



Instituto Nacional de
Tecnología industrial



Comisión Nacional de
Energía Atómica

SEGEMAR

Servicio Geológico Minero
Argentino

***PROGRAMA PARA LA CALIDAD DE
LAS MEDICIONES QUÍMICAS***

***Resultados del Ejercicio Interlaboratorio
“Análisis de Elementos Traza en Solución Acuosa”
2002***

Lista de participantes

AGUAS ARGENTINAS S.A.
Laboratorio Central
Av. Figueroa Alcