



---

## ENSAYO INTERLABORATORIO

### ***“Aguas – Parámetros Básicos”***

*Ensayo N° 4 – Año 2009*

Informe de resultados

---

## Índice

<a href="#"><u>Lista de participantes</u></a> .....	3
<a href="#"><u>1. Introducción</u></a> .....	6
<a href="#"><u>2. Muestras enviadas</u></a> .....	7
<a href="#"><u>3. Resultados enviados por los participantes</u></a> .....	7
<a href="#"><u>4. Evaluación del desempeño de los laboratorios</u></a> .....	17
<a href="#"><u>5. Tratamiento estadístico de los resultados</u></a> .....	18
<a href="#"><u>6. Comparación de los resultados obtenidos según el método utilizado</u></a> .....	26
<a href="#"><u>7. Comentarios</u></a> .....	26
<a href="#"><u>8. Referencias bibliográficas</u></a> .....	29
<a href="#"><u>Anexo I - Gráficos</u></a> .....	30
<a href="#"><u>Anexo II - Diagrama del proceso</u></a> .....	49
<a href="#"><u>Anexo III - Definiciones</u></a> .....	50

## Lista de Participantes

### **ARCOR**

Central Térmica Mario Sevesso  
Laboratorio de Aguas y Efluentes  
Av. Fulvio Pagani 487  
(X2434DNE) Arroyito, Córdoba

### **BEHA Ambiental S.R.L.**

Laboratorio de Análisis Físicoquímicos  
María Ayelén 5399, Barrio Las Marías  
(8400) San Carlos de Bariloche, Río Negro

### **BIOMED NOA S.R.L.**

Laboratorio Toxicología  
Monteagudo 368  
(T4000ICH) San Miguel de Tucumán, Tucumán

### **CENTRALES DE LA COSTA ATLÁNTICA S.A.**

Laboratorio NECO  
Central Eléctrica Necochea  
Av. 59 s/ N°  
(7631) Puerto Quequén, Buenos Aires

### **CENTRO CIENTÍFICO TECNOLÓGICO (CCT)**

**CONICET – SANTA FE**  
Laboratorio SECEGRIN  
Güemes 3450  
(S3000GLN) Ciudad de Santa Fe, Santa Fe

### **CENTRO DE ECOLOGÍA APLICADA DEL NEUQUÉN (C.E.A.N.)**

Laboratorio de Calidad de Aguas  
Ministerio de Desarrollo Territorial  
Ruta Provincial N° 61, km 7 – Valle San Cabao  
(8371) Junín de los Andes, Neuquén

### **CENTRO DE INGENIERÍA SANITARIA**

Facultad de Ciencias Exactas, Ingeniería y  
Agrimensura - U.N. de Rosario  
Riobamba 245 bis  
(S2000EKE) Rosario, Santa Fe

### **CEMIT – CENTRO MULTIDISCIPLINARIO DE INVESTIGACIONES TECNOLÓGICAS**

DGICT-UNA - Laboratorio Calidad de Agua  
Campus Universitario de la UNA  
San Lorenzo, Paraguay

### **CEQUIMAP**

Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad Nacional de Córdoba  
Laboratorio CEQUIMAP  
Medina Allende esq. Haya de la Torre  
(5000) Ciudad Universitaria, Córdoba

### **CIATI A.C.**

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

### **C&D LABORATORIO**

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

### **CHEMTEC S.A.E.**

Laboratorio de Control de Calidad  
Capitán Felipe Gómez 1087  
Ñemby, Paraguay

### **DIAZ GILL**

**MEDICINA LABORATORIAL S.A.**  
Laboratorio Econatura  
Mariscal Estigarribia 1371  
(1540) Asunción del Paraguay, Paraguay

### **DIFAZA**

Laboratorio de Control Industrial, S.A. de C.V.  
Bv. Cuauhnahuac esq. Jacarandas,  
Local 206 1° piso  
(62460) Colonia Satélite  
Cuernavaca, Morelos, México

### **DIRECCIÓN GENERAL DE SALUD AMBIENTAL**

Dirección de Laboratorio  
Eugenio Garay c/ Guillermo Molas  
San Lorenzo, Paraguay

### **EMPRESA PROVINCIAL DE ENERGÍA CORDOBA (E.P.E.C.)**

Div. Gestión Ambiental, Lab. Físicoquímico  
Arturo Orgaz 1279 - Barrio Villa Páez  
(X5003GUY), Ciudad de Córdoba, Córdoba

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

Laboratorio de Agua  
Campus Universitario  
Ruta Mariscal Estigarribia, km 11  
San Lorenzo, Paraguay

**FOOD, DRUGS & COSMETICS S.R.L.**

Capitán General Ramón Freire 183  
(C1426AVC) Ciudad Autónoma de Buenos Aires

**G.I.S.T.A.Q.**

**UTN - Regional Resistencia**  
French 414  
(H3500CHJ) Resistencia, Chaco

**GRUPO INDUSER S.R.L.**

Castelli 1761  
(B1832JQW) Lomas de Zamora, Buenos Aires

**INSTITUTO DE HIDROLOGÍA DE LLANURAS**

Laboratorio de Análisis Químicos  
Av. Italia 780  
(7300) Azul, Buenos Aires

**INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGÍA,  
NORMALIZACIÓN Y METROLOGÍA**

Laboratorio de Agua  
Av. Gral. Artigas 3973  
Asunción del Paraguay, Paraguay

**INSTITUTO DE INNOVACIÓN EN  
BIOTECNOLOGÍA E INDUSTRIA**

Laboratorio Servicios Analíticos  
Oloff Palme esq. Núñez de Cáceres, San  
Gerónimo  
(329-2) Santo Domingo, República Dominicana

**INSTITUTO NACIONAL DE ALIMENTACIÓN Y  
NUTRICIÓN – INAN**

Laboratorio Alimentos  
Av. Santísima Trinidad esq. Itapúa  
Asunción del Paraguay, Paraguay

**INSTITUTO NACIONAL DEL AGUA (INA)  
LABORATORIO EXPERIMENTAL DE CALIDAD  
DE AGUAS (LECA)**

Autopista Ezeiza – Cañuelas  
Tramo Jorge Newbery, km 1,62  
(1804) Ezeiza, Buenos Aires

**INTI-CONCEPCIÓN DEL URUGUAY**

Laboratorio de Química  
Parque Industrial  
Ruta Nac. 14, km 124  
(3260) Concepción del Uruguay, Entre Ríos

**INTI-CUEROS**

Laboratorio Químico  
Camino Centenario e/ 505 y 508  
(1897) Gonnet, La Plata, Buenos Aires

**INTI-FRUTAS Y HORTALIZAS**

Coordinación Servicios  
Araoz 1511 y Acceso Sur  
(5507) Mayor Drummond, Mendoza

**INTI-MAR DEL PLATA**

Laboratorio Fisiquímico  
Marcelo T. de Alvear 1168  
(B7603AAX) Mar del Plata, Buenos Aires

**INTI-QUÍMICA**

Laboratorio Química del Agua  
Av. Gral. Paz 5445  
(B1650KNA) San Martín, Buenos Aires

**INYMA CONSULT S.R.L.**

Laboratorio de Ensayos de Aguas y Efluentes  
Gonzalez Río Boo 750 esq. Chaco Boreal  
Asunción del Paraguay, Paraguay

**I.S.E.T.A.**

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

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

Ruta Provincial N° 39, esq. N°65 - Barrio Gas del  
Estado  
(9000) Comodoro Rivadavia, Chubut

**LABORATORIO PROTAL ESPOL**

Escuela Superior Politécnica del Litoral  
Km 30,5 Vía Perimetral  
Campus Gustavo Galindo – Espol  
(09 01 5863) Guayaquil, Guayas, Ecuador

**LABTESA - LABORATORIO TERMOIONIC S.A.**

Laboratorio de Aguas y Efluentes  
Brandsen 2933  
(1702) Ciudadela, Buenos Aires

**LAZOS LABORATORIO**

Fisicoquímico  
San Juan 550  
(X5800DEL) Río Cuarto, Córdoba

**MICROQUIM S.A.**

Departamento Medio Ambiente  
Av. Triunvirato 3447  
(C1427AAH) Ciudad Autónoma de Buenos Aires

**SKAPHIA**

El Iniciador 1682  
(11700) Montevideo, Uruguay

**MINISTERIO DE AMBIENTE Y CONTROL DEL  
DESARROLLO SUSTENTABLE**

Dirección de Laboratorio  
Pasaje Laprida 170  
(U9103BJD) Rawson, Chubut

**SOLMAX S.R.L.**

Diagonal Eva Perón 670  
(H3503IUN) Barranqueras, Chaco

**MUNICIPALIDAD DE COMODORO RIVADAVIA**

Dirección Laboratorio de Aguas  
Moreno 815  
(U9000DAG) Comodoro Rivadavia, Chubut

**TECNOAGRO S.R.L.**

Inagro  
Girardot 1331  
(C1427AKC) Ciudad Autónoma de Buenos Aires

**MUNICIPALIDAD DE GUALEGUAYCHÚ**

Laboratorio Obras Sanitarias  
Puerto Argentino 765  
(E2820FJE) Gualeguaychú, Entre Ríos

## **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 cuarta 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 botellas conteniendo la muestra de agua procedente 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 procedió a la estabilización de la muestra mediante el agregado de agua lavandina comercial.

Se fraccionaron las muestras en frascos plásticos blancos de 1000 cm<sup>3</sup>, 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. Para los ensayos de pH y conductividad todos los participantes utilizaron la misma metodología.

#### 3.1.1. Determinación de cloruro

- 1) Argentometría (indicador cromato de potasio). Laboratorios: 1, 3, 4, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 16, 18, 19, 20, 21, 24, 26, 28, 29, 30, 32, 33, 34, 35, 36, 38, 39, 42 y 43
- 2) Volumetría con nitrato mercurico. Laboratorios: 17 y 41
- 3) Cromatografía iónica (detector conductimétrico). Laboratorios: 13 y 31
- 4) Titulación potenciométrica. Laboratorio: 22
- 5) Electrodo selectivo cloruro. Laboratorios: 23 y 37
- 6) Espectrofotometría (con Fe (III) y tiocianato). Laboratorio: 27

### 3.1.2. Determinación de nitrato

- 7) Espectrofotometría directa (UV, 220 nm). Laboratorios: 1, 6, 8, 10, 11, 12, 15, 18, 19, 23, 24, 28, 29, 30, 33, 34 y 43
- 8) Espectrofotometría (reducción con cadmio). Laboratorios: 13 y 17
- 9) Espectrofotometría (brucina). Laboratorios: 9, 32, 35, 39, 41 y 42
- 10) Espectrofotometría (SNEDD, ácido fenol disulfónico). Laboratorios: 4 y 26
- 11) Cromatografía iónica (detector conductimétrico). Laboratorios: 21 y 31
- 12) Electrodo selectivo nitrato. Laboratorios: 14 y 37
- 13) Kits de ensayos analíticos comerciales. Laboratorios: 16, 27 y 36

### 3.1.3. Determinación de sulfato

- 14) Turbidimetría (turbidímetro – espectrofotómetro). Laboratorios: 1, 4, 6, 8, 9, 10, 11, 14, 15, 16, 18, 19, 22, 23, 26, 28, 30, 32, 33, 34, 35, 37, 38, 39, 41, 42, 43
- 15) Gravimetría. Laboratorios: 20 y 24
- 16) Cromatografía iónica (detector conductimétrico). Laboratorios: 13, 21 y 31
- 17) Kits de ensayos analíticos comerciales. Laboratorios: 3, 5, 7, 17 y 36
- 18) Espectrofotometría (tanino). Laboratorio: 27

### 3.1.4 Determinación de calcio

- 19) Volumetría (EDTA). Laboratorios: 6, 7, 9, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 24, 26, 27, 28, 31, 32, 33, 34, 35, 39 y 43
- 20) Espectrometría de absorción atómica. Laboratorios: 4, 10, 11, 23, 29, 30 y 42
- 21) Cromatografía iónica. Laboratorio: 21
- 22) Espectrometría de emisión (ICP). Laboratorios: 1, 13 y 37
- 23) Espectrometría de emisión (fotometría de llama). Laboratorio: 8



### 3.1.5 Determinación de magnesio

- 24) Volumetría (EDTA). Laboratorios: 6, 7, 9, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 24, 26, 27, 28, 31, 32, 33, 34, 35, 39 y 43
- 25) Espectrometría de absorción atómica. Laboratorios: 4, 10, 11, 23, 29, 30 y 42
- 26) Espectrometría de emisión (ICP). Laboratorios: 1, 13 y 37
- 27) Espectrometría de emisión (fotometría de llama). Laboratorio: 8
- 28) Cromatografía iónica. Laboratorio: 21

### 3.1.6 Determinación de potasio

- 29) Espectrometría de emisión (fotometría de llama). Laboratorios: 4, 6, 7, 8, 15, 18, 24, 26, 28, 39, y 41
- 30) Espectrometría de absorción atómica. Laboratorios: 9, 10, 11, 13, 23, 29, 35 y 42
- 31) Espectrometría de emisión (ICP). Laboratorios: 1 y 37
- 32) Cromatografía iónica. Laboratorio: 21
- 33) Electrodo selectivo potasio. Laboratorio: 14

### 3.1.7 Determinación de sodio

- 34) Espectrometría de emisión (llama). Laboratorios: 4, 6, 7, 8, 15, 18, 24, 26, 28, 39 y 41
- 35) Espectrometría de absorción atómica. Laboratorios: 9, 10, 11, 13, 23, 35 y 42
- 36) Espectrometría de emisión (ICP). Laboratorio: 1
- 37) Electrodo selectivo sodio. Laboratorios: 14 y 17
- 38) Cromatografía iónica. Laboratorio: 21
- 39) Espectrofotometría (Tiocianato de Fe (III)). Laboratorio: 27

### 3.1.8 Determinación de sólidos totales

40) Gravimetría. Laboratorios: 1, 6, 7, 9, 10, 11, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 21, 22, 23, 24, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 34, 35, 36, 37, 39, 41, 42 y 43

41) Por cálculo. Laboratorio: 20

### 3.1.9 Determinación de dureza total

42) Volumetría (EDTA). Laboratorios: 1, 3, 5, 6, 7, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 24, 26, 27, 28, 30, 31, 42, 33, 34, 35, 36, 37, 39, 42 y 43

43) Por cálculo (mediciones por absorción atómica). Laboratorios: 4 y 23

### 3.1.10 Determinación de alcalinidad total

44) Volumetría ácido base (usando ác. Sulfúrico). Laboratorios: 1, 4, 6, 7, 9, 11, 13, 14, 16, 17, 18, 22, 23, 24, 26, 27, 28, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 38, 39, 42 y 43

45) Volumetría ácido base (usando ác. Clorhídrico). Laboratorios: 3, 10, 15, 19, 21 y 37

46) Titulación potenciométrica. Laboratorio: 20

## **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	44	113,1	1,0	40,5	2,7	293,7	NI	18,80	NI
2	33	-	-	-	-	-	-	-	-
3	23	116	2	-	-	373	NI	-	-
4	17	113,5	NI	43	NI	465,9	NI	42,3	NI
5	16	-	-	-	-	293	2	-	-
6	30	114	3,2	43,9	NI	311	NI	49,1	NI
7	43	115,5	NI	-	-	298	NI	39	NI
8	04	117	1	43,8	2	262	5	47,6	3
9	14	124	6 %	43,7	18 %	256	12 %	50	11 %
10	28	119	9	42,0	1,8	281	19	46,5	2,6
11	52	121	2	41,2	0,7	297	25	46	4
12	48	109,0	NI	42,5	NI	-	-	42,4	NI
13	22	94	3	33,0	0,2	234	2	52,00	0,06
14	56	120	2,5	44	2	300	10	52	1
15	53	114	CV % 0,48	9,8	CV % 3,34	256	CV % 10,73	35	CV % 1,0
16	18	122,7	0,71	42,3	0,35	202	4,9	43,7	1,7
17	07	124,5	0,71	8,93	0,14	344	0,06	51,2	0,11
18	34	120	6	42,3	2	274	13	45	2
19	29	130	2,22	8,69	2,89	174	NI	51,8	4,84
20	37 y 38	121	2	-	-	309,4	0,3	24,45	0,08

NI: no informó

**TABLA 1** (continuación)  
**Datos enviados por los participantes**

Lab. N°	Muestra N°	Cloruro (mg/l)		Nitrate (mg/l)		Sulfate (mg/l)		Calcio (mg/l)	
		Conc.	Incert.	Conc.	Incert.	Conc.	Incert.	Conc.	Incert.
21	04 y 05	115	1	40,2	0,8	298	8	37,4	1,5
22	26	111,6	14,3	-	-	304,8	10,5	-	-
23	08	128,16	1,64	38,28	1,35	288,82	38,47	40,98	2,06
24	49 y 50	107,2	2,0	7,9	1,5	268,6	2,1	47,8	1,0
25	27	-	-	-	-	-	-	-	-
26	41	115	5	40	5	290	9	49	3
27	12	113	NI	8,0	NI	286	NI	713,07	NI
28	35	119,0	1,0	40,5	0,5	218,3	1,0	45,8	1,0
29	58	112,9	2,3	41,4	1,12	-	-	51,93	2,60
30	02 y 42	133,0	NI	2,03	NI	440	NI	50,3	0,1
31	06	110	8	39,0	2,5	280	20	48,0	2,5
32	24	117,8	0,00	1,62	0,506	353,3	5,7	52,1	0,00
33	45	118	NI	9,15	NI	390	NI	41	NI
34	19 y 20	126,3	3	38,6	0,5	358,7	1,8	44,7	3
35	51	120,0	NI	42,05	NI	294,64	NI	50,4	NI
36	10	112,525	1,18	4,95	1,0	360	2,20	-	-
37	03	122	3	6,95	0,14	302,4	16	44,3	3,7
38	55	172,7	NI	-	-	376,3	NI	-	-
39	59	114	4,1	44,0	2,6	258	13	60,9	1,5
40	39	-	-	-	-	-	-	-	-
41	60	127,3	NI	41,7	NI	291,5	NI	-	-
42	13	122	8	42,3	1,7	297	9	34,0	1,4
43	25	114	2	40,40	0,06	347	7	48,0	1,8

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	44	40,70	NI	16,45	NI	3,45	NI	496,0	1,0
2	33	-	-	-	-	-	-	-	-
3	23	-	-	-	-	-	-	617,5	NI
4	17	38,8	NI	20,7	NI	340,6	NI	600	NI
5	16	-	-	-	-	-	-	-	-
6	30	39,8	NI	19	1	440	NI	624	NI
7	43	92	NI	16	NI	380	NI	718	NI
8	04	37,2	3	17,1	3	379	5	-	-
9	14	40	10 %	17,9	4 %	373,69	2 %	612	11 %
10	28	38,8	2,1	18,8	2,0	352	11	621	14
11	52	34	4	18,4	0,5	365	12	606	7
12	48	42,5	NI	-	-	-	-	-	-
13	22	42,50	0,03	17,90	0,01	347,70	0,01	617	1
14	56	47	1	19	1,5	350	16	650	10
15	53	48	CV % 0,95	11,5	CV % 2,36	391	CV % 1,3	589	CV % 0,18
16	18	40,8	0,49	-	-	-	-	617,1	3,5
17	07	38,44	0,11	-	-	500,66	0,84	613,05	1,93
18	34	35	2	17,0	1	366	18	617	25
19	29	27,4	3,71	-	-	-	-	607	6,03
20	37 y 38	8,5	0,4	-	-	-	-	1024,7	0,8

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	04 y 05	41,8	0,5	17,7	0,2	378	11,3	608	4
22	26	-	-	-	-	-	-	602,7	11,2
23	08	40,99	1,73	18,72	1,02	380,74	43,71	650,67	14,09
24	49 y 50	38,6	0,9	16,6	1,0	241,5	4,0	578,2	15,0
25	27	-	-	-	-	-	-	-	-
26	41	40	5	19	1	379	9	610	10
27	12	39,16	NI	-	-	82,0	NI	1246,9	NI
28	35	41,0	1,0	20,5	1,0	371,5	1,0	629	1,0
29	58	33,50	1,67	21,58	1,08	-	-	-	-
30	02 y 42	39,9	0,02	-	-	-	-	586	NI
31	06	40,0	2,5	-	-	-	-	565	30
32	24	244,8	2,9	-	-	-	-	12,24	0,34
33	45	46	NI	-	-	-	-	594	NI
34	19 y 20	38,3	2,5	-	-	-	-	616,4	2
35	51	42,04	NI	18,00	NI	438,77	NI	603,5	NI
36	10	-	-	-	-	-	-	53,65	1,0
37	03	39,6	0,5	16,5	0,3	-	-	608	30
38	55	-	-	-	-	-	-	620,1	NI
39	59	30,7	0,9	16,0	1,2	380	15	636	13
40	39	-	-	-	-	-	-	-	-
41	60	-	-	18,1	NI	440	NI	-	-
42	13	46,1	1,8	23,5	0,9	404	16	613	14
43	25	42,1	1,2	-	-	-	-	612	2

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	44	8,1	0,1	> 1500	18 %	287,0	1,0	1304	NI
2	33	8,10	0,08	-	-	-	-	-	-
3	23	8,21	0,1	1996	59	295	3	-	-
4	17	8,1	NI	2008	NI	265	NI	-	-
5	16	-	-	-	-	284	3	-	-
6	30	8,06	0,11	1925	NI	286	NI	1345	NI
7	43	8,16	NI	2087	NI	477	NI	1346	NI
8	04	8,05	0,1	2033	10	-	-	-	-
9	14	8,1	2 %	2014	5 %	282	7 %	1345	6 %
10	28	8,2	0,2	2030	61	263	11	1380	32
11	52	7,91	0,03	1979	56	293	9	1290	49
12	48	8,4	NI	1952	NI	280,8	NI	-	-
13	22	8,1	0,2	1990	5	314	3	1360	5
14	56	7,89	0,1	1860	2,7	315	3,21	1353	10
15	53	8,38	CV % 0,49	1664	CV % 0,06	286	CV % 0,73	1220	CV % 0,9
16	18	8,35	0,037	1893	8,83	283	2,35	1339	15,1
17	07	8,30	0,06	1598	6,35	286,2	0,11	1293	7,84
18	34	8,2	0,2	1967	79	253	10	1352	34
19	29	8,18	NI	1,88	NI	242	6,11	-	-
20	37 y 38	8,30	0,01	2050	2	146,5	0,4	1398	2

NI: no informo

**TABLA 3 (continuación)**  
**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.
21	04 y 05	8,1	0,1	2074	21	282	3	1340	44
22	26	8,03	0,07	-	-	288,9	12,2	1375	42
23	08	8,07	0,18	1954	189,50	273,24	7,67	1380,67	128,02
24	49 y 50	8,12	0,2	2105	28,1	280,2	3,3	1329	27,0
25	27	8,23	0,021	-	-	-	-	-	-
26	41	8,2	0,2	2000	40	290	9	1370	50
27	12	8,16	0,08	2010	NI	859,3	NI	1255	NI
28	35	8,0	0,1	1883	3,0	285,5	1,0	1322	1,0
29	58	8,02	0,24	2030	20	-	-	1356	41
30	02 y 42	8,23	NI	2010	NI	296	NI	1321	NI
31	06	8,15	0,15	1980	70	285	15	1350	40
32	24	8,20	0,014	2230	48,1	296,9	2,86	1330	14,1
33	45	8,17	NI	1645	NI	289	NI	-	-
34	19 y 20	8,1	0,5	1770	0,5	278	1,5	1264	3
35	51	8,50	NI	2030	NI	298,9	NI	1367	NI
36	10	8,05	0,16	1286,75	6,38	233,26	1,80	1286,75	NI
37	03	8,40	0,05	2078	64	318	39	1436	57
38	55	8,61	NI	-	-	-	-	-	-
39	59	8,30	0,1	2018	20	280	5,0	1206	24
40	39	8,0	0,1	-	-	-	-	-	-
41	60	8,3	NI	1995,3	NI	-	-	1400	NI
42	13	7,97	0,3	1941	NI	284	6,0	1315	13
43	25	8,01	0,04	2240	40	292	2	1354	28

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 de evaluación al parámetro “z-score” (ver Definiciones en Anexo III) en donde se usó como valor de referencia el valor medio interlaboratorio para algunos parámetros y la mediana para otros.

El valor medio interlaboratorio y la mediana se obtienen aplicando el tratamiento estadístico descrito en el punto 5 del presente informe.

La elección del valor medio interlaboratorio o la mediana como valor de referencia se realizó por comparación con el valor obtenido 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 y cuyas declaraciones de capacidad de medición en química se aceptaron internacionalmente (BIPM) en 2009.

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:

<b>Desviación estándar relativa</b>	<b>PB - 2003</b> %	<b>PB - 2005</b> %	<b>PB - 2007</b> %	<b>PB - 2009</b> %
<b>Cloruro</b>	4,8	7,2	7,0	5,1
<b>Nitrato</b>	12,7	9,4	5,1	4,2
<b>Sulfato</b>	9	13,4	11,4	12,8
<b>Calcio</b>	7,6	9,4	7,3	12,3
<b>Magnesio</b>	7,7	7,0	6,4	9,5
<b>Potasio</b>	14,2	6,9	10,9	8,4
<b>Sodio</b>	6,2	7,2	7,4	7,8
<b>pH</b>	2,5	2,0	2,0	1,7
<b>Conductividad</b>	6,8	3 (20 °); 3,6 (25 °C)	2,6	7,0
<b>Alcalinidad total</b>	5,6	5,7	3,9	3,0
<b>Dureza total</b>	5,3	5,9	6,5	6,3
<b>Sólidos totales</b>	2,5	5,9	5,0	3,8

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

<b>Analito</b>	<b>Cl</b>	<b>NO<sub>3</sub></b>	<b>SO<sub>4</sub></b>	<b>Ca</b>	<b>Mg</b>	<b>K</b>
<b>S<sub>L</sub> Aguas 96</b>	4,5 %	7,6 %	11,4 %	7,9 %	9,3 %	--
<b>S<sub>L</sub> Aguas 98</b>	3,4 %	8,1 %	15,2 %	3,4 %	4,2 %	--
<b>S<sub>L</sub> Aguas 00</b>	6,3 %	8,0 %	6,1 %	5,1 %	5,8 %	--
<b>S<sub>L</sub> Aguas 02</b>	5,3 %	6,6 %	11,4 %	8,5 %	7,2 %	8,8 %
<b>S<sub>L</sub> Aguas 04</b>	6,1 %	8,6 %	9,0 %	4,6 %	3,7 %	11,0 %
<b>S<sub>L</sub> Aguas 06</b>	3,0 %	8,9 %	8,4 %	10,0 %	13,0 %	12,0 %
<b>S<sub>L</sub> Aguas 08</b>	5,7 %	3,2 %	11,3 %	6,4 %	7,7 %	5,8 %

Los valores de z-score obtenidos para cada uno de los parámetros 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 %
<b>pH</b>	-	8,16	8,16	0,14	1,69
<b>Conductividad (25 °C)</b>	µS/cm	1972	1996	139	7,03
<b>Cloruro</b>	mg/l	118,2	117,8	6,0	5,11
<b>Nitrato</b>	mg/l	41,6	40,5	1,7	4,16
<b>Sulfato</b>	mg/l	299	296	38	12,8
<b>Potasio</b>	mg/l	18,1	18,0	1,5	8,43
<b>Sodio</b>	mg/l	382	378	30	7,83
<b>Calcio</b>	mg/l	46,5	47,1	5,7	12,3
<b>Magnesio</b>	mg/l	40,1	40,0	3,8	9,51
<b>Sólidos totales</b>	mg/l	1334	1345	50	3,76
<b>Alcalinidad total</b>	mg/l	611	612	18	3,01
<b>Dureza total</b>	mg/l	284	286	18	6,30

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

**TABLA 4**  
**Desvíos porcentuales respecto del valor medio interlaboratorio**

Lab. N°	Muestra N°	Cloruro		Nitrato		Sulfato		Calcio	
		Conc. (mg/l)	% desvío	Conc. (mg/l)	% desvío	Conc. (mg/l)	% desvío	Conc. (mg/l)	% desvío
1	44	113,1	-4,31	40,5	-2,73	293,7	-1,66	18,80	-59,53
2	33	-	-	-	-	-	-	-	-
3	23	116	-1,85	-	-	373	24,90	-	-
4	17	113,5	-3,97	43	3,28	465,9	56,00	42,3	-8,95
5	16	-	-	-	-	293	-1,89	-	-
6	30	114	-3,55	43,9	5,44	311	4,11	49,1	5,69
7	43	115,5	-2,28	-	-	298	-0,22	39	-16,05
8	04	117	-1,01	43,8	5,20	262	-12,27	47,6	2,46
9	14	124	4,91	43,7	4,96	256	-14,28	50	7,62
10	28	119	0,68	42,0	0,87	281	-5,91	46,5	0,09
11	52	121	2,38	41,2	-1,05	297	-0,55	46	-0,99
12	48	109,0	-7,78	42,5	2,07	-	-	42,4	-8,47
13	22	94	-20,47	33,0	-20,74	234	-21,65	52,00	11,93
14	56	120	1,53	44	5,68	300	0,45	52	11,93
15	53	114	-3,55	9,8	-76,46	256	-14,28	35	-24,66
16	18	122,7	3,81	42,3	1,59	202	-32,36	43,7	-5,94
17	07	124,5	5,34	8,93	-78,55	344	15,18	51,2	10,21
18	34	120	1,53	42,3	1,59	274	-8,25	45	-3,14
19	29	130	9,99	8,69	-79,13	174	-41,74	51,8	11,50
20	37 y 38	121	2,38	-	-	309,4	3,60	24,45	-47,37

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	04 y 05	115	-2,70	40,2	-3,45	298	-0,22	37,4	-19,50
22	26	111,6	-5,58	-	-	304,8	2,06	-	-
23	08	128,16	8,43	38,28	-8,06	288,82	-3,29	40,98	-11,79
24	49 y 50	107,2	-9,30	7,9	-81,03	268,6	-10,06	47,8	2,89
25	27	-	-	-	-	-	-	-	-
26	41	115	-2,70	40	-3,93	290	-2,90	49	5,47
27	12	113	-4,39	8,0	-80,79	286	-4,24	713,07	1434
28	13	119,0	0,68	40,5	-2,73	218,3	-26,90	45,8	-1,42
29	58	112,9	-4,48	41,4	-0,57	-	-	51,93	11,78
30	02 y 42	133,0	12,53	2,03	-95,12	440	47,33	50,3	8,27
31	06	110	-6,93	39,0	-6,33	280	-6,24	48,0	3,32
32	24	117,8	-0,33	1,62	-96,11	353,3	18,30	52,1	12,14
33	45	118	-0,16	9,15	-78,02	390	30,59	41	-11,75
34	19 y 20	126,3	6,86	38,6	-7,29	358,7	20,11	44,7	-3,78
35	51	120,0	1,53	42,05	0,99	294,64	-1,34	50,4	8,48
36	10	112,525	-4,79	4,95	-88,11	360	20,54	-	-
37	03	122	3,22	6,95	-83,31	302,4	1,26	44,3	-4,65
38	55	172,7	46,12	-	-	376,3	26,00	-	-
39	59	114	-3,55	44,0	5,68	258	-13,61	60,9	31,09
40	39	-	-	-	-	-	-	-	-
41	60	127,3	7,71	41,7	0,15	291,5	-2,39	-	-
42	13	122	3,22	42,3	1,59	297	-0,55	34,0	-26,82
43	25	114	-3,55	40,40	-2,97	347	16,19	48,0	3,32

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	44	40,70	1,47	16,45	-9,32	3,45	-99,10	496,0	-18,84
2	33	-	-	-	-	-	-	-	-
3	23	-	-	-	-	-	-	617,5	1,04
4	17	38,8	-3,27	20,7	14,11	340,6	-10,83	600	-1,82
5	16	-	-	-	-	-	-	-	-
6	30	39,8	-0,78	19	4,74	440	15,20	624	2,10
7	43	92	129,36	16	-11,80	380	-0,51	718	17,48
8	04	37,2	-7,26	17,1	-5,74	379	-0,77	-	-
9	14	40	-0,28	17,9	-1,33	373,69	-2,16	612	0,14
10	28	38,8	-3,27	18,8	3,64	352	-7,84	621	1,61
11	52	34	-15,24	18,4	1,43	365	-4,44	606	-0,84
12	48	42,5	5,96	-	-	-	-	-	-
13	22	42,50	5,96	17,90	-1,33	347,70	-8,97	617	0,96
14	56	47	17,17	19	4,74	350	-8,36	650	6,36
15	53	48	19,67	11,5	-36,61	391	2,37	589	-3,62
16	18	40,8	1,72	-	-	-	-	617,1	0,97
17	07	38,44	-4,17	-	-	500,66	31,08	613,05	0,31
18	34	35	-12,74	17,0	-6,29	366	-4,18	617	0,96
19	29	27,4	-31,69	-	-	-	-	607	-0,68
20	37 y 38	8,5	-78,81	-	-	-	-	1024,7	67,67

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	04 y 05	41,8	4,21	17,7	-2,43	378	-1,03	608	-0,51
22	26	-	-	-	-	-	-	602,7	-1,38
23	08	40,99	2,19	18,72	3,19	380,74	-0,32	650,67	6,47
24	49 y 50	38,6	-3,77	16,6	-8,49	241,5	-36,77	578,2	-5,39
25	27	-	-	-	-	-	-	-	-
26	41	40	-0,28	19	4,74	379	-0,77	610	-0,19
27	12	39,16	-2,37	-	-	82,0	-78,53	1246,9	104
28	13	41,0	2,22	20,5	13,01	371,5	-2,74	629	2,92
29	58	33,50	-16,48	21,58	18,96	-	-	-	-
30	02 y 42	39,9	-0,53	-	-	-	-	586	-4,11
31	06	40,0	-0,28	-	-	-	-	565	-7,55
32	24	244,8	510	-	-	-	-	12,24	-98,00
33	45	46	14,68	-	-	-	-	594	-2,81
34	19 y 20	38,3	-4,51	-	-	-	-	616,4	0,86
35	51	42,04	4,81	18,00	-0,77	438,77	14,88	603,5	-1,25
36	10	-	-	-	-	-	-	53,65	-91,22
37	03	39,6	-1,27	16,5	-9,04	-	-	608	-0,51
38	55	-	-	-	-	-	-	620,1	1,47
39	59	30,7	-23,46	16,0	-11,80	380	-0,51	636	4,07
40	39	-	-	-	-	-	-	-	-
41	60	-	-	18,1	-0,22	440	15,20	-	-
42	13	46,1	14,93	23,5	29,54	404	5,77	613	0,30
43	25	42,1	4,96	-	-	-	-	612	0,14

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	44	8,1	-0,69	> 1500	-	287,0	1,12	1304	-2,24
2	33	8,10	-0,69	-	-	-	-	-	-
3	23	8,21	0,66	1996	1,23	295	3,94	-	-
4	17	8,1	-0,69	2008	1,84	265	-6,63	-	-
5	16	-	-	-	-	284	0,07	-	-
6	30	8,06	-1,18	1925	-2,37	286	0,77	1345	0,84
7	43	8,16	0,05	2087	5,85	477	68,07	1346	0,91
8	04	8,05	-1,30	2033	3,11	-	-0,64	-	-
9	14	8,1	-0,69	2014	2,14	282	-	1345	0,84
10	28	8,2	0,54	2030	2,95	263	-7,33	1380	3,46
11	52	7,91	-3,02	1979	0,37	293	3,24	1290	-3,29
12	48	8,4	2,99	1952	-1,00	280,8	-1,06	-	-
13	22	8,1	-0,69	1990	0,93	314	10,64	1360	1,96
14	56	7,89	-3,26	1860	-5,67	315	10,99	1353	1,44
15	53	8,38	2,75	1664	-15,61	286	0,77	1220	-8,53
16	18	8,35	2,38	1893	-3,99	283	-0,29	1339	0,39
17	07	8,30	1,76	1598	-18,96	286,2	0,84	1293	-3,06
18	34	8,2	0,54	1967	-0,24	253	-10,86	1352	1,36
19	29	8,18	0,29	1,88	-99,90	242	-14,73	-	-
20	37 y 38	8,30	1,76	2050	3,97	146,5	-48,38	1398	4,81

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	04 y 05	8,1	-0,69	2074	5,19	282	-0,64	1340	0,46
22	26	8,03	-1,55	-	-	288,9	1,79	1375	3,09
23	08	8,07	-1,06	1954	-0,90	273,24	-3,73	1380,67	3,51
24	49 y 50	8,12	-0,44	2105	6,76	280,2	-1,27	1329	-0,36
25	27	8,23	0,91	-	-	-	-	-	-
26	41	8,2	0,54	2000	1,43	290	2,18	1370	2,71
27	12	8,16	0,05	2010	1,94	859,3	202,77	1255	-5,91
28	13	8,0	-1,91	1883	-4,50	285,5	0,59	1322	-0,89
29	58	8,02	-1,67	2030	2,95	-	-	1356	1,66
30	02 y 42	8,23	0,91	2010	1,94	296	4,29	1321	-0,96
31	06	8,15	-0,07	1980	0,42	285	0,42	1350	1,21
32	24	8,20	0,54	2230	13,10	296,9	4,61	1330	-0,29
33	45	8,17	0,17	1645	-16,57	289	1,83	-	-
34	19 y 20	8,1	-0,69	1770	-10,23	278	-2,05	1264	-5,23
35	51	8,50	4,22	2030	2,95	298,9	5,32	1367	2,49
36	10	8,05	-1,30	1286,75	-34,74	233,26	-17,81	1286,75	-3,53
37	03	8,40	2,99	2078	5,39	318	12,04	1436	7,66
38	55	8,61	5,57	-	-	-	-	-	-
39	59	8,30	1,76	2018	2,35	280	-1,34	1206	-9,58
40	39	8,0	-1,91	-	-	-	-	-	-
41	60	8,3	1,76	1995,3	1,19	-	-	1400	4,96
42	13	7,97	-2,28	1941	-1,56	284	0,07	1315	-1,41
43	25	8,01	-1,79	2240	13,61	292	2,88	1354	1,51

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:

<b>Analito</b>	<b>Satisfactorio</b>	<b>Cuestionable</b>	<b>No satisfactorio</b>
<b>Cloruro</b>	35	2	2
<b>Nitrato</b>	23	-	11
<b>Sulfato</b>	27	6	5
<b>Calcio</b>	26	2	6
<b>Magnesio</b>	27	5	7
<b>Potasio</b>	20	1	2
<b>Sodio</b>	16	3	4
<b>Alcalinidad total</b>	26	3	6
<b>pH</b>	42	1	1
<b>Conductividad</b>	40	4	8
<b>Dureza total</b>	29	3	4
<b>Sólidos totales</b>	27	3	2

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

<b>Año</b>	<b>% datos satisfactorios</b>
<b>2003</b>	83,4
<b>2005</b>	78,8
<b>2007</b>	79,0
<b>2009</b>	83,0

Estos resultados en conjunto son satisfactorios.

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

También es importante recalcar la importancia de la revisión de los cálculos y la supervisión del informe de resultados ya que, por ejemplo, hay datos transcritos en forma errónea en la planilla y algunos resultados se han expresado en otras especies químicas sin haber realizado las correcciones de las unidades (tal es el caso de varios datos de nitrato expresados como nitrógeno de nitrato).

### 7.1 Incertidumbre de medición

Se observa que los valores de incertidumbre consignados por los participantes son muy diversos aun en los casos en que todos los participantes utilizaron el mismo método de ensayo (pH, conductividad, alcalinidad total, sólidos totales). 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 36).

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.

A continuación se muestra una tabla que contiene el número de resultados informados para cada parámetro, el número de resultados que se informaron con incertidumbre para esos parámetros y el número de resultados cuyos intervalos de incertidumbre contienen al valor de referencia (resultados consistentes).

Parámetro	N° de resultados informados	Resultados con incertidumbre	Resultados consistentes
Cloruro	39	29	12
Nitrato	34	26	9
Sulfato	38	26	10
Calcio	34	25	11
Magnesio	34	26	10
Potasio	23	18	8
Sodio	23	16	6
Alcalinidad	35	26	12
pH	42	33	19
Conductividad	37	25	8
Dureza total	36	28	12
Sólidos totales	32	24	13

A partir de esta información se puede determinar que el porcentaje de resultados que informaron incertidumbre es, en promedio, 74% y el porcentaje de valores cuyos intervalos contienen al valor de referencia es, en promedio, 43% (32% respecto del número total de resultados informados).

Todavía se observa, en los laboratorios participantes, un bajo grado de implementación del cálculo y uso de la incertidumbre de medición. Es importante comprender la importancia de su aplicación para la toma de decisiones, en particular cuando los resultados de una medición deban ser comparados con especificaciones o regulaciones (ver punto 3 del Anexo III). Tampoco se evidencia la aplicación de las recomendaciones internacionales para la estimación correcta de la incertidumbre de medición, como las citadas en las Referencias Bibliográficas, en las cuales hay ejemplos de cálculos de incertidumbre para ensayos idénticos a los utilizados por los participantes en la presente ronda interlaboratorio.

La incertidumbre de medición depende del método y de las condiciones en que fue realizada la medición en cada laboratorio. Por este motivo, es importante que cada laboratorio evalúe sus propias fuentes de incertidumbre y realice el cálculo de la misma.

## **7.2 Observaciones generales**

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

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

Este aspecto es parte de la capacidad técnica del laboratorio y, por lo tanto, es evaluado en estos ejercicios de la misma forma que su capacidad de medición.

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

Por otro lado, le solicitamos que nos consulten en caso de tener alguna duda sobre la ejecución de los métodos de ensayo, de las causas de diferencias en los resultados o dudas sobre las evaluaciones individuales.

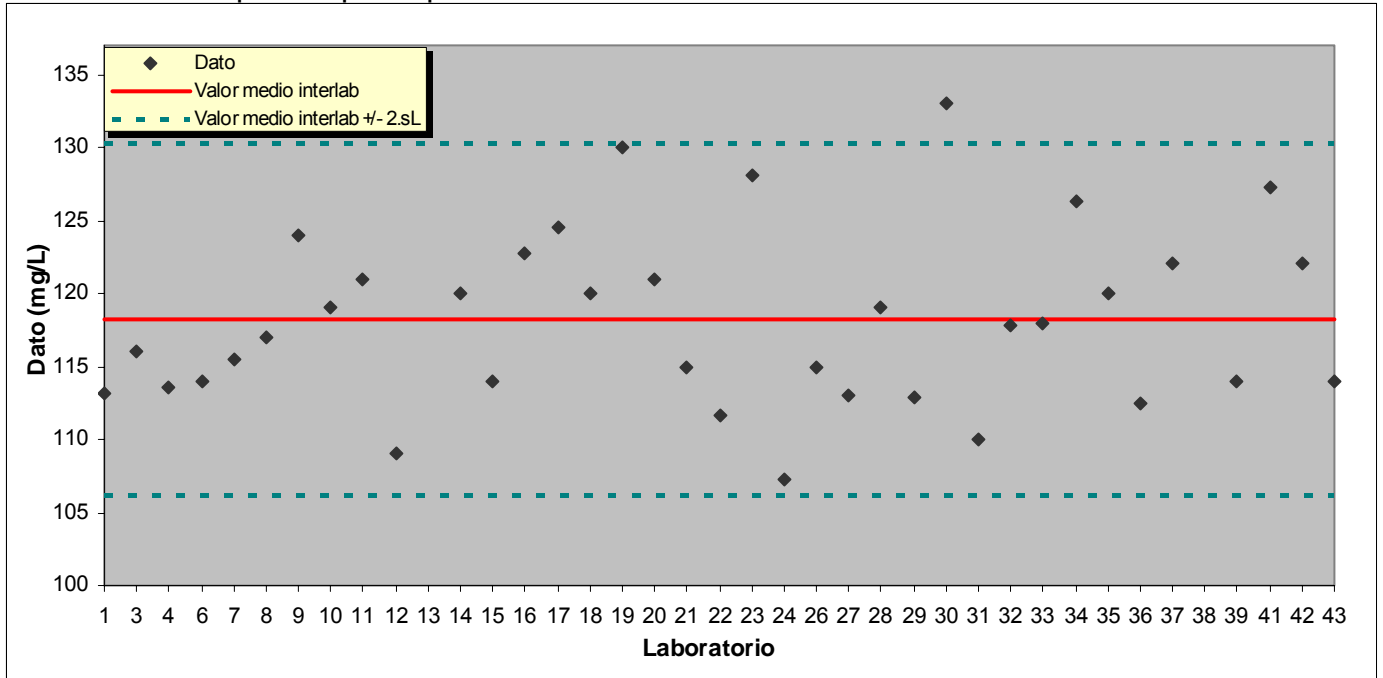
## 8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 8.1 ISO 5725, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results, part 1-6 (1994)
- 8.2 ISO-CASCO 322. Proficiency testing by interlaboratory comparisons.  
Part 1: Development and operation of proficiency testing schemes. ISO/IEC Guide 43-1  
Part 2: Selection and use of proficiency testing schemes by laboratory accreditation bodies. ISO/IEC Guide 43-2.
- 8.3 ASTM E 691-79 Standard practice for conducting an interlaboratory test program to determine the precision of test methods.
- 8.4 Protocol for the design, conduct and interpretation of method-performance studies. Pure & Appl. Chem., Vol. 67, 2, 331-343 (1995).  
[www.iupac.org/publications/pac/1995/pdf/6702x0331.pdf](http://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](http://www.iupac.org/publications/pac/1993/pdf/6509x2123.pdf)
- 8.6 Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. EURACHEM/CITAC Guide, 2<sup>nd</sup> Edition (2000) – [www.eurachem.org](http://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](http://www.ilac.org)

## ANEXO I

**GRÁFICO 1**

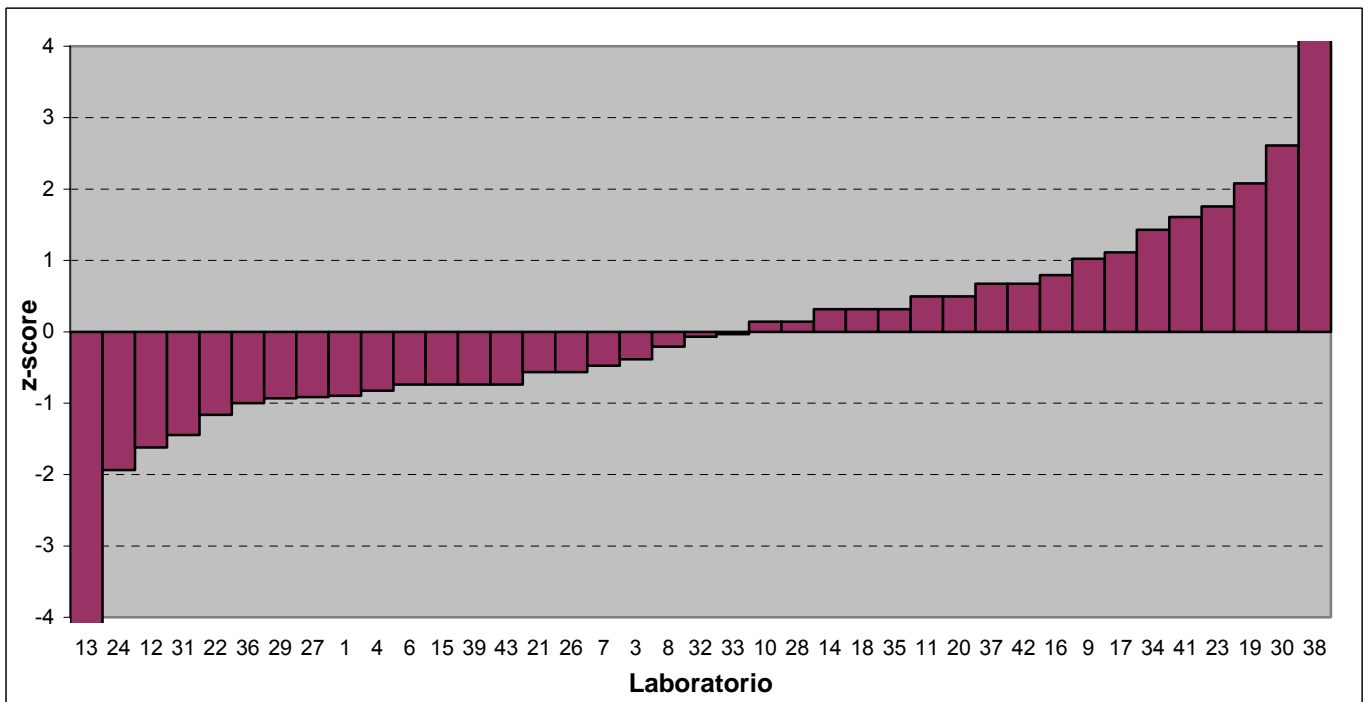
Datos enviados por los participantes – Cloruro



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 13 y 38

**GRÁFICO 13**

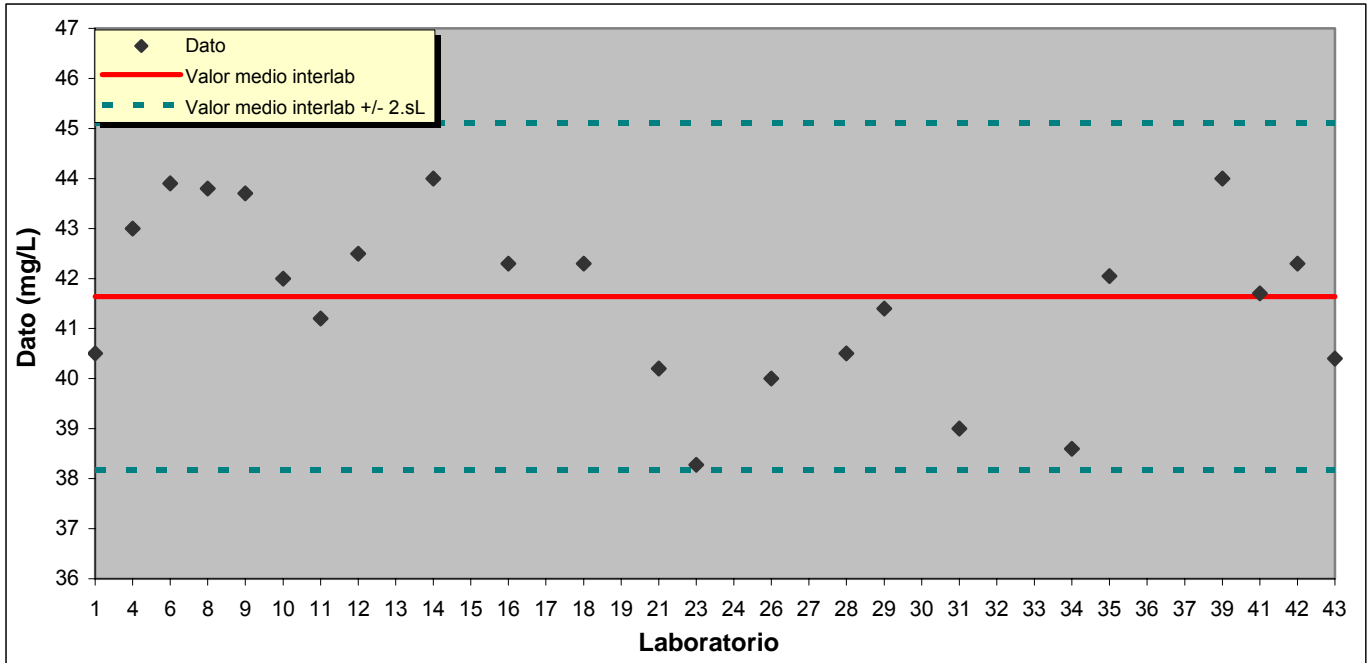
Parámetro z – Cloruro



Laboratorios cuyos valores z exceden el ámbito del gráfico: 13 y 38

**GRÁFICO 2**

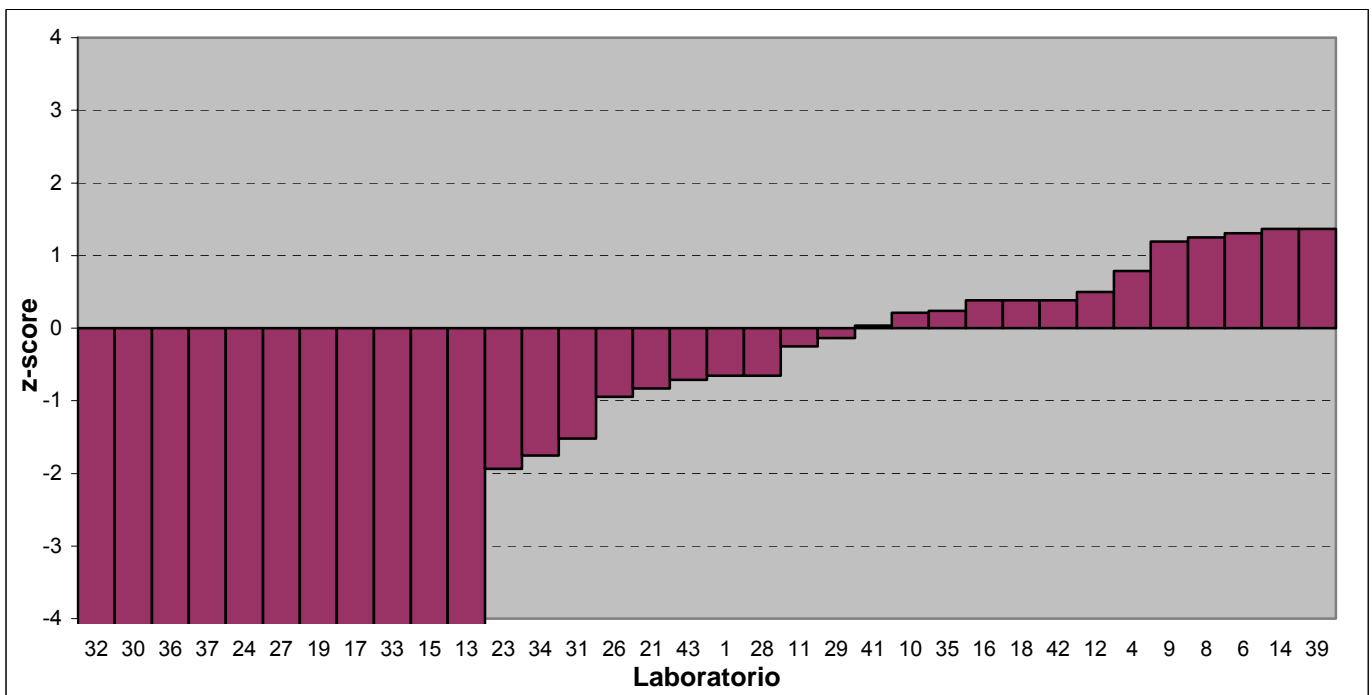
Datos enviados por los participantes – Nitrato



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 13, 15, 17, 19, 24, 27, 30, 32, 33, 36 y 37

**GRÁFICO 14**

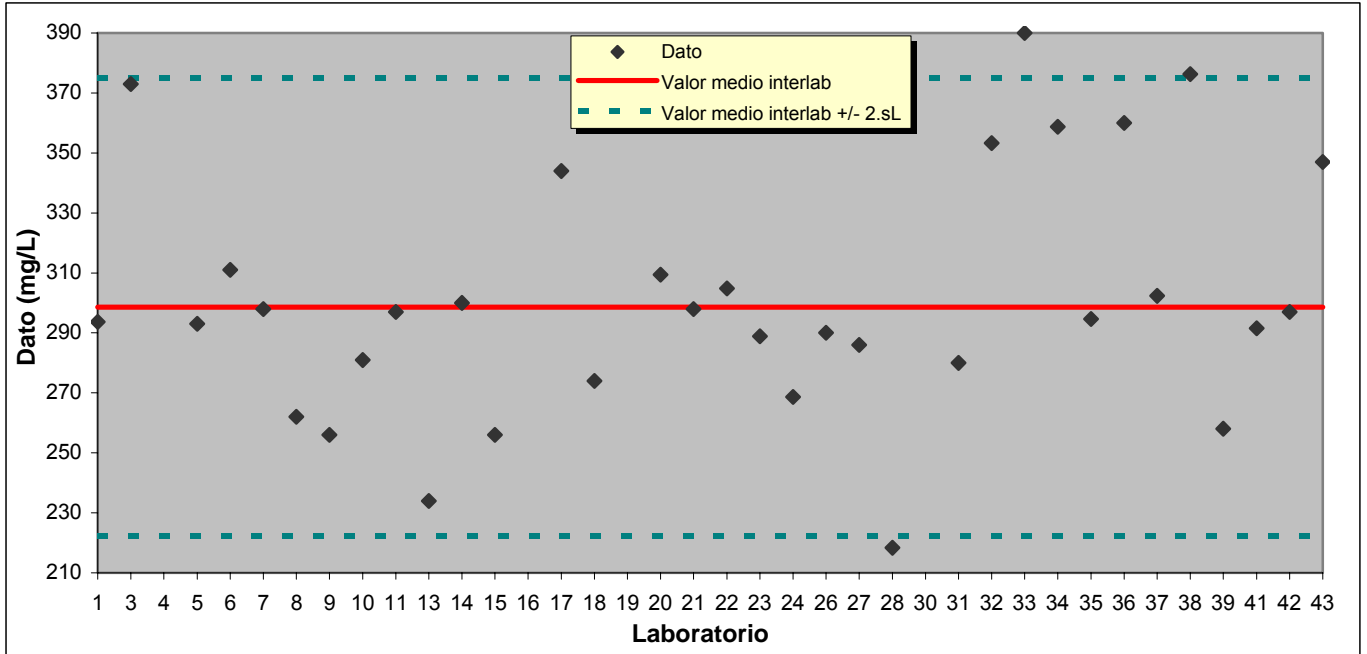
Parámetro z – Nitrato



Laboratorios cuyos valores z exceden el ámbito del gráfico: 13, 15, 17, 19, 24, 27, 30, 32, 33, 36 y 37

**GRÁFICO 3**

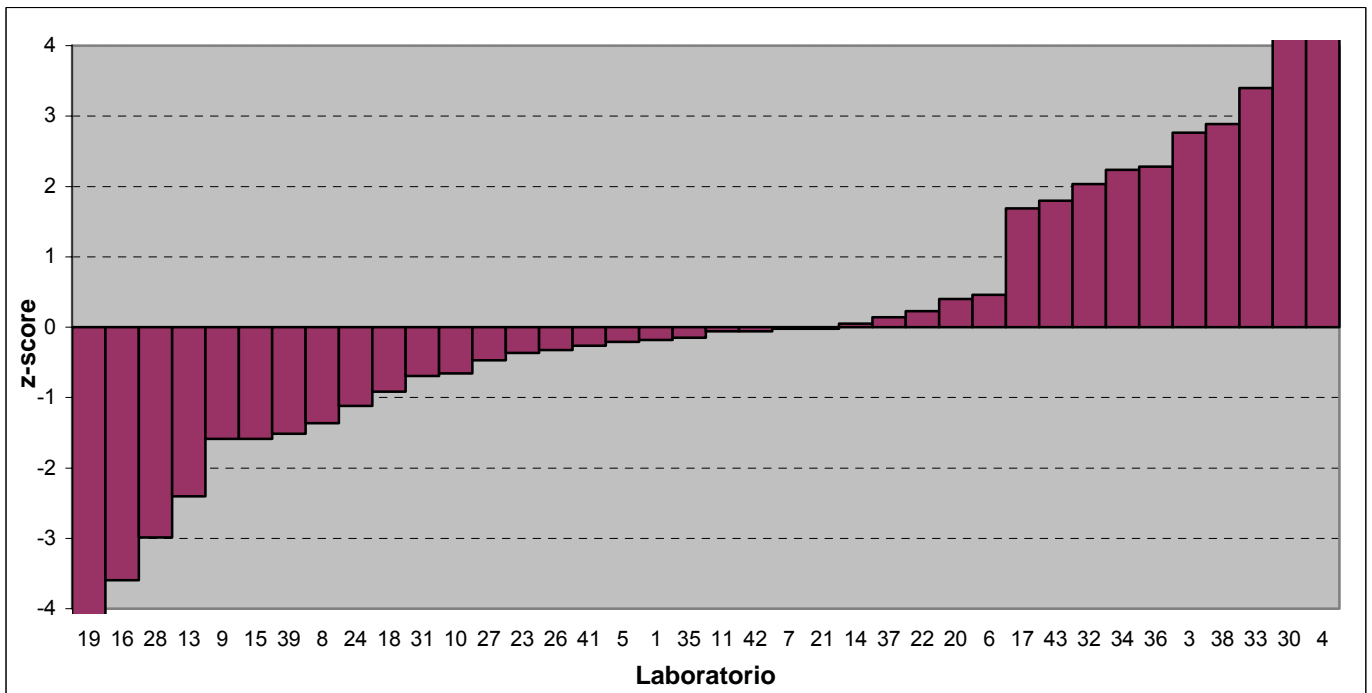
Datos enviados por los participantes – Sulfato



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 4, 16, 19 y 30

**GRÁFICO 15**

Parámetro z – Sulfato

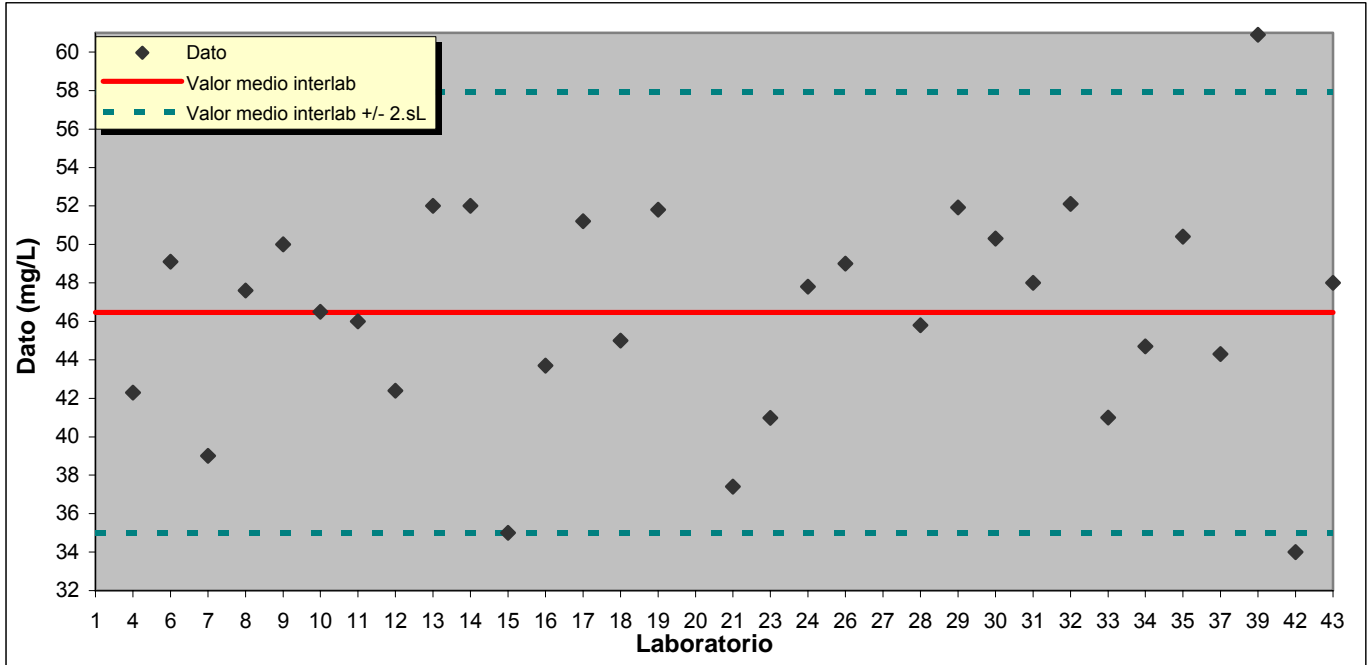


Laboratorios cuyos valores z exceden el ámbito del gráfico: 4, 19 y 30



**GRÁFICO 4**

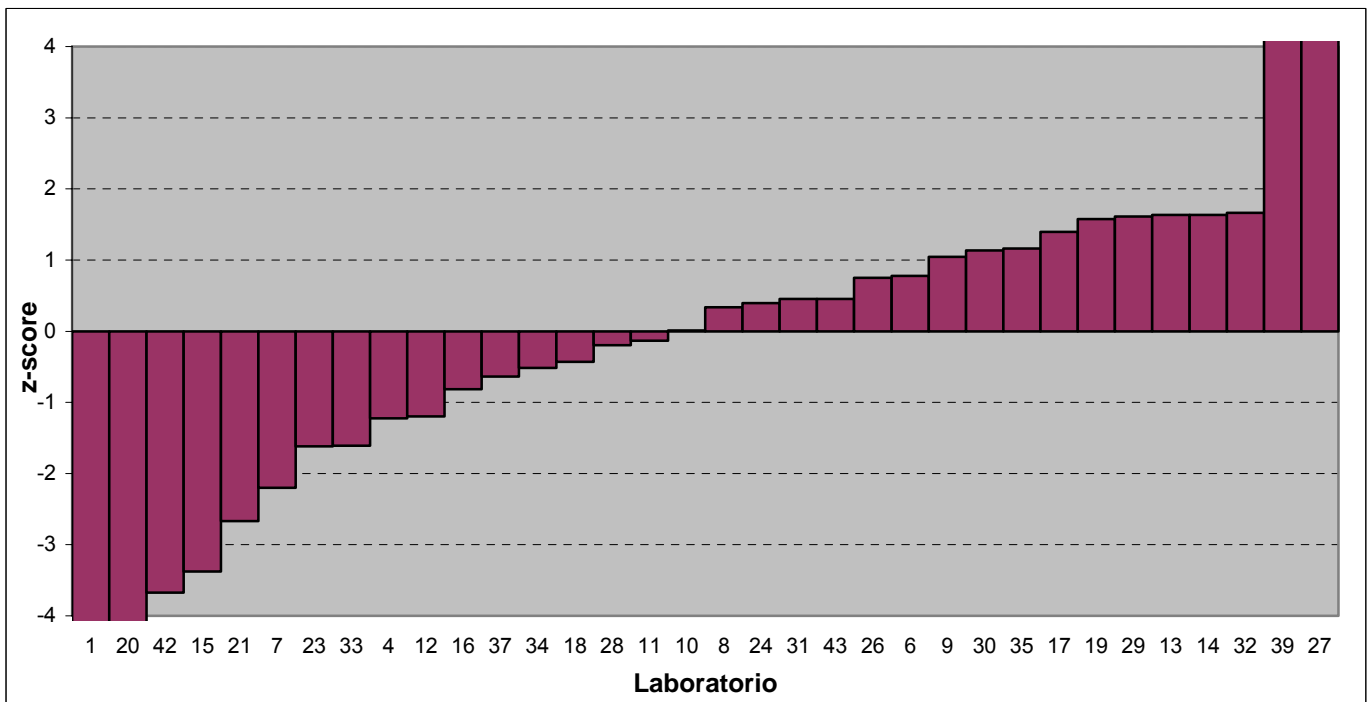
Datos enviados por los participantes – Calcio



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 1, 20 y 27

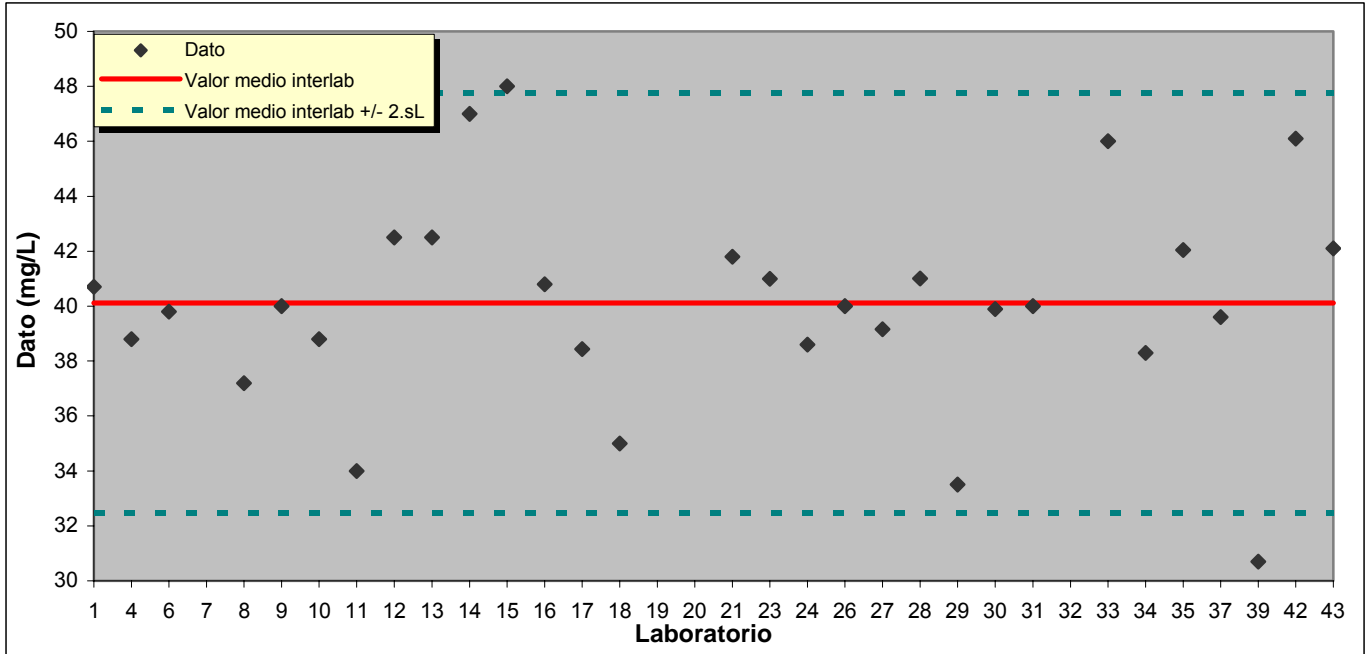
**GRÁFICO 16**

Parámetro z – Calcio



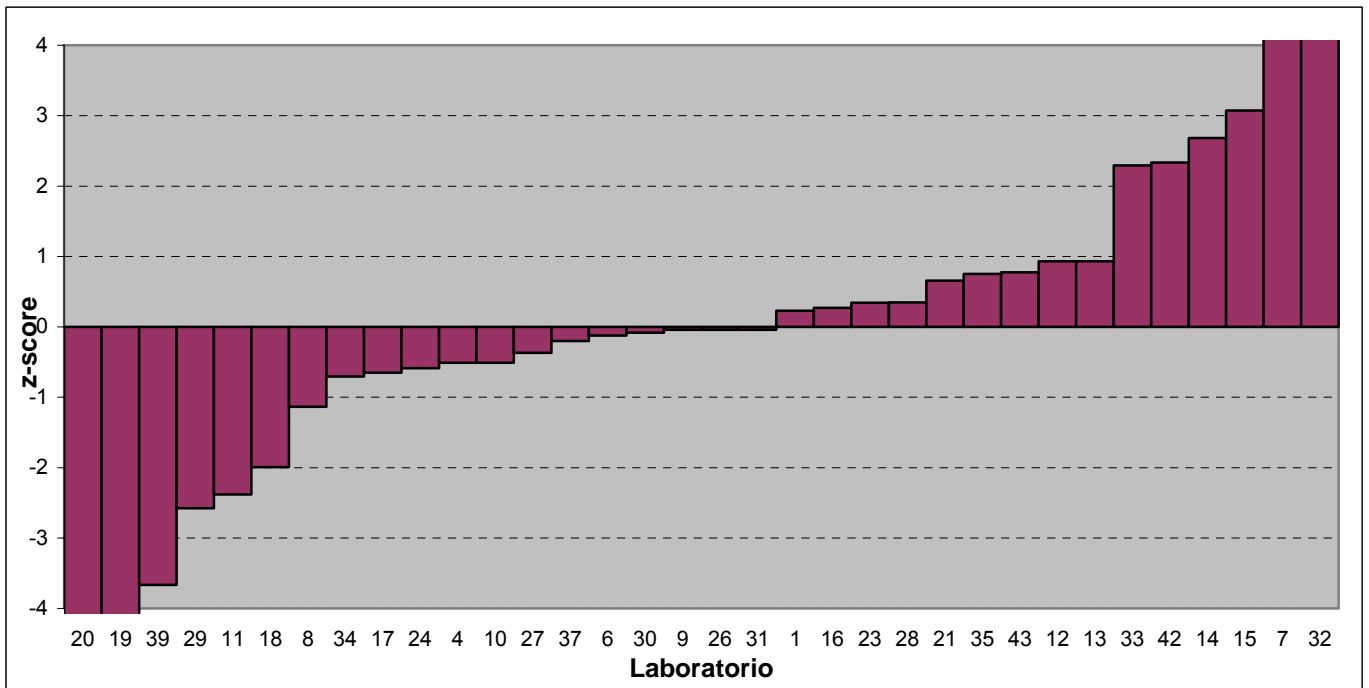
Laboratorios cuyos valores z exceden el ámbito del gráfico: 1, 20, 27 y 39

**GRÁFICO 5**  
Datos enviados por los participantes – Magnesio



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 7, 19, 20 y 32

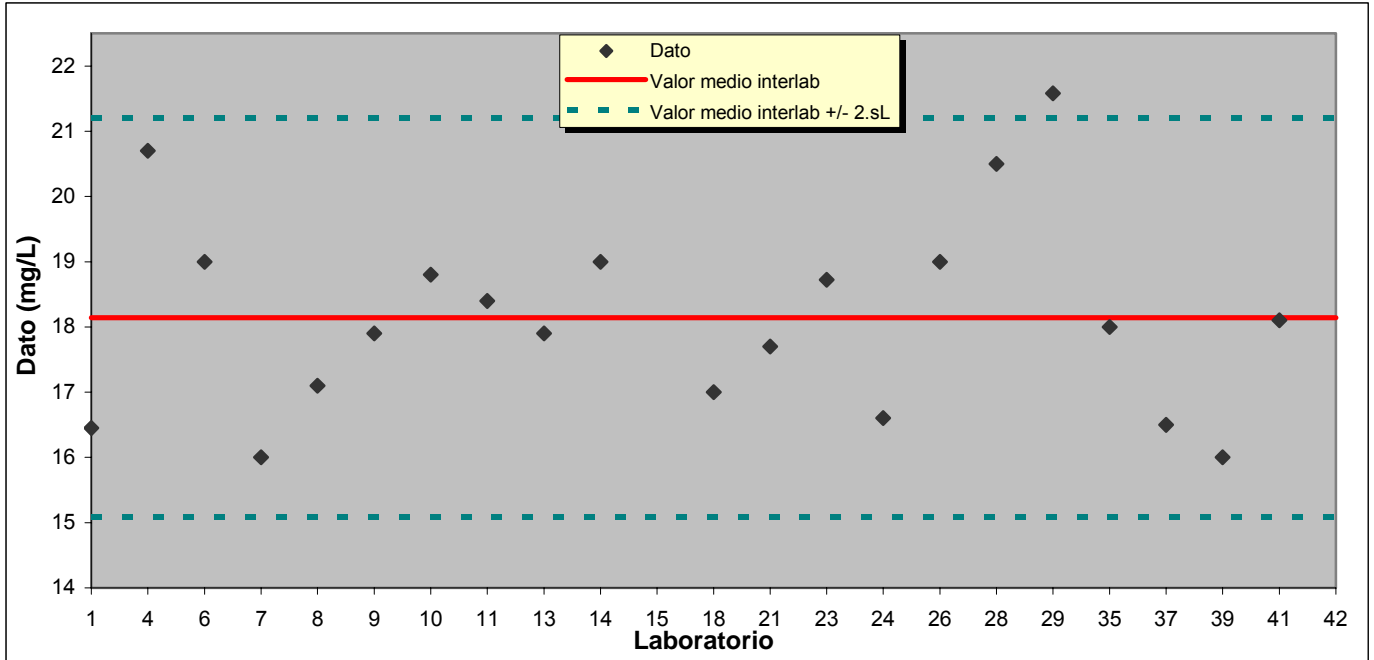
**GRÁFICO 17**  
Parámetro z – Magnesio



Laboratorios cuyos valores z exceden el ámbito del gráfico: 7, 19, 20 y 32

**GRÁFICO 6**

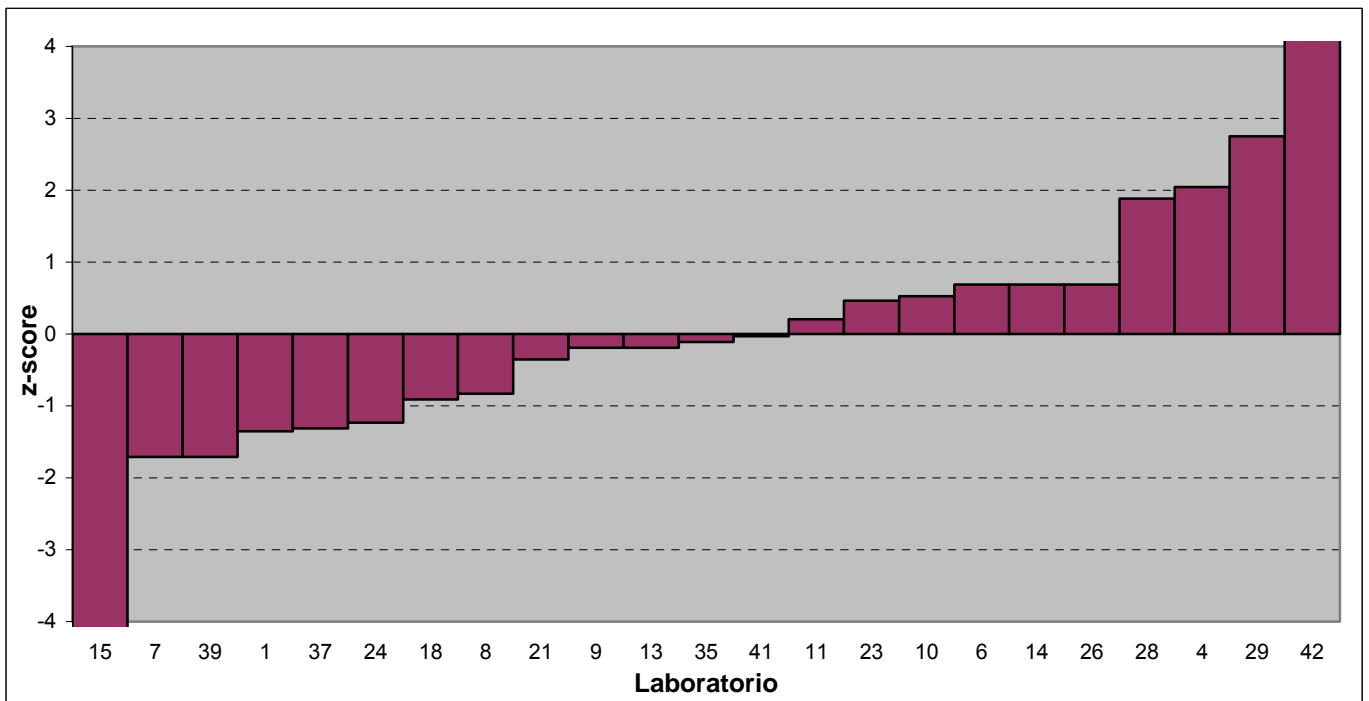
Datos enviados por los participantes – Potasio



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 15 y 42

**GRÁFICO 18**

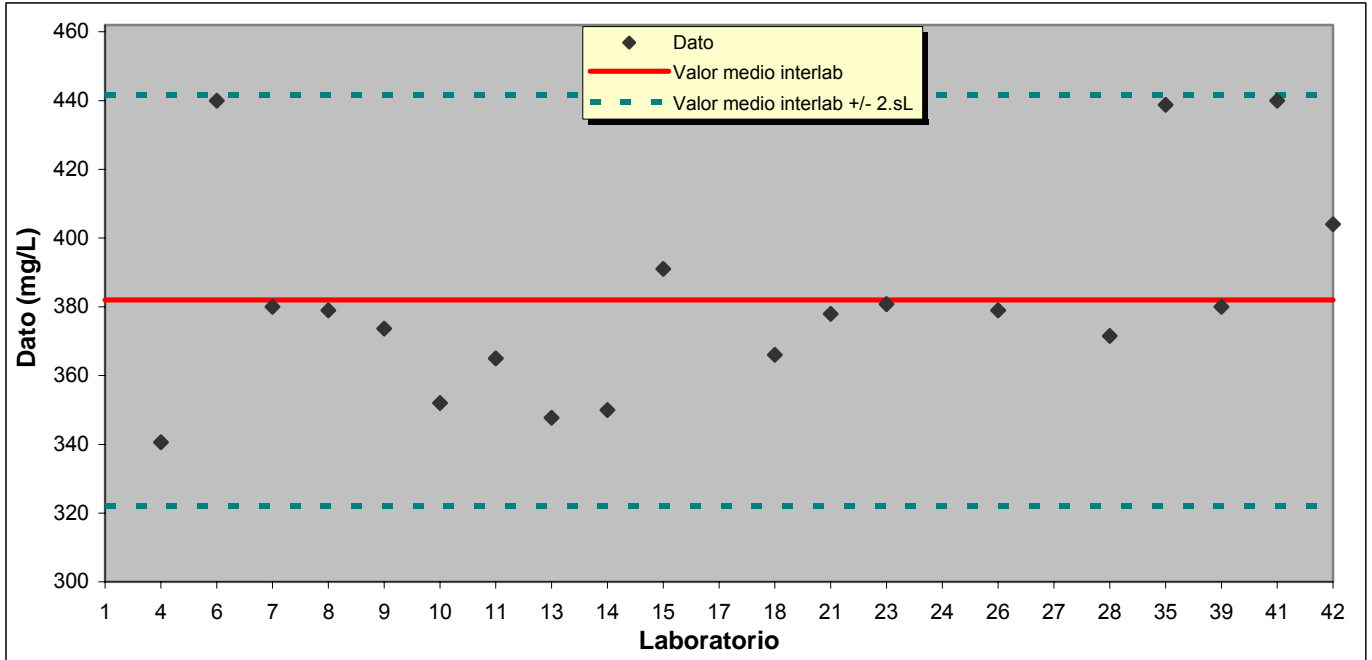
Parámetro z – Potasio



Laboratorios cuyos valores z exceden el ámbito del gráfico: 15 y 42

**GRÁFICO 7**

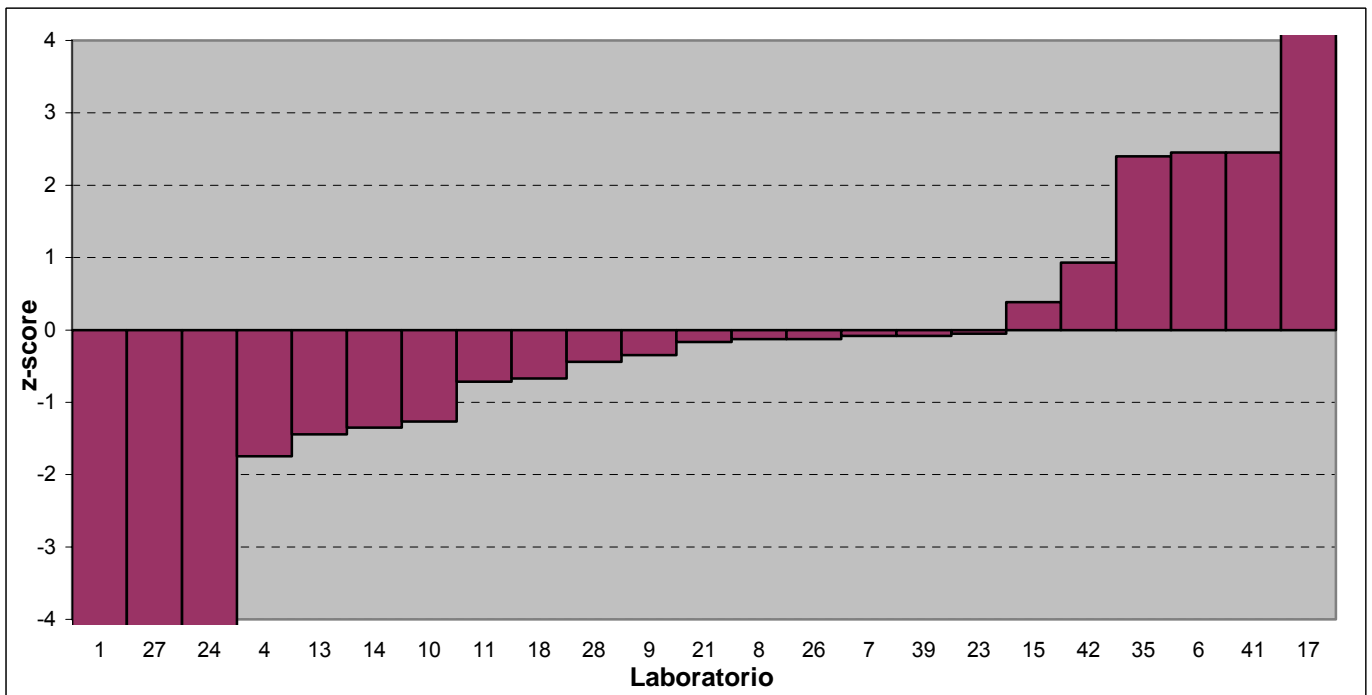
Datos enviados por los participantes – Sodio



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 1, 17, 24 y 27

**GRÁFICO 19**

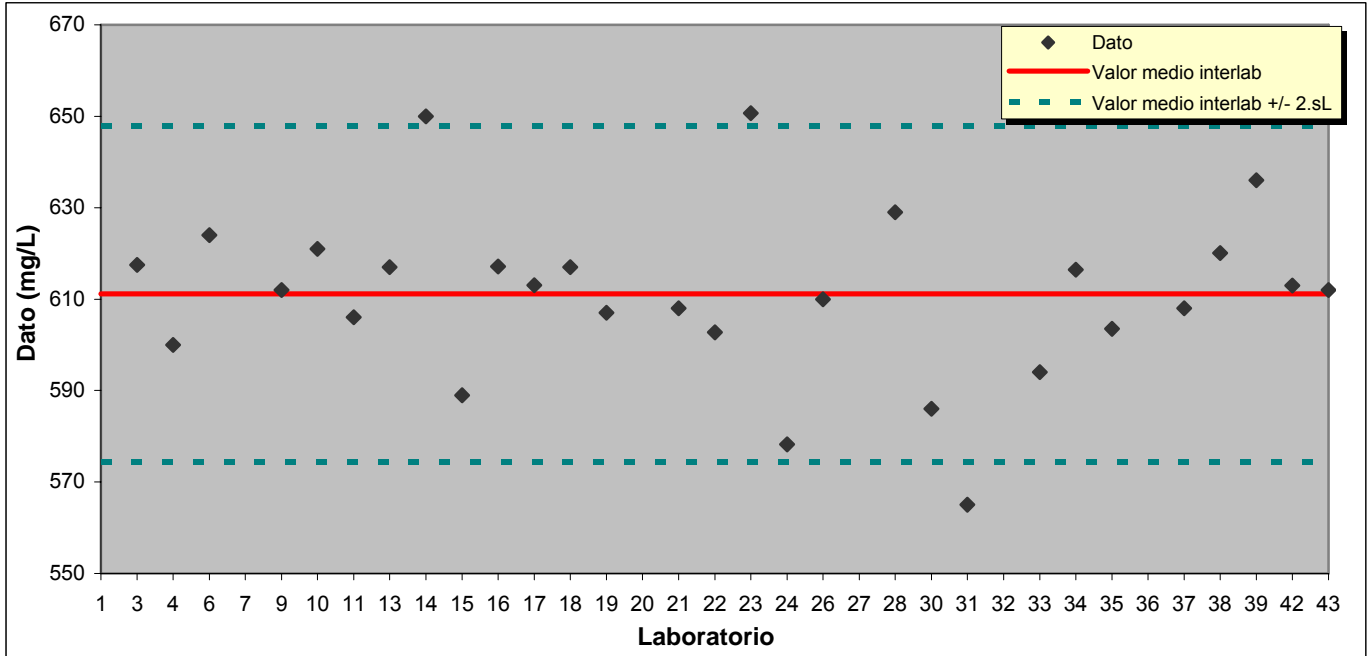
Parámetro z – Sodio



Laboratorios cuyos valores z exceden el ámbito del gráfico: 1, 17, 24 y 27

**GRÁFICO 8**

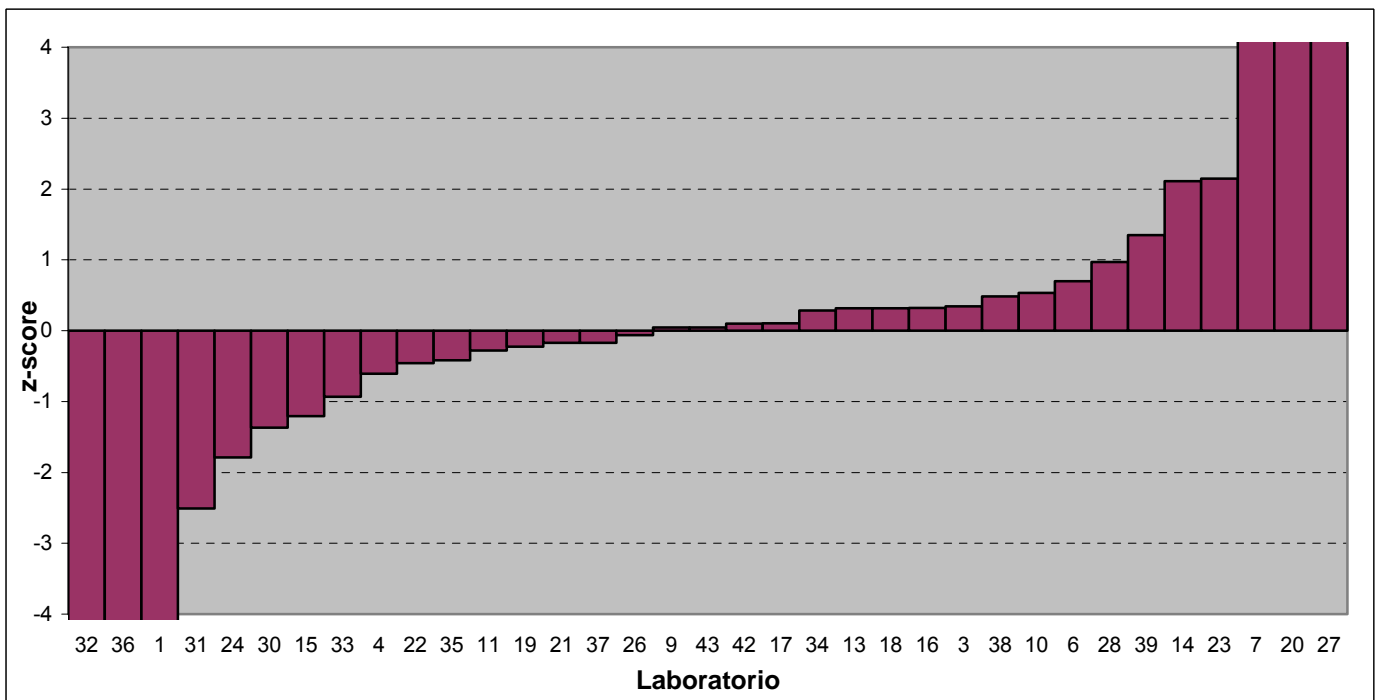
Datos enviados por los participantes – Alcalinidad total



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 1, 7, 20, 27, 32 y 36

**GRÁFICO 20**

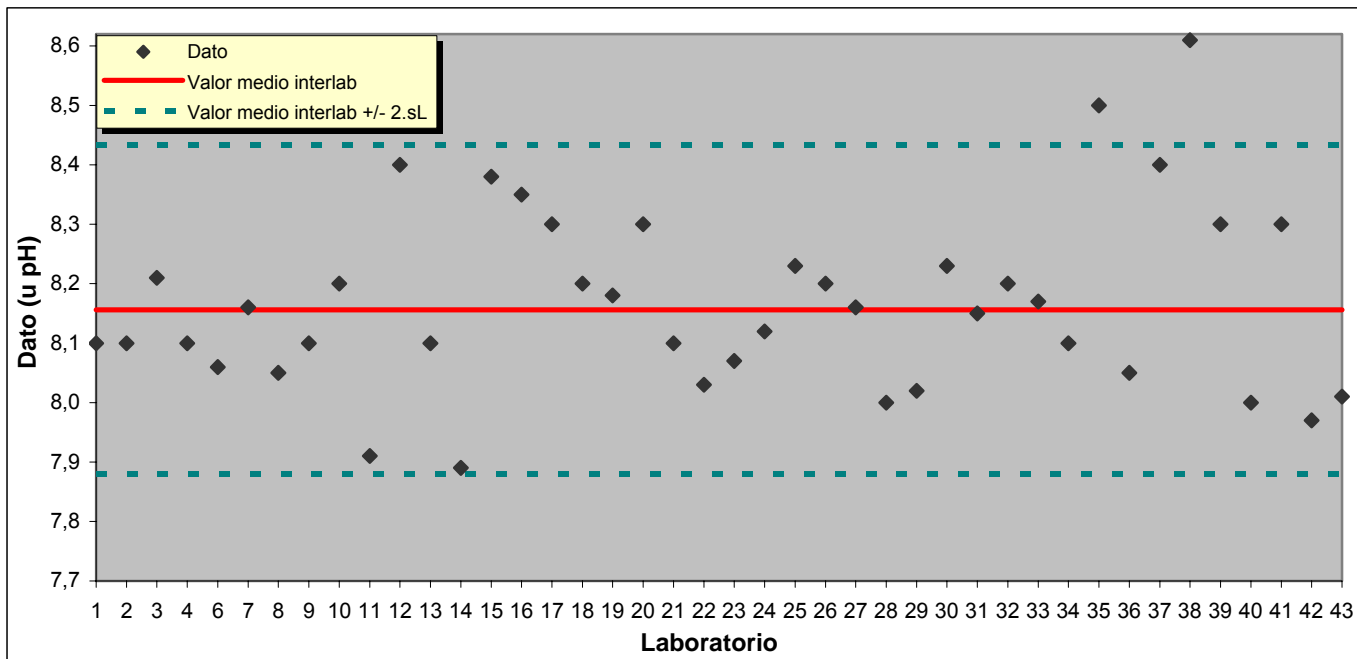
Parámetro z – Alcalinidad total



Laboratorios cuyos valores z exceden el ámbito del gráfico: 1, 7, 20, 27, 32 y 36

