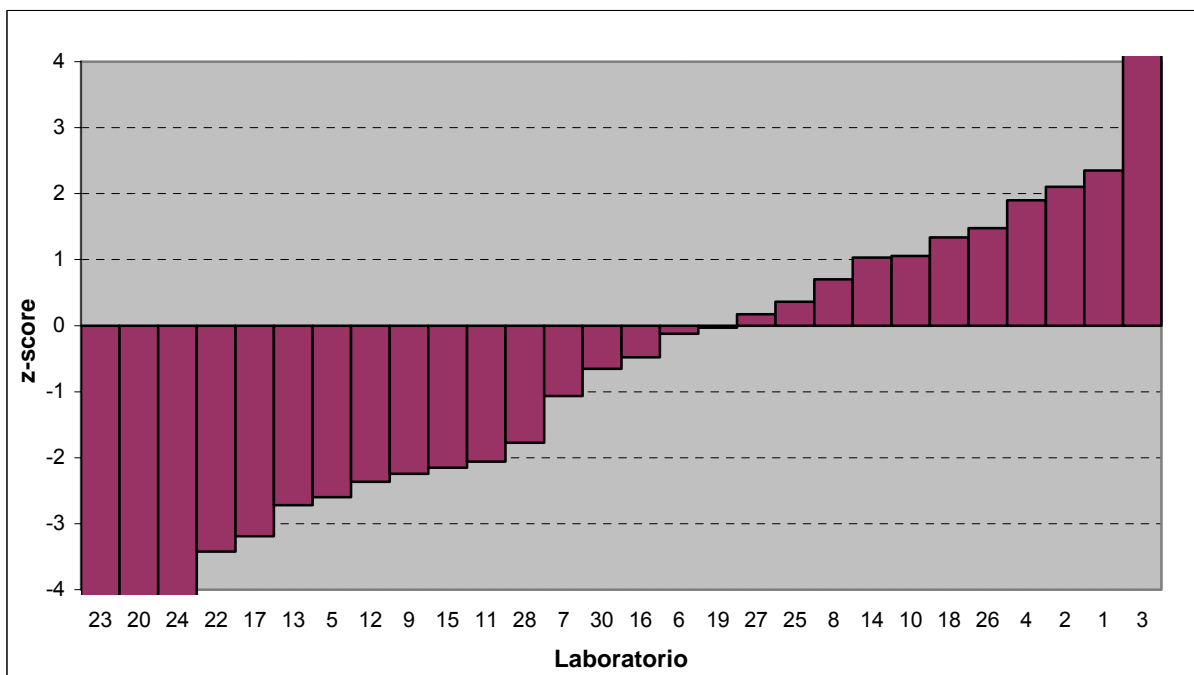
Datos enviados por los participantes – Sulfato



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 3, 20, 23 y 24

GRAFICO 13

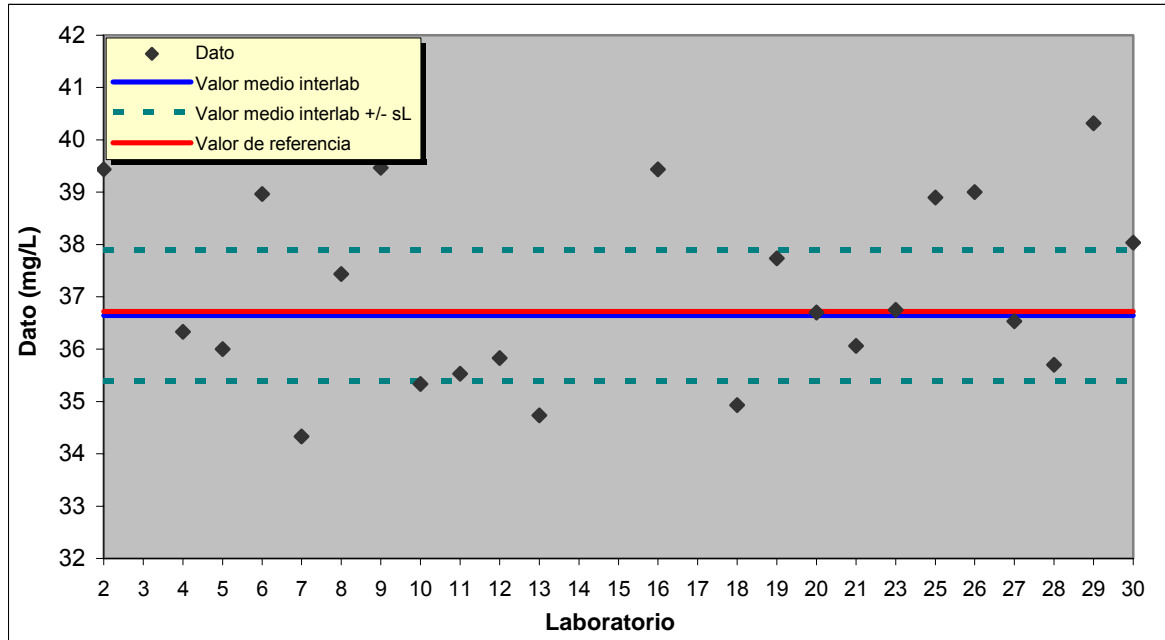
Parámetro z – Sulfato



Laboratorios cuyos valores z exceden el ámbito del gráfico: 3, 20, 23 y 24

GRAFICO 5

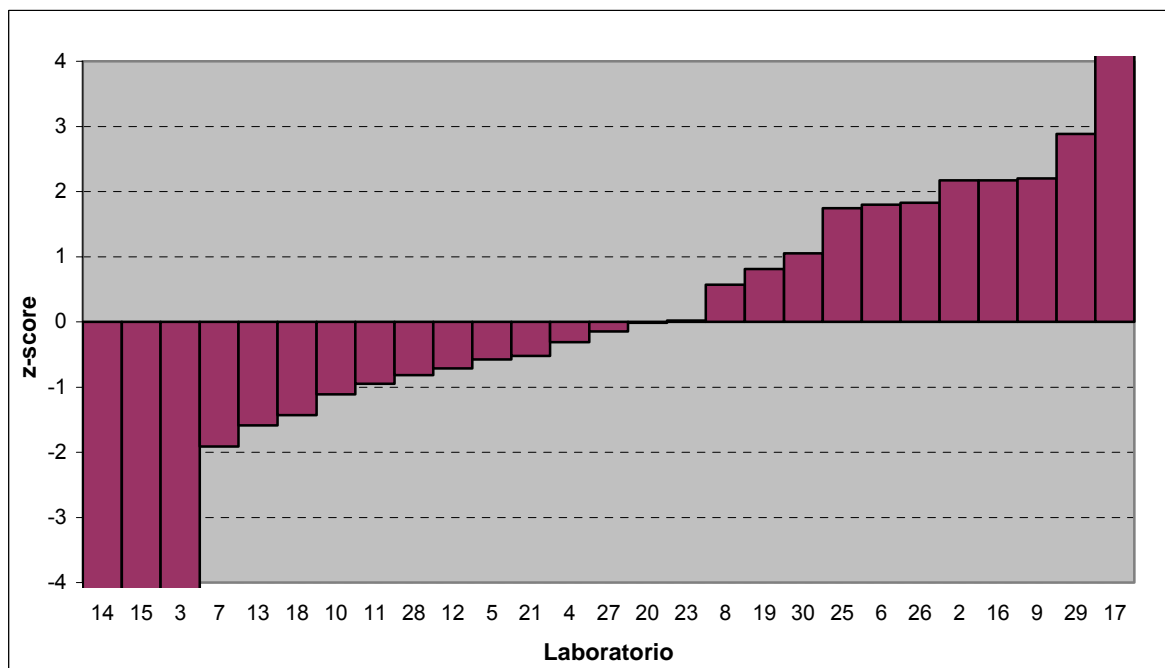
Datos enviados por los participantes –Calcio



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 3, 14, 15 y 17

GRAFICO 14

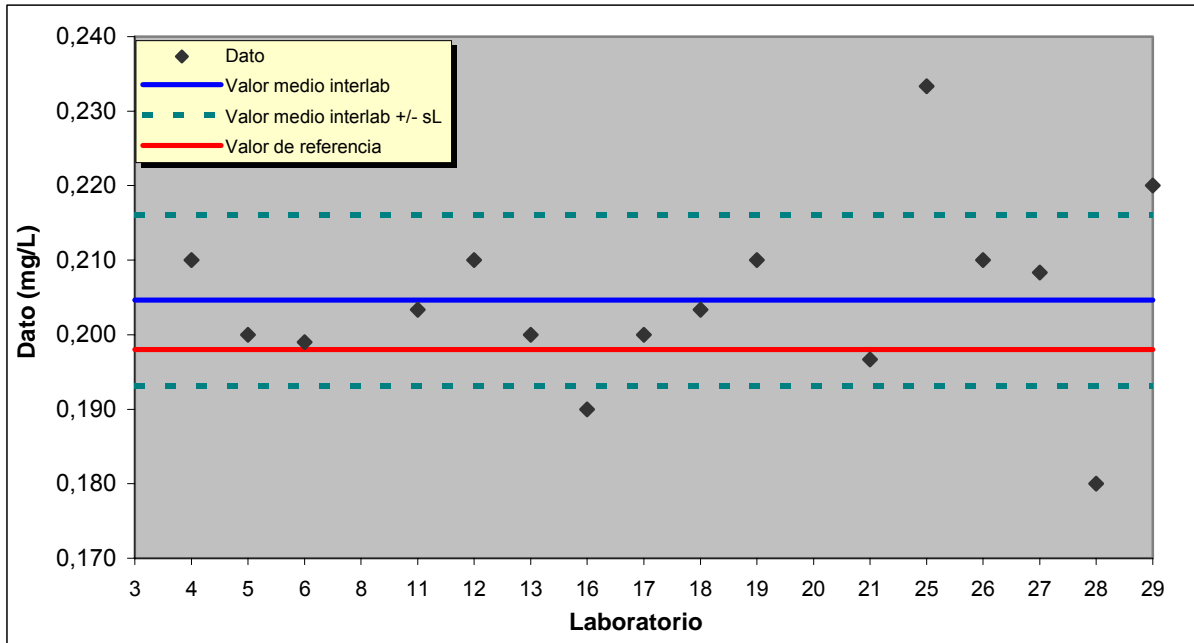
Parámetro z – Calcio



Laboratorios cuyos valores z exceden el ámbito del gráfico: 3, 14, 15 y 17

GRAFICO 6

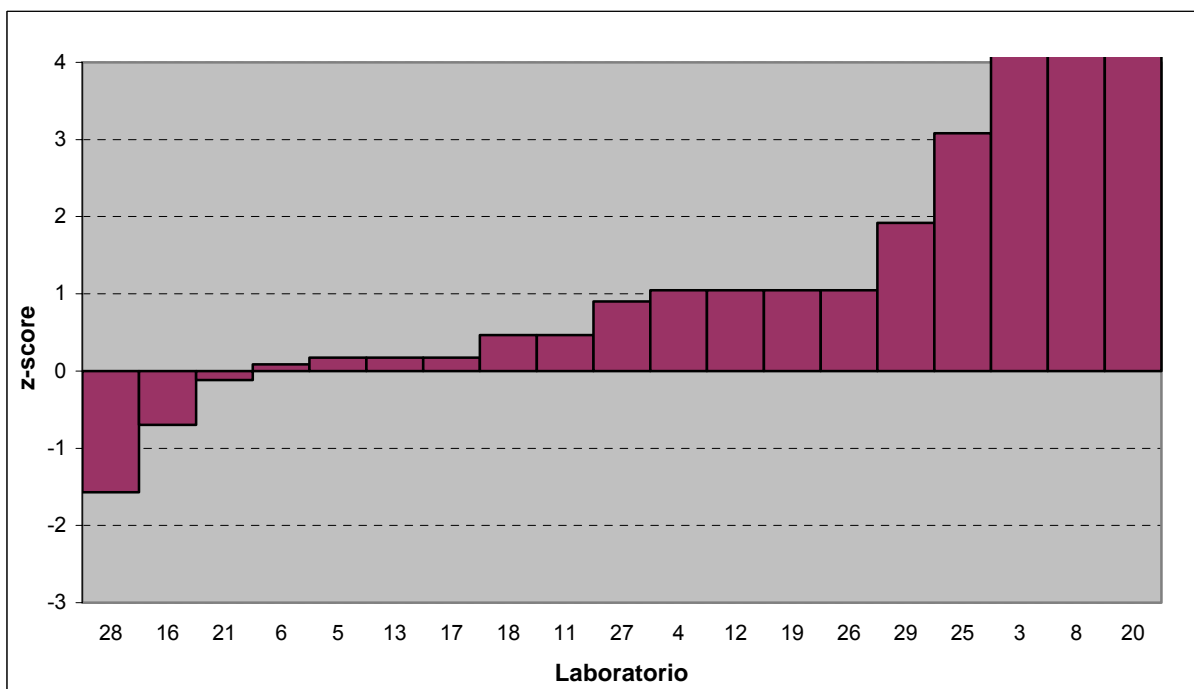
Datos enviados por los participantes – Cinc



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 3, 8 y 20

GRAFICO 15

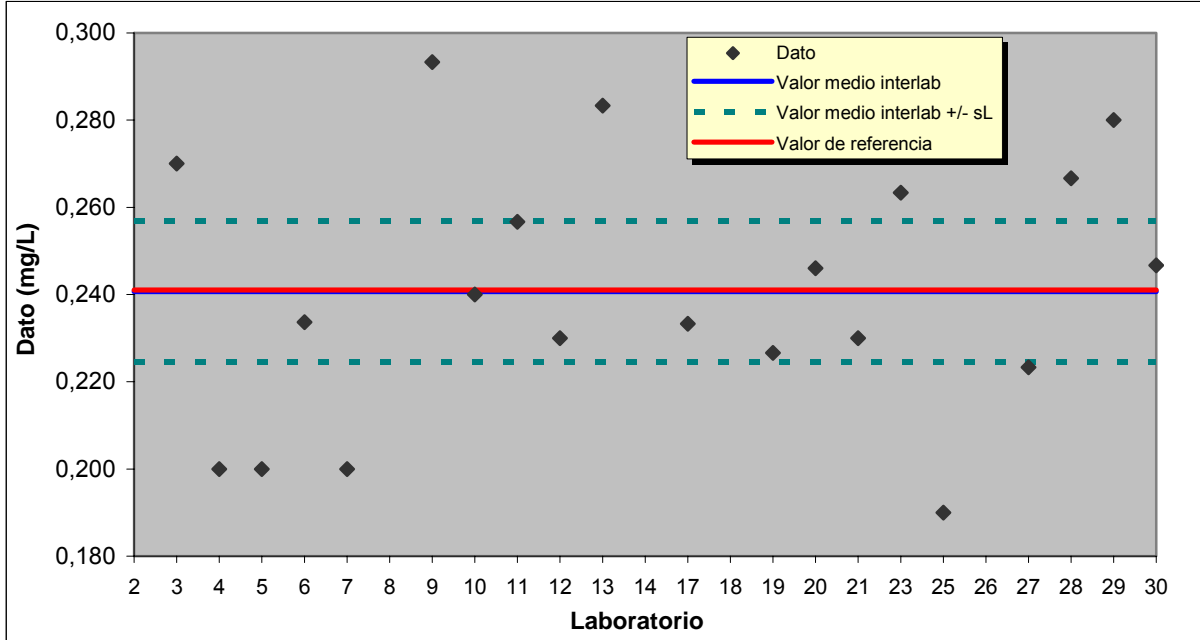
Parámetro z – Cinc



Laboratorios cuyos valores z exceden el ámbito del gráfico: 3, 8 y 20

GRAFICO 7

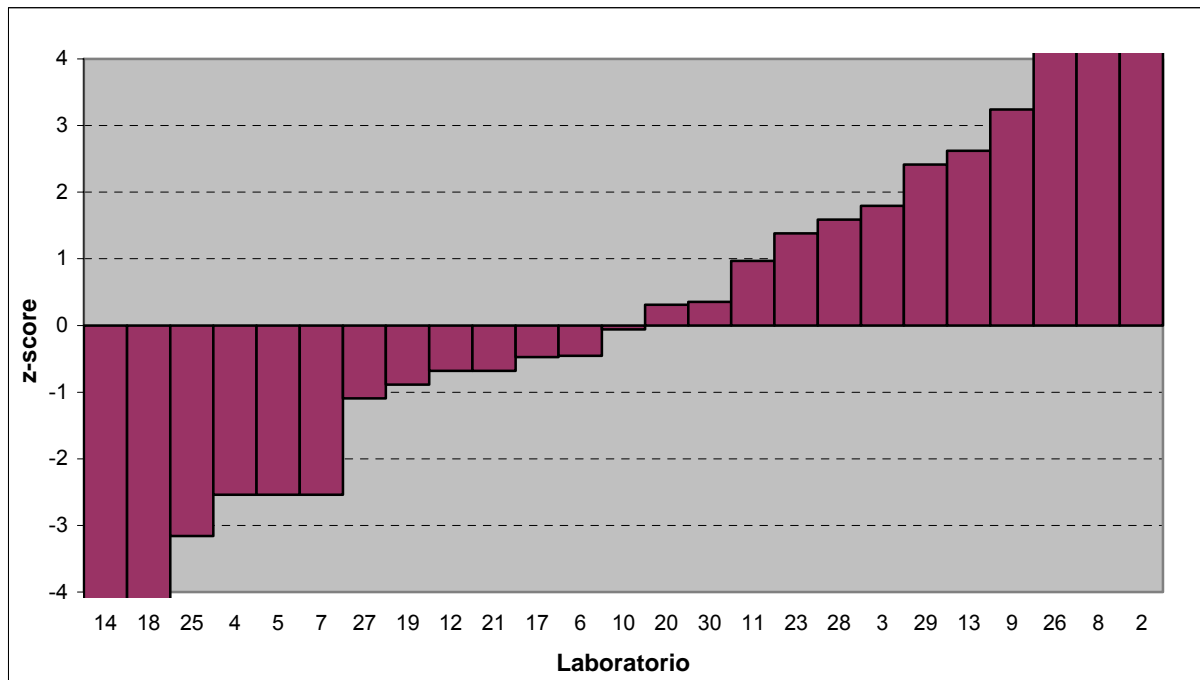
Datos enviados por los participantes – Hierro