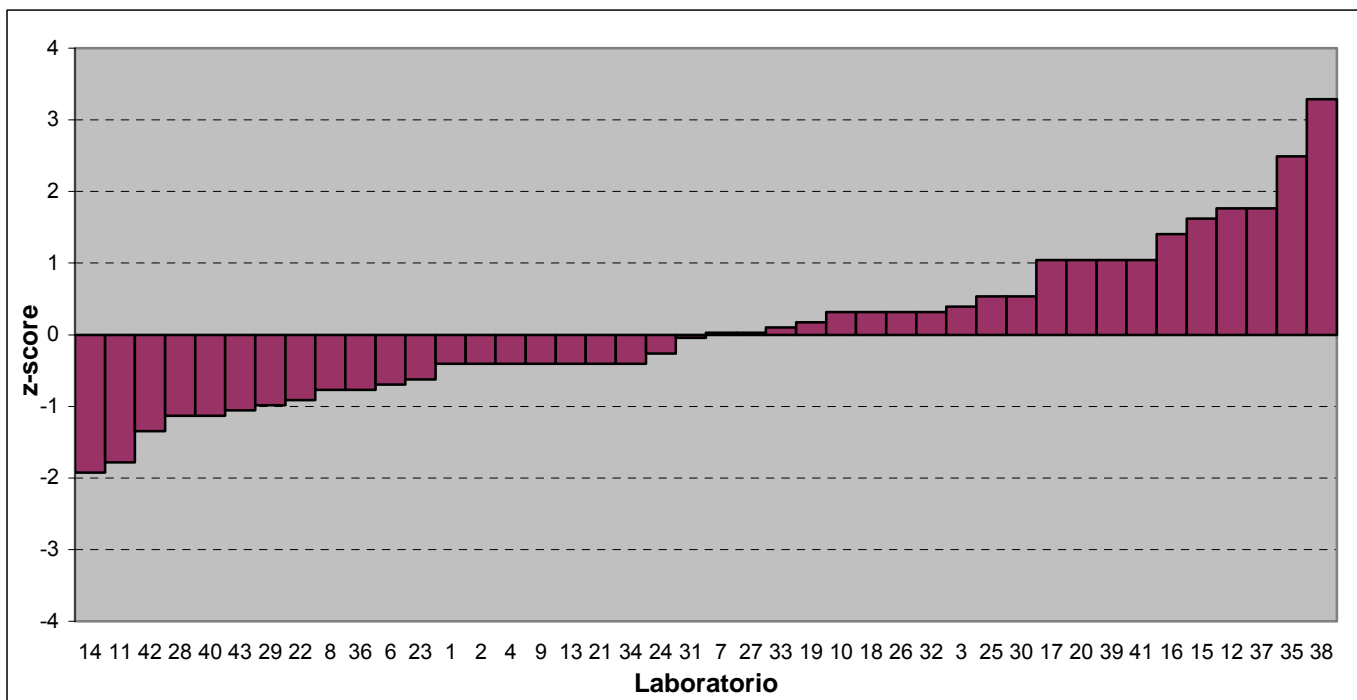
**GRÁFICO 9**

Datos enviados por los participantes – pH



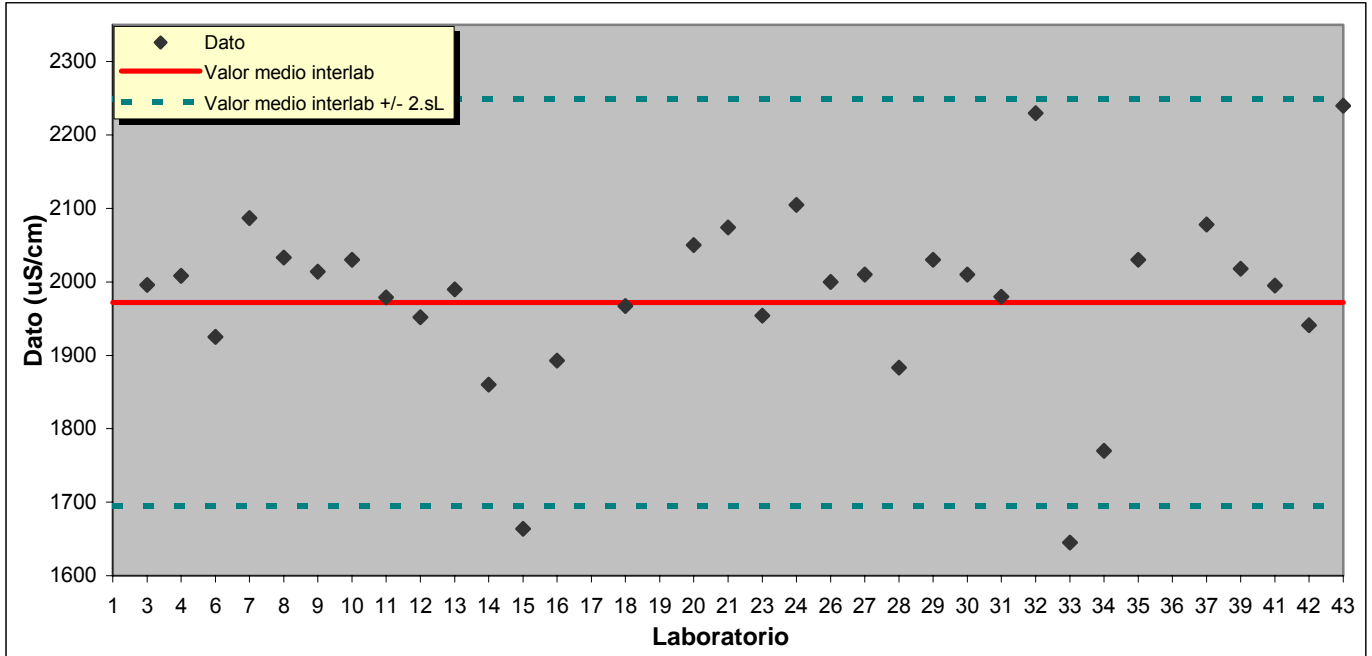
**GRÁFICO 21**

Parámetro z – pH



**GRÁFICO 10**

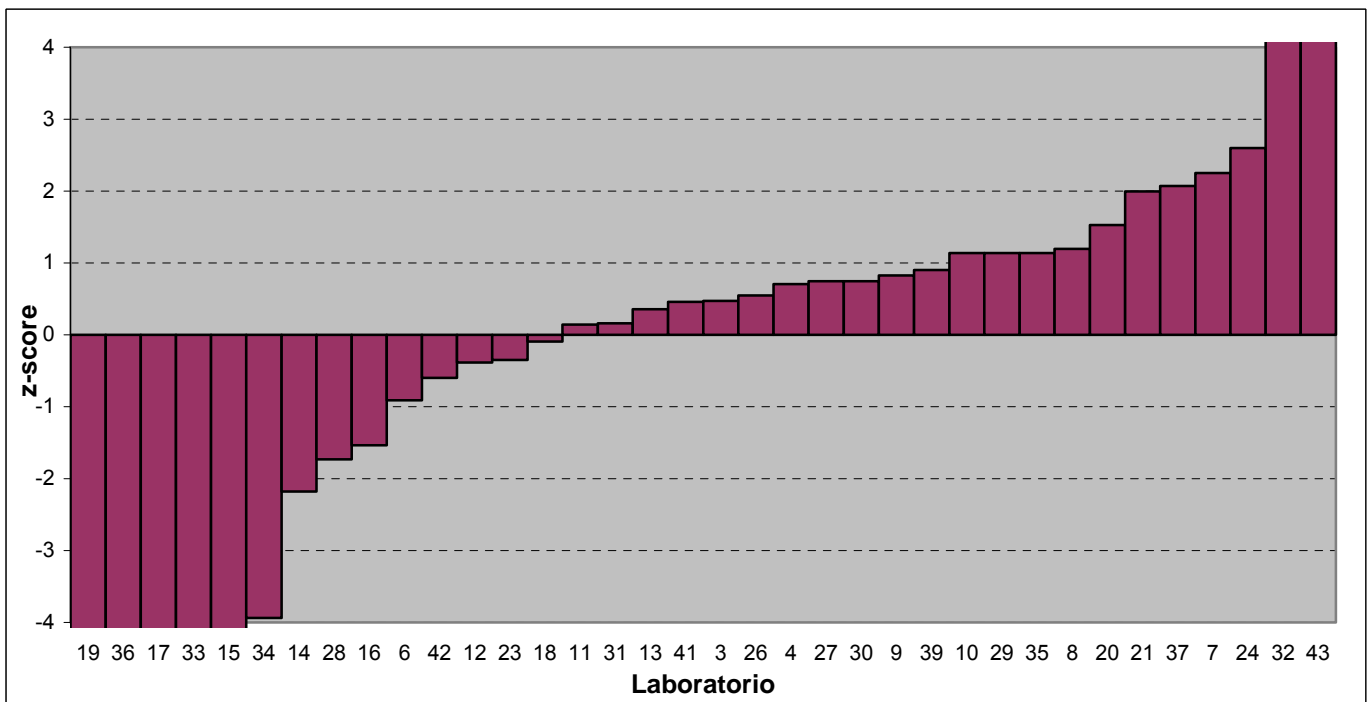
Datos enviados por los participantes – Conductividad



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 17, 19 y 36

**GRÁFICO 22**

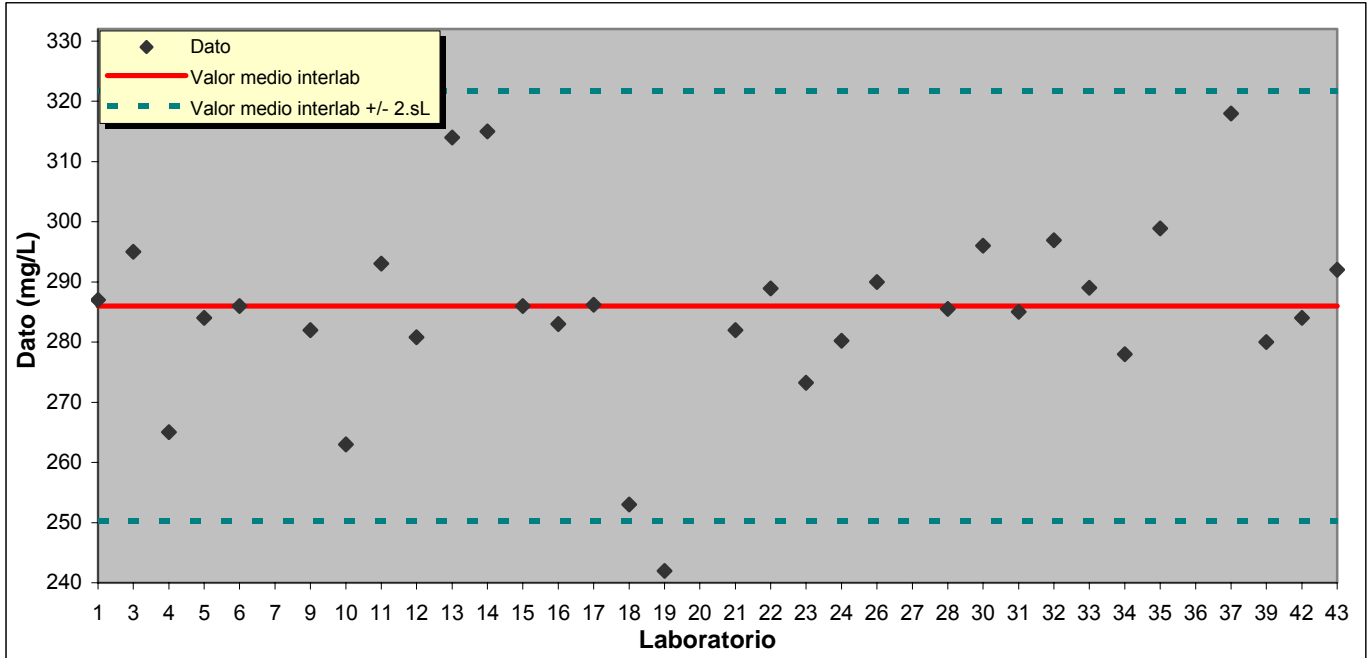
Parámetro z – Conductividad



Laboratorios cuyos valores z exceden el ámbito del gráfico: 15, 17, 19, 32, 33, 36 y 43 (laboratorio 1 no evaluado)

**GRÁFICO 11**

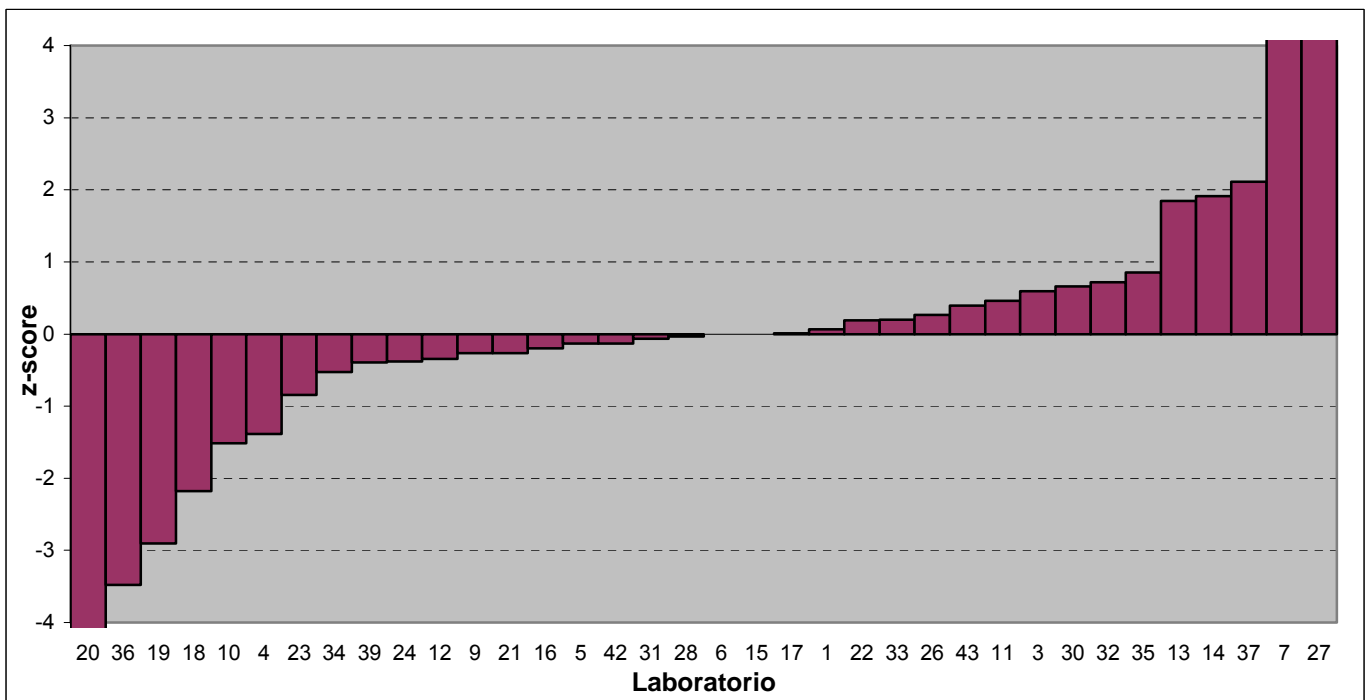
Datos enviados por los participantes – Dureza total



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 7, 20, 27 y 36

**GRÁFICO 23**

Parámetro z – Dureza total

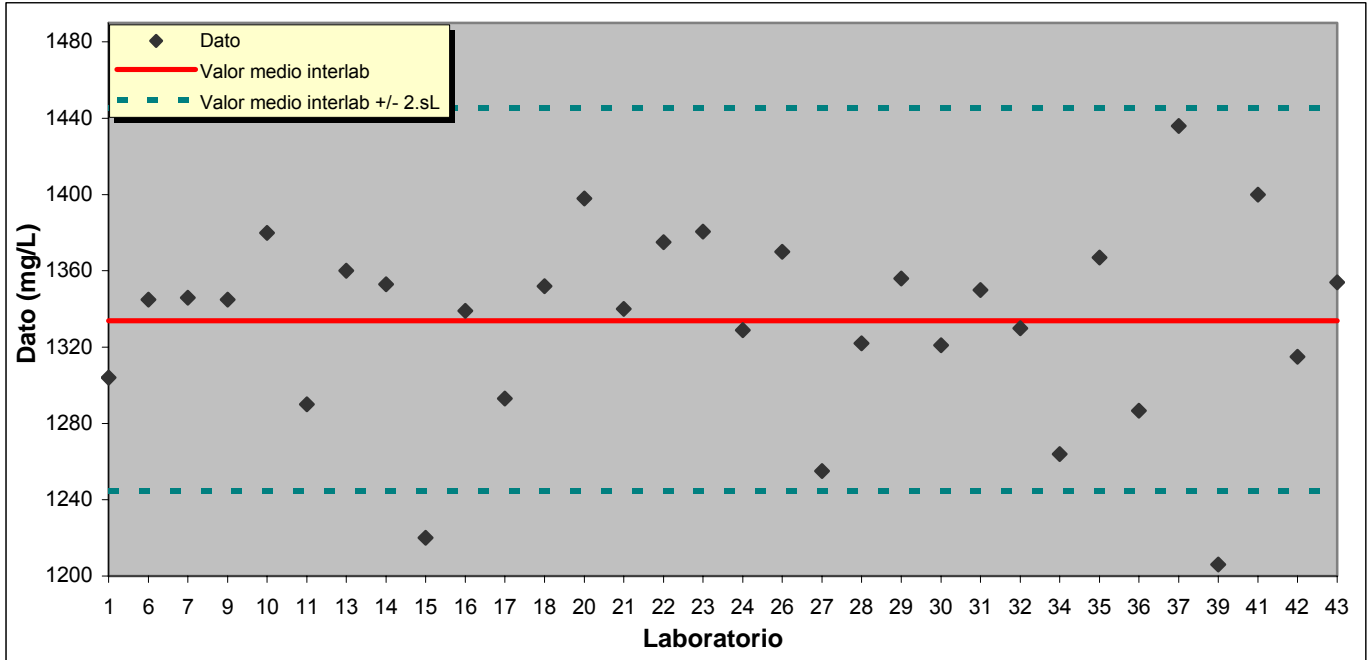


Laboratorios cuyos valores z exceden el ámbito del gráfico: 7, 20 y 27



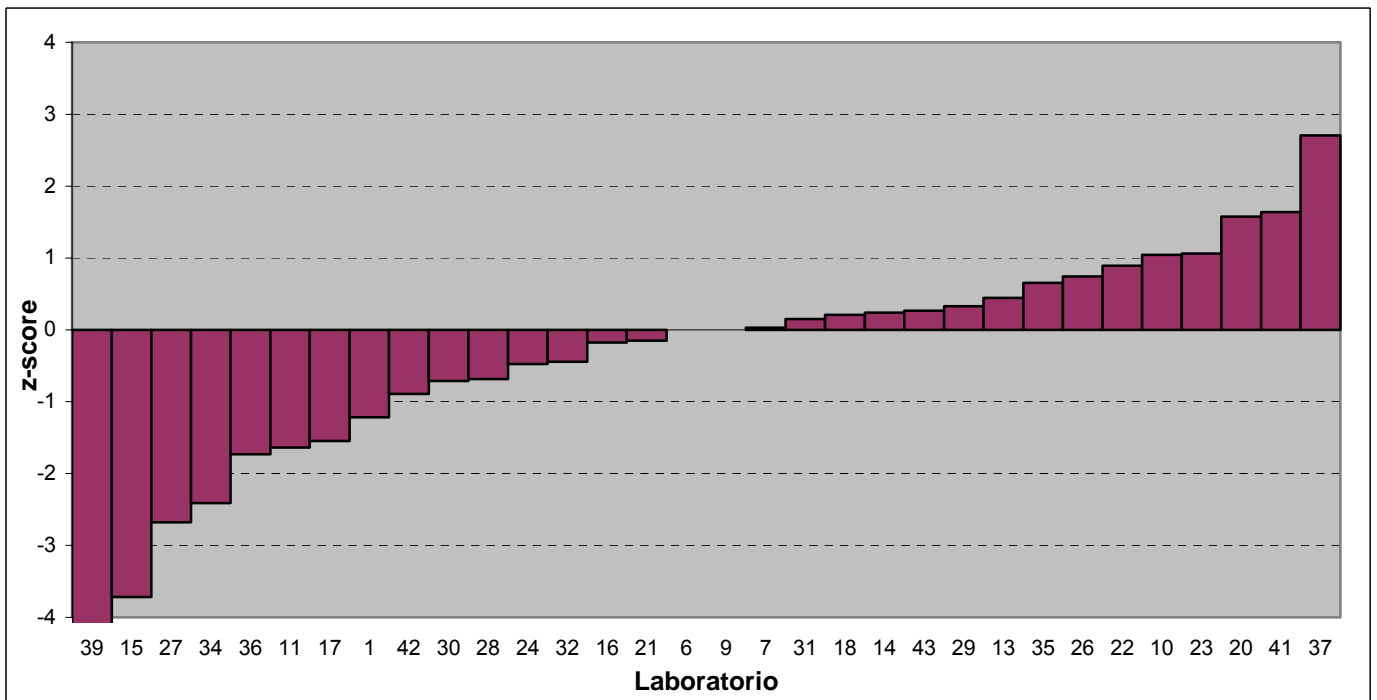
**GRÁFICO 12**

Datos enviados por los participantes – Sólidos totales



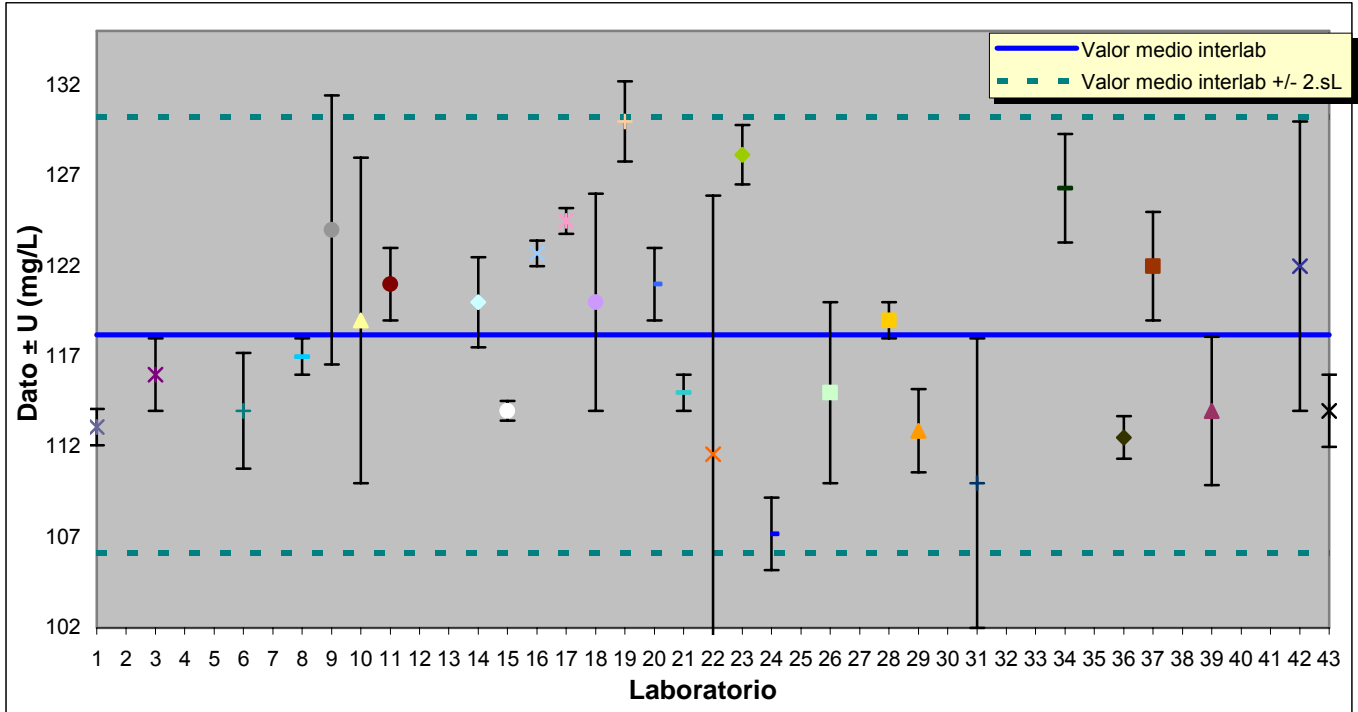
**GRÁFICO 24**

Parámetro z – Sólidos totales



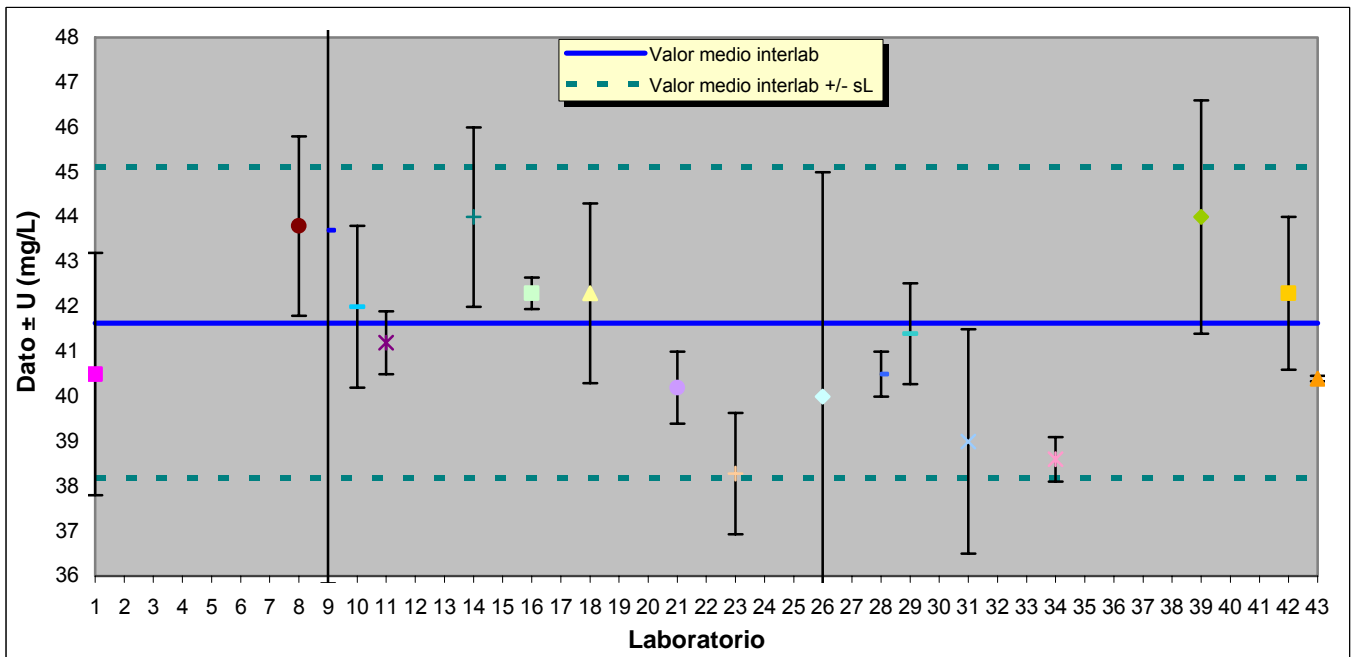
Laboratorio cuyo valor z excede el ámbito del gráfico: 39

**GRÁFICO 25**  
Incertidumbres - Cloruro



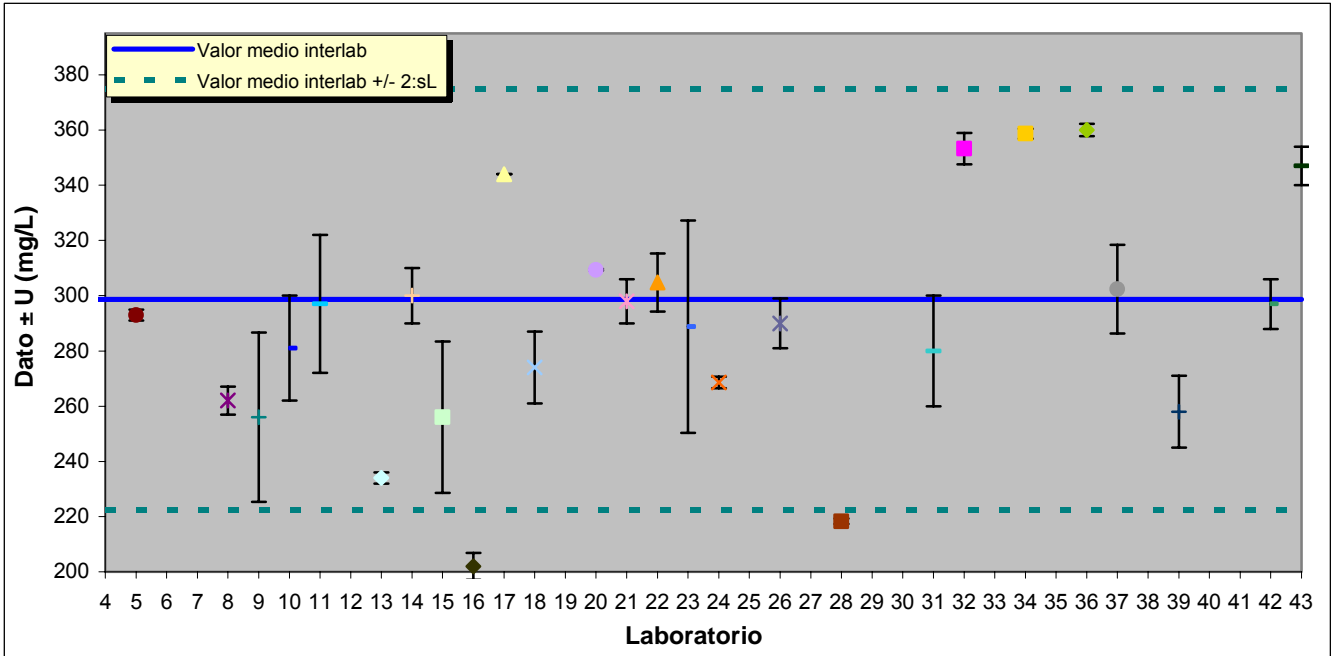
Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico: 13

**GRÁFICO 26**  
Incertidumbres - Nitrato

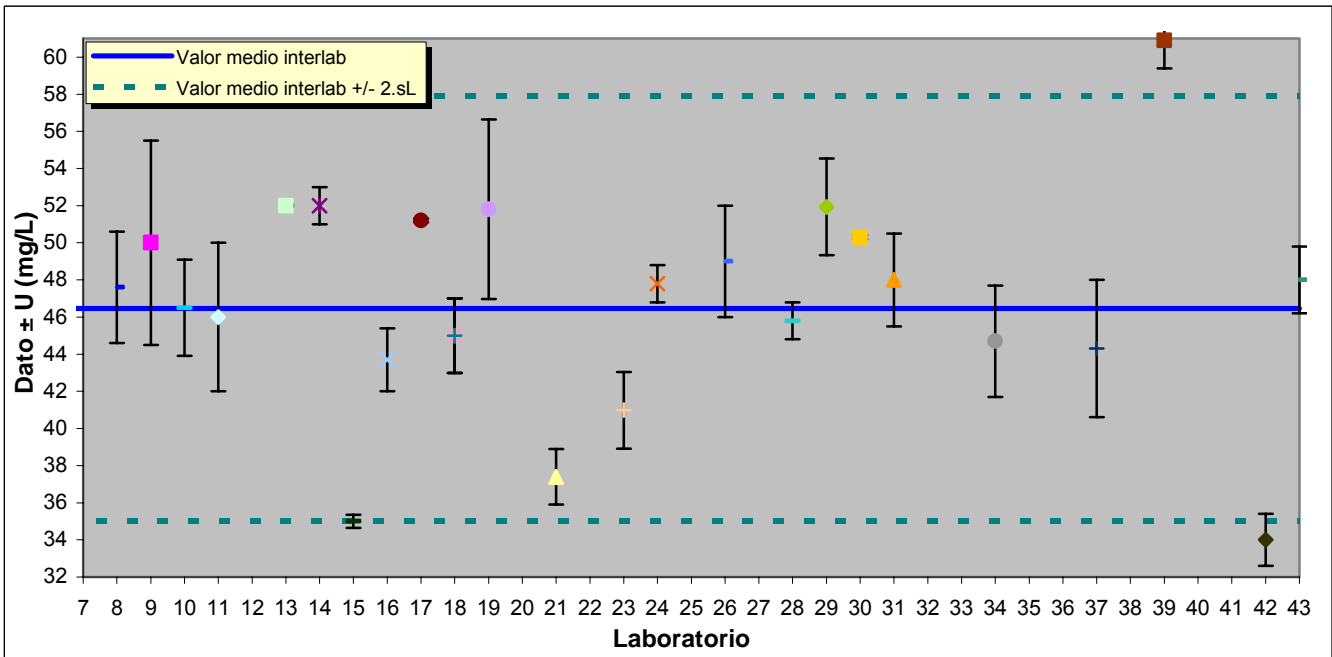


Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 13, 15, 17, 19, 24, 32, 36 y 37

**GRÁFICO 27**  
Incertidumbres - Sulfato

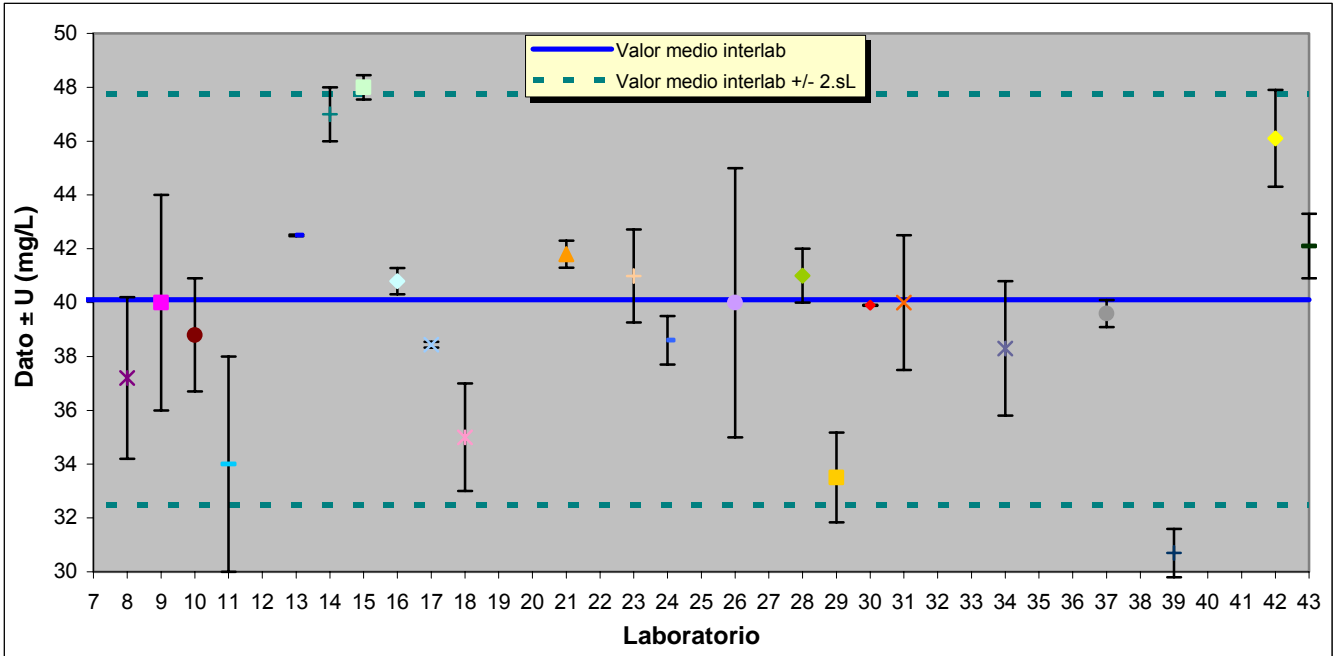


**GRÁFICO 28**  
Incertidumbres - Calcio



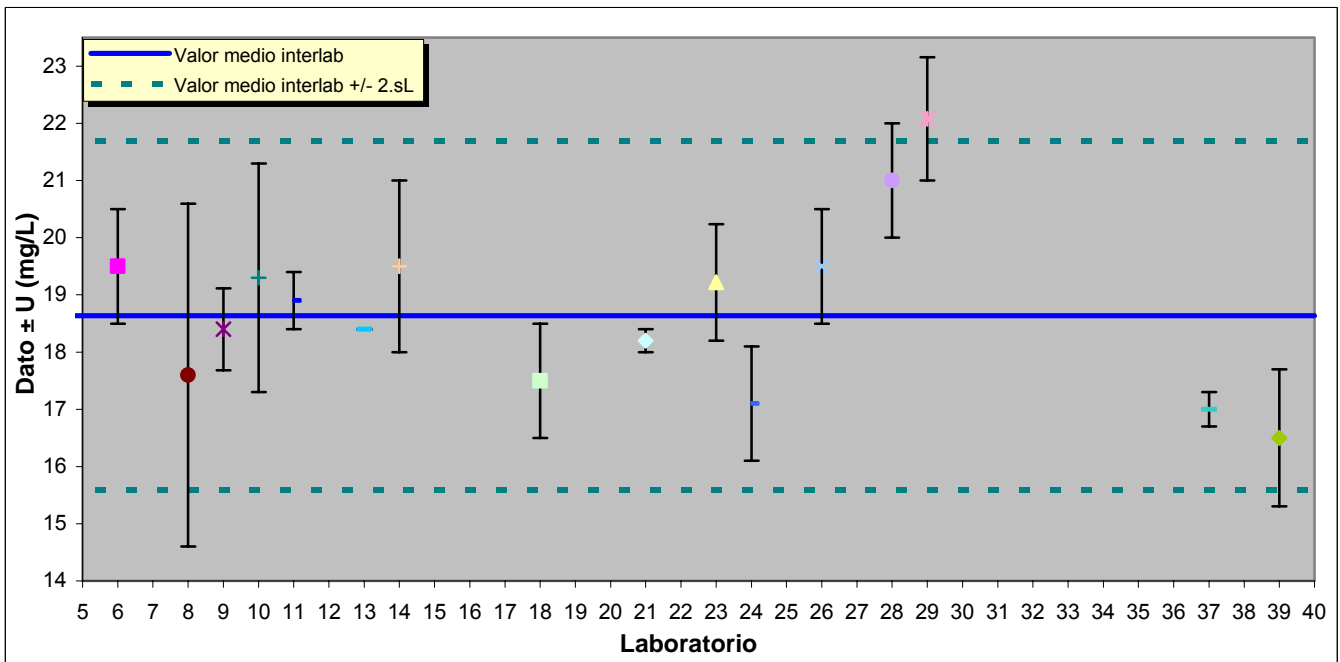
Laboratorio cuyo valor excede el ámbito del gráfico: 20

**GRÁFICO 29**  
Incertidumbres - Magnesio



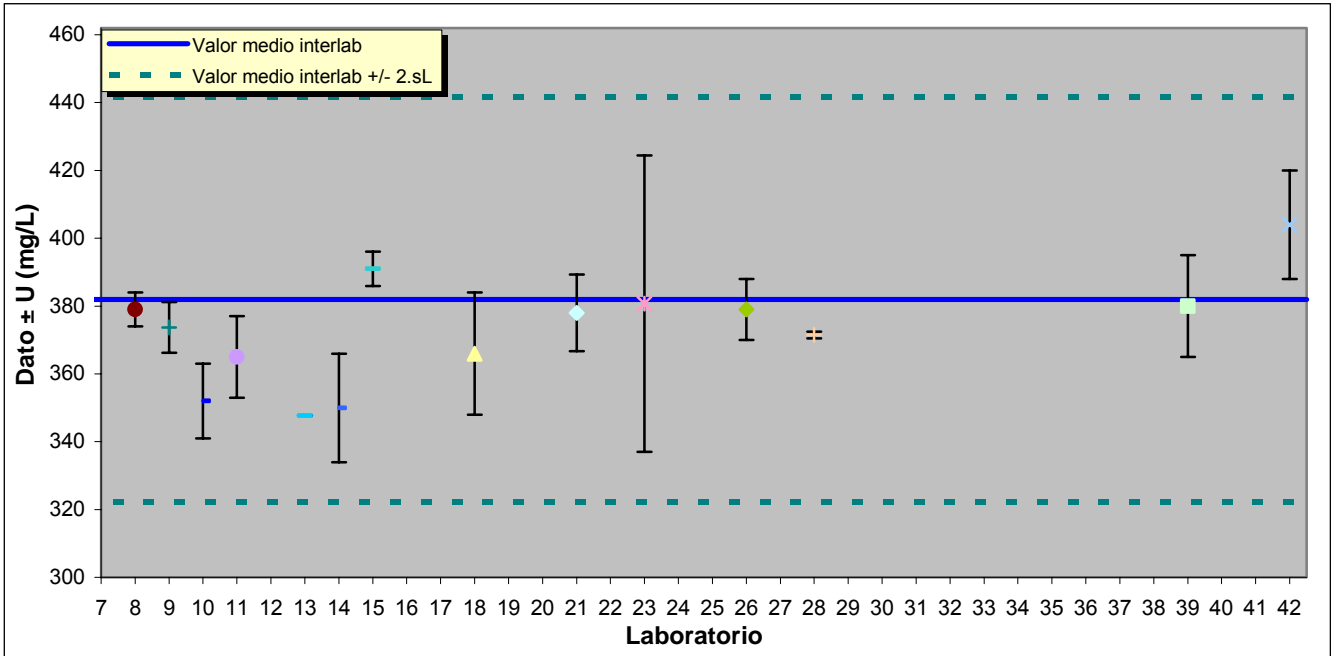
Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 19, 20 y 32

**GRÁFICO 30**  
Incertidumbres - Potasio



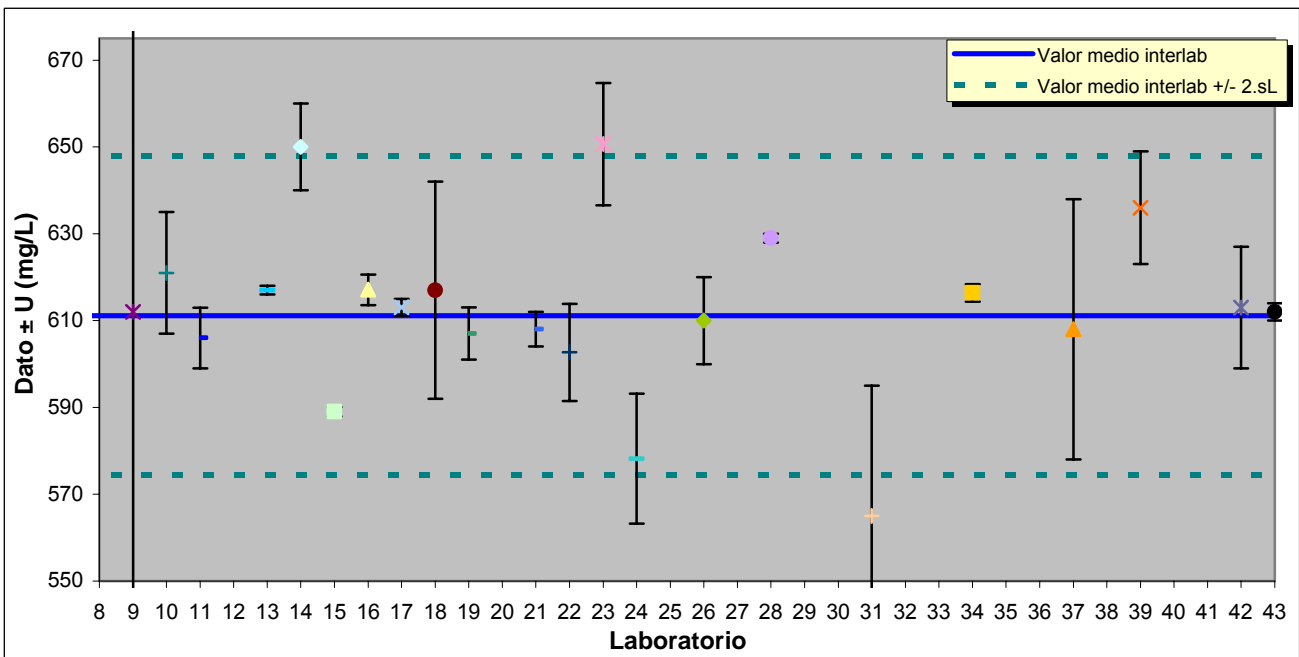
Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 15 y 42