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 2, 8, 14, 18 y 26

GRAFICO 16

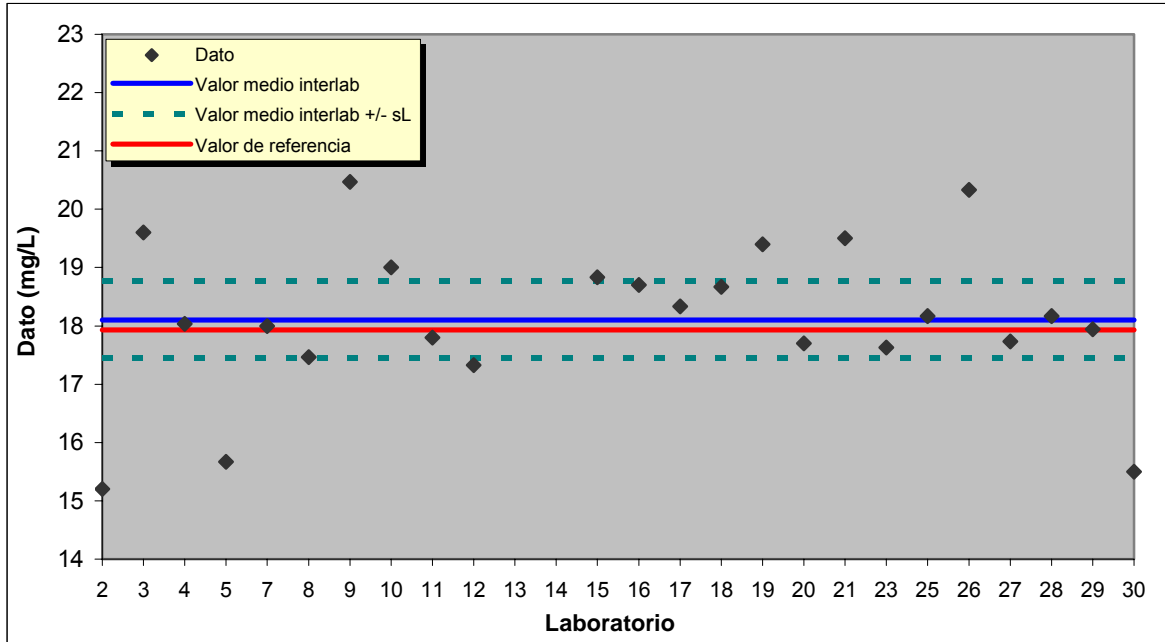
Parámetro z – Hierro



Laboratorios cuyos valores z exceden el ámbito del gráfico: 2, 8, 14, 18 y 26

GRAFICO 8

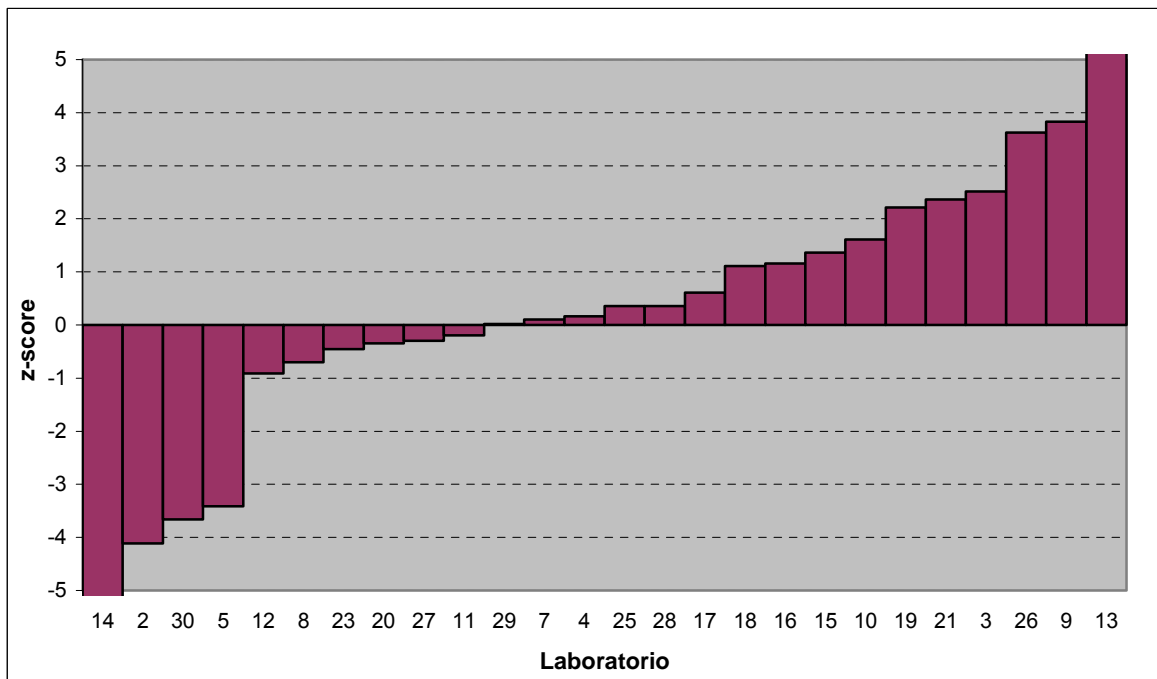
Datos enviados por los participantes – Magnesio