**GRÁFICO 31**  
Incertidumbres - Sodio



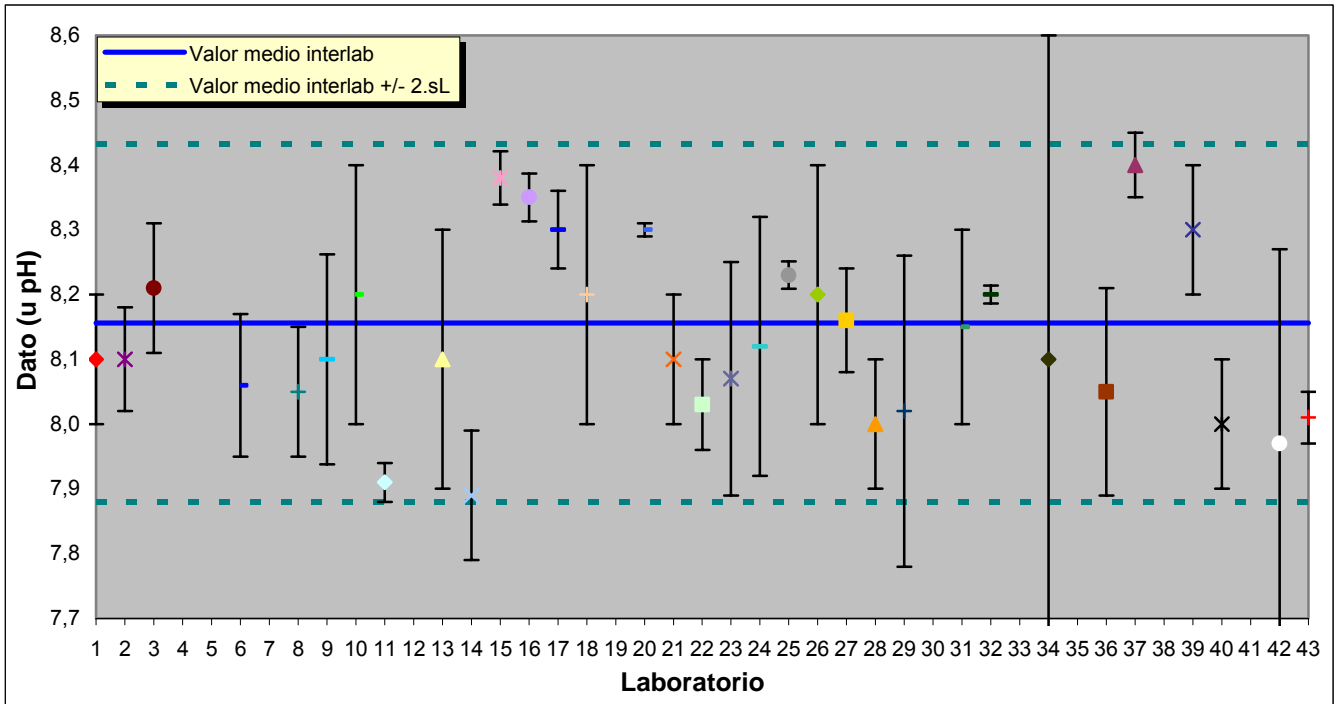
Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 17 y 24

**GRÁFICO 32**  
Incertidumbres – Alcalinidad Total

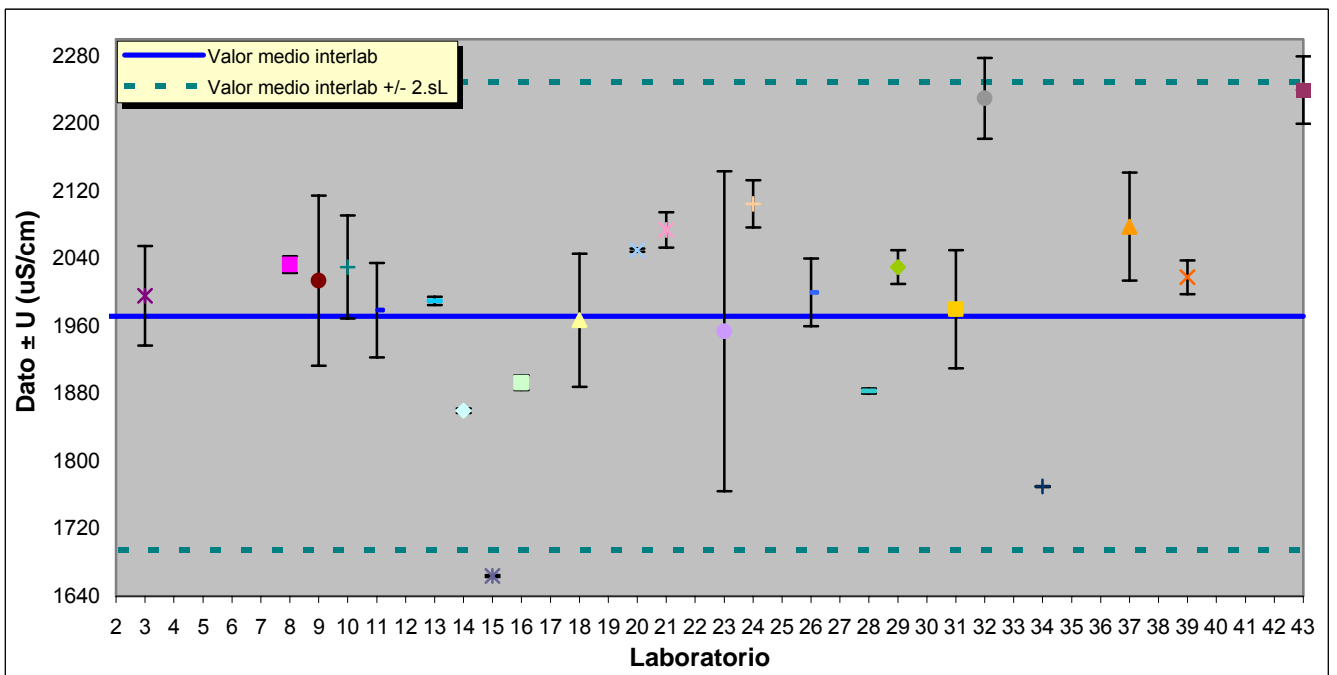


Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 1, 20, 32 y 36

**GRÁFICO 33**  
Incertidumbres – pH

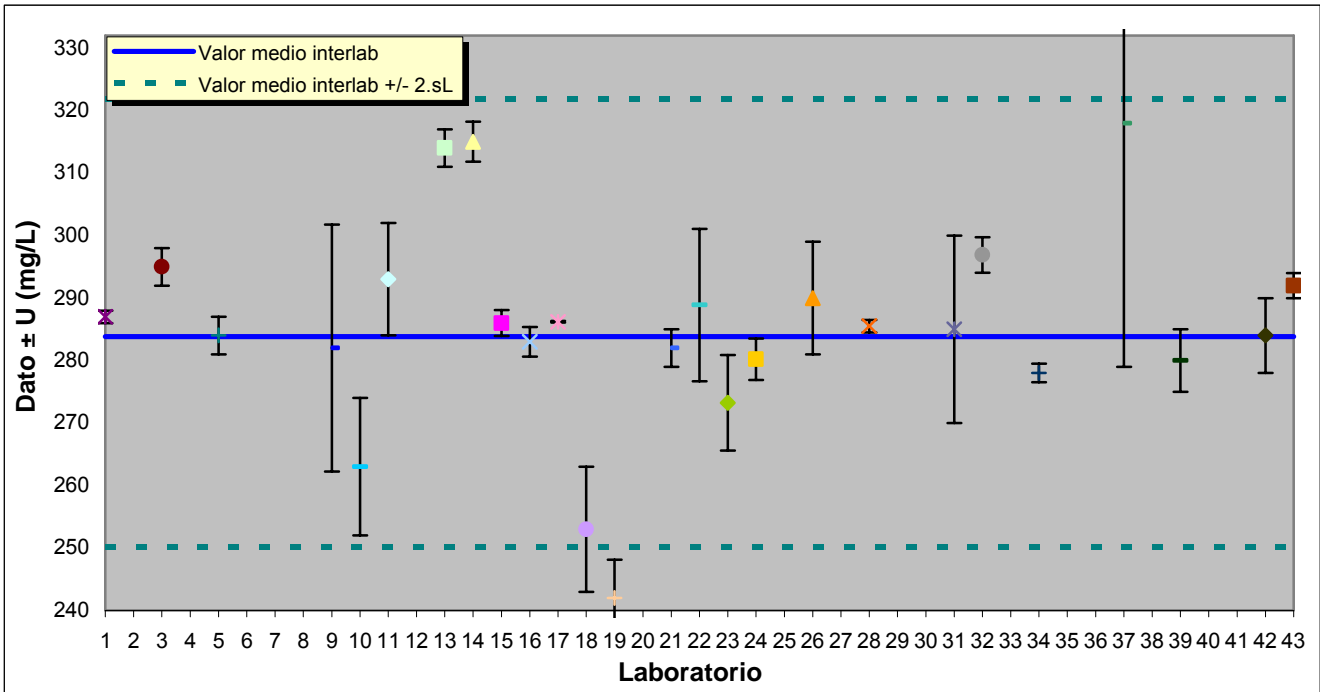


**GRÁFICO 34**  
Incertidumbres – Conductividad



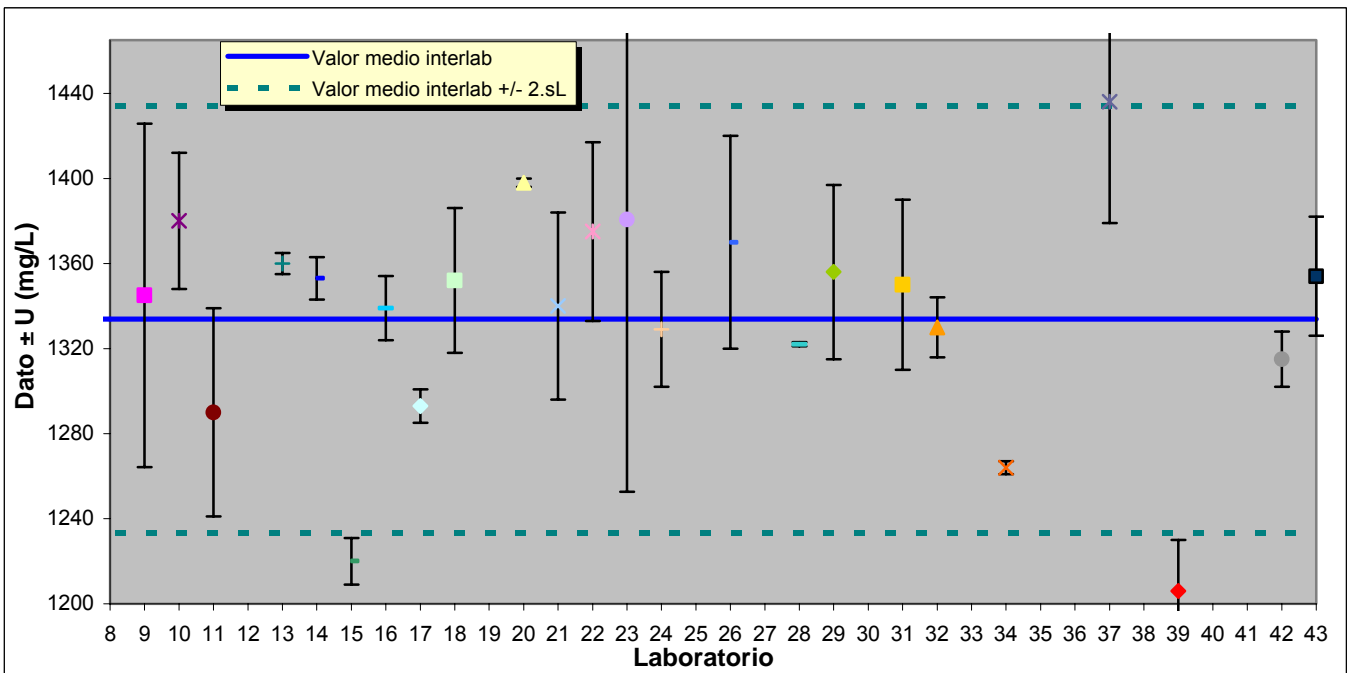
Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 17 y 36

**GRÁFICO 35**  
Incertidumbres – Dureza total

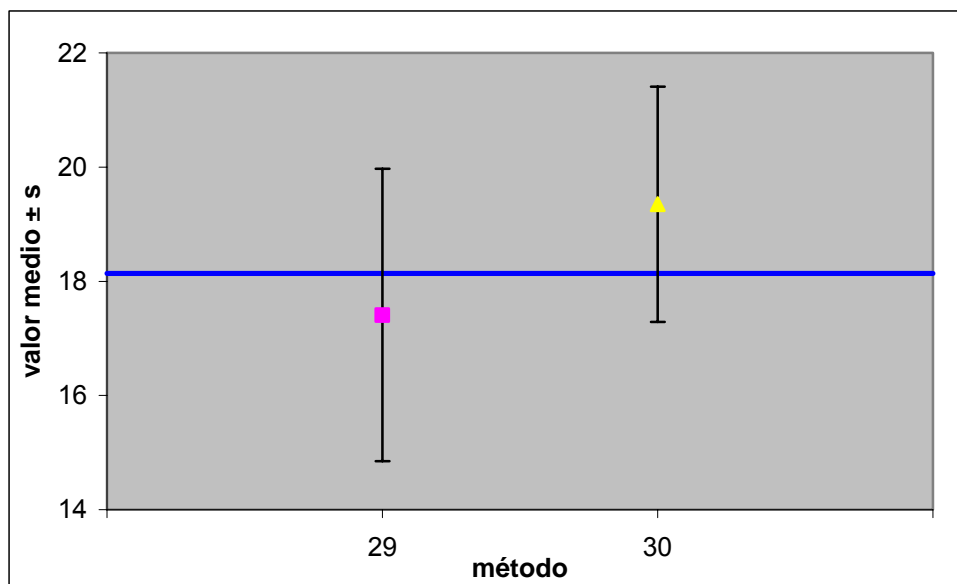


Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico: 20 y 36

**GRÁFICO 36**  
Incertidumbres – Sólidos totales

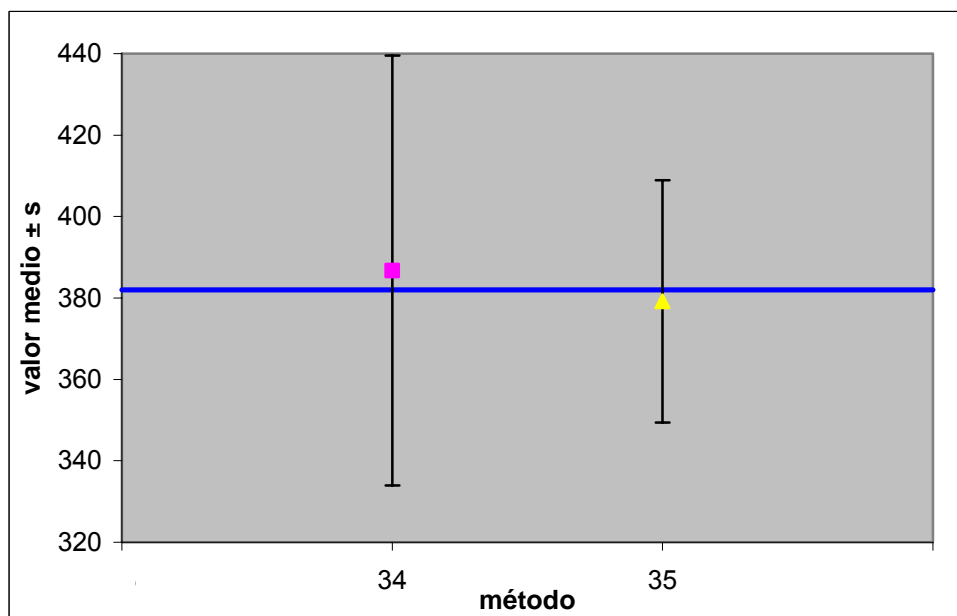


**GRÁFICO 37**  
Desviación según método – Potasio



29: Espectrometría de emisión (llama)  
30: Espectrometría de absorción atómica

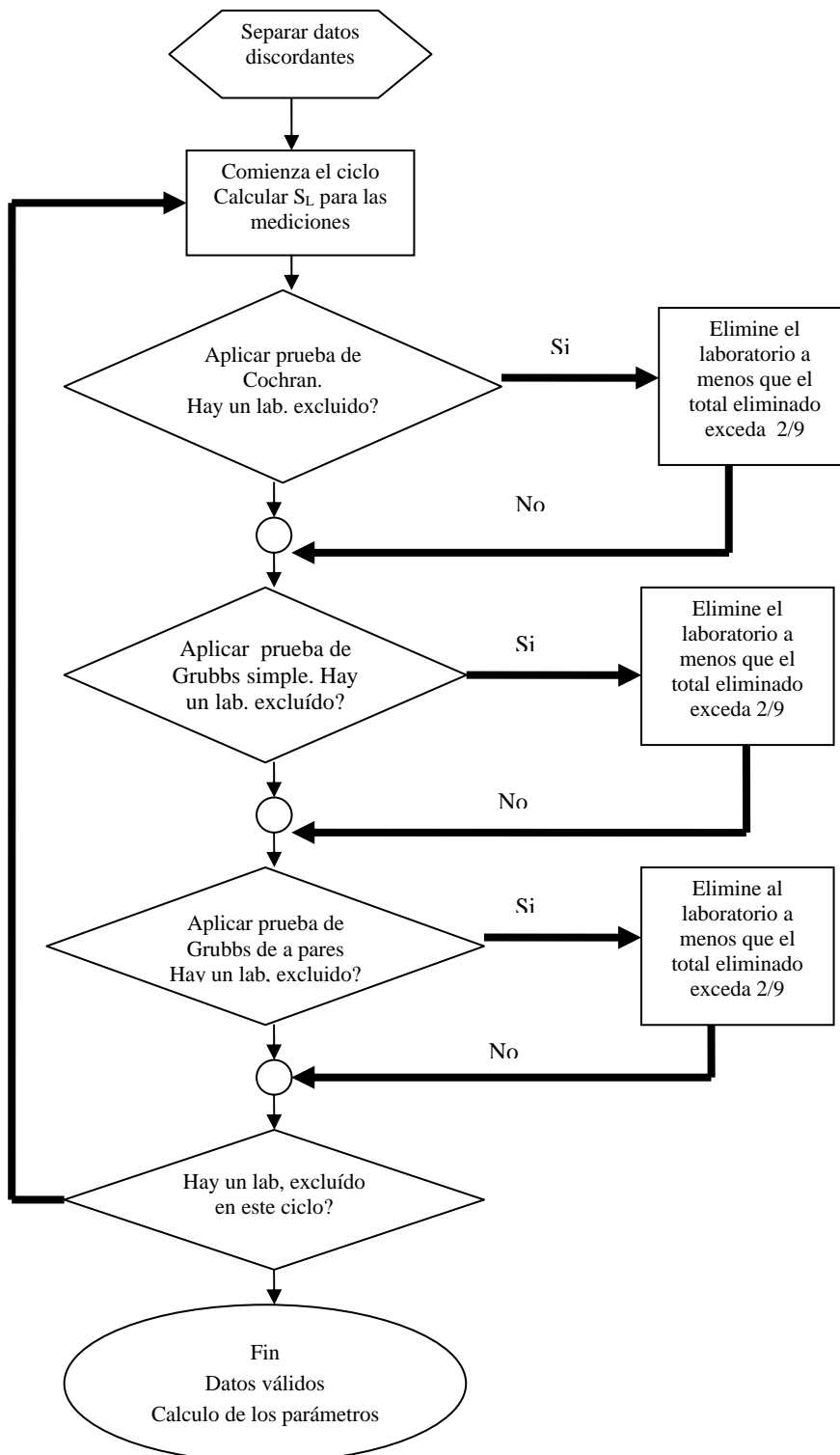
**GRÁFICO 38**  
Desviación según método – Sodio



34: Espectrometría de emisión (llama)  
35: 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 mediana = es el valor de una variable que ocupa la posición central, en un conjunto ordenado de datos

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

1.2.6 % 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, para comparar los resultados, la relación entre esa diferencia y el valor de la desviación estándar, llamado “z-score”:

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

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 (como mínimo a partir 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.

 <b>Caso 1</b>   <b>Caso 6</b>	<p><b>Casos 1 y 6:</b> el resultado cumple con la especificación.</p>
 <b>Caso 2</b>   <b>Caso 7</b>	<p><b>Casos 2 y 7:</b> 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.</p>
 <b>Caso 3</b>   <b>Caso 8</b>	<p><b>Casos 3 y 8:</b> 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 <math>\leq</math> ó <math>\geq</math> se puede decir que el resultado cumple con la especificación. Si el límite está definido como <math>&lt;</math> ó <math>&gt;</math> entonces se puede decir que el resultado no cumple con la especificación.</p>
 <b>Caso 4</b>   <b>Caso 9</b>	<p><b>Casos 4 y 9:</b> 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.</p>
 <b>Caso 5</b>   <b>Caso 10</b>	<p><b>Casos 5 y 10:</b> el resultado no cumple con la especificación.</p>