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 13 y 14

GRAFICO 17

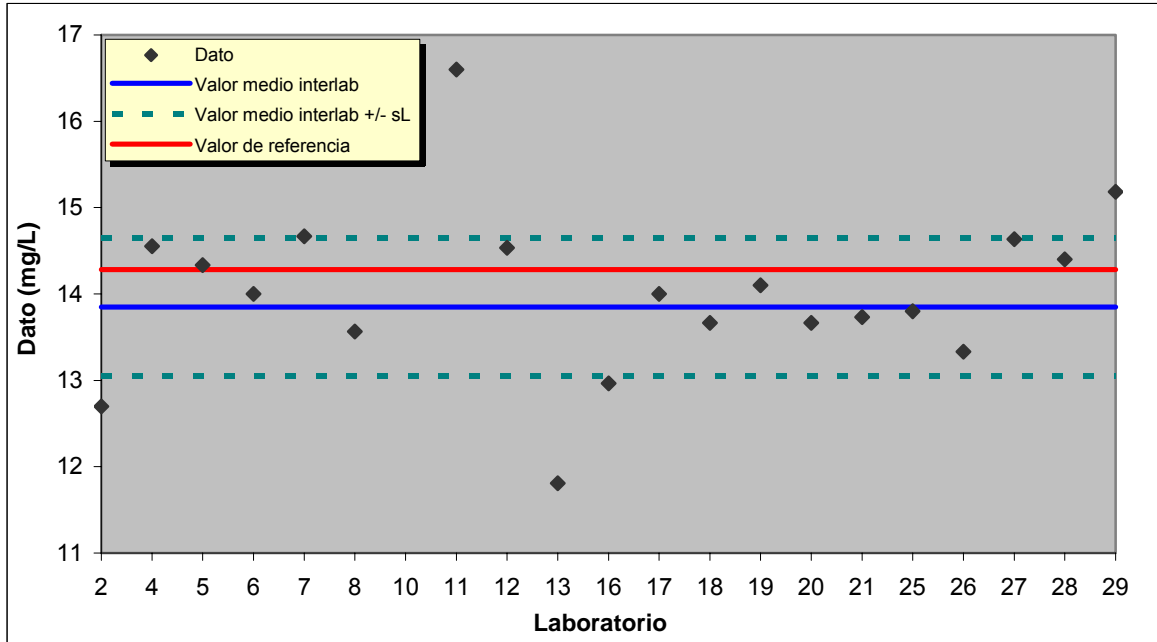
Parámetro z – Magnesio



Laboratorios cuyos valores z exceden el ámbito del gráfico: 13 y 14

GRAFICO 9

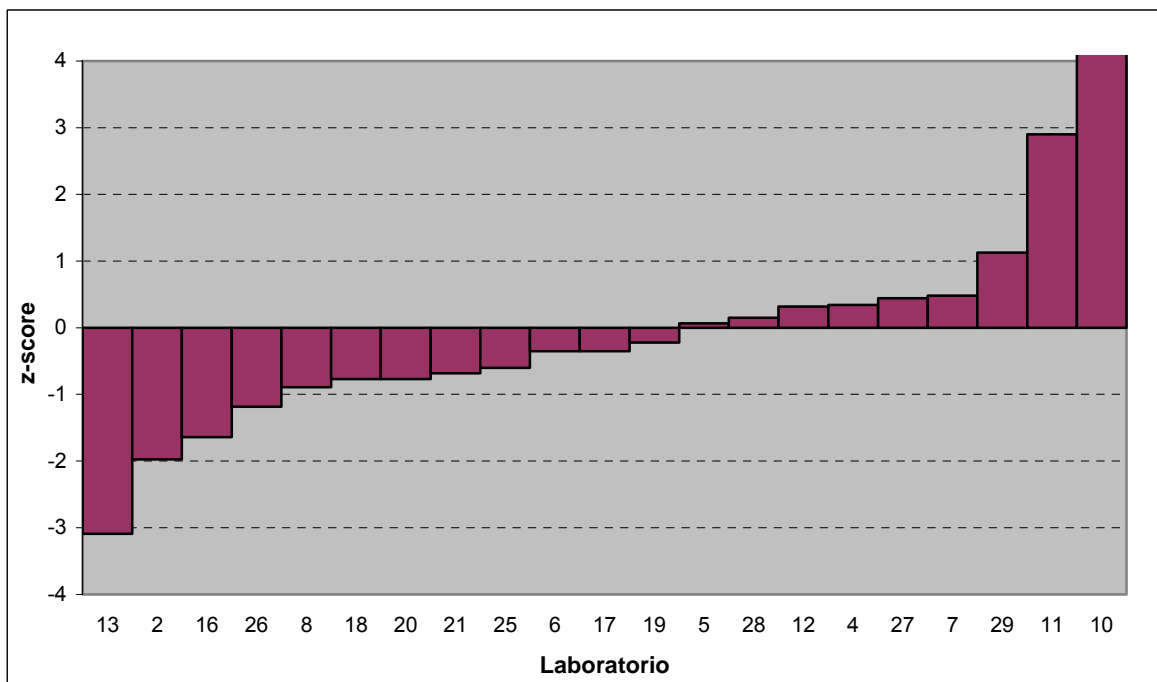
Datos enviados por los participantes – Potasio



Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico: 10

GRAFICO 18

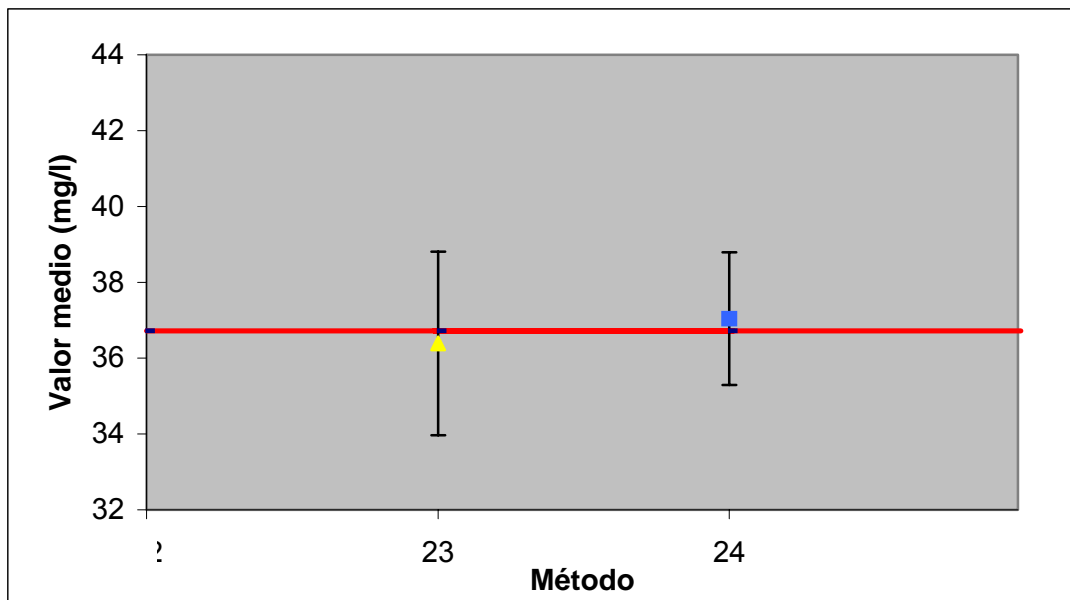
Parámetro z – Potasio



Laboratorio cuyo valor z excede el ámbito del gráfico: 10

GRAFICO Nº 19

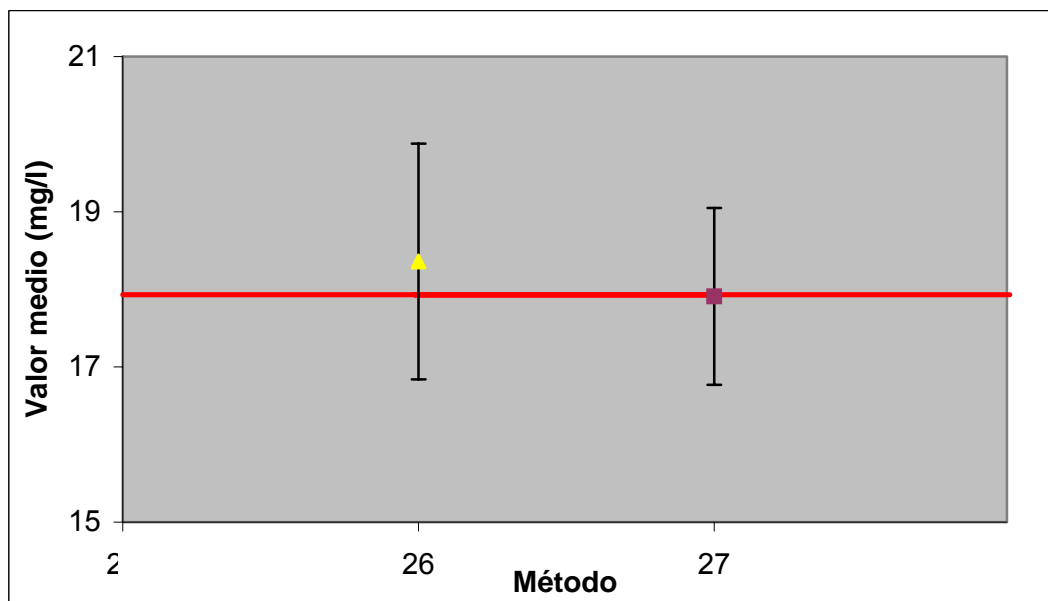
Desviación según método – Calcio



23: Volumetría (EDTA)
24: Absorción atómica

GRAFICO Nº 20

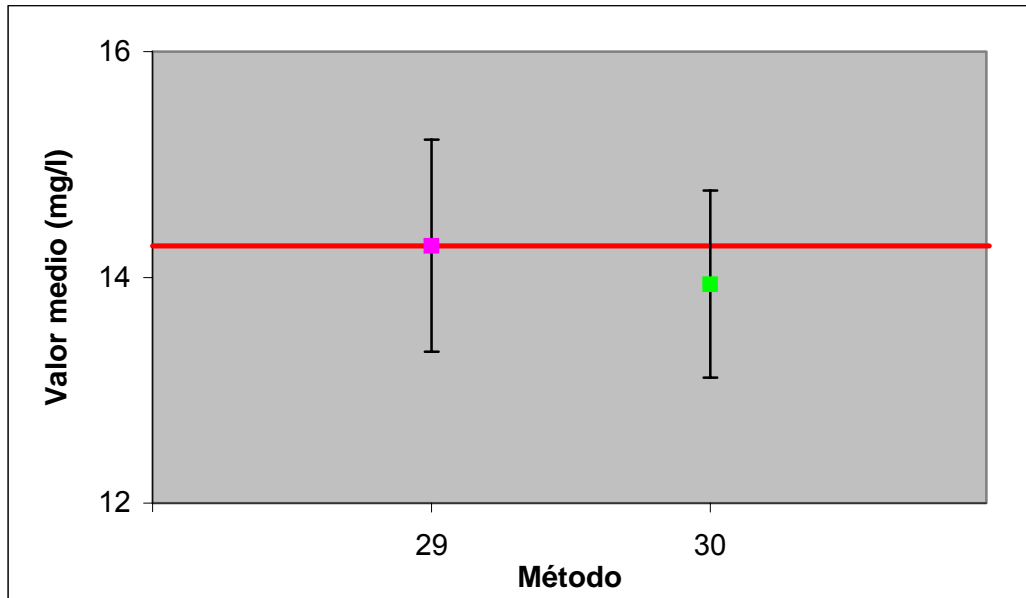
Desviación según método – Magnesio



26: Volumetría (EDTA)
27: Absorción atómica

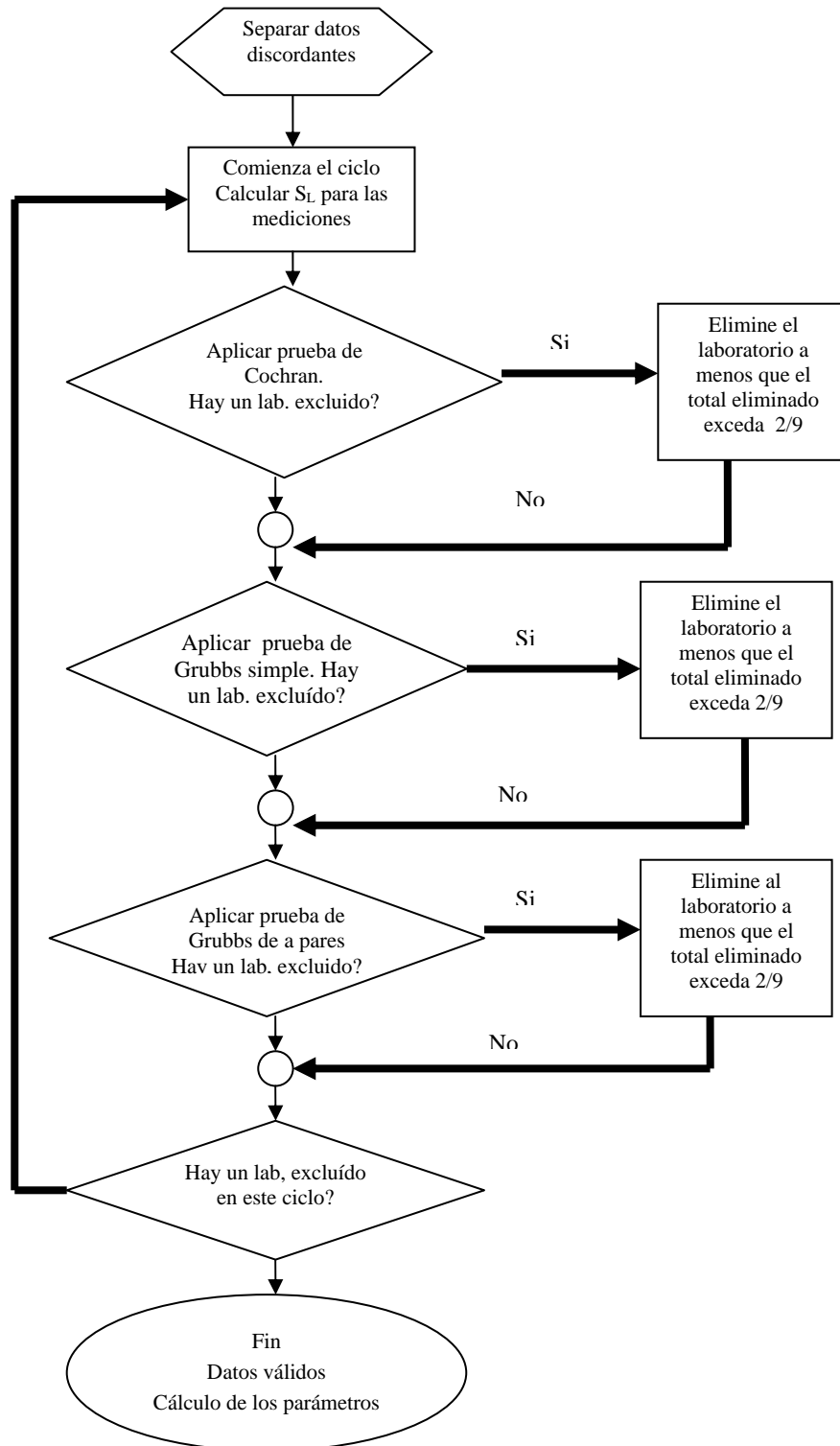
GRAFICO Nº 21

Desviación según método – Potasio



29: Emisión atómica
30: 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.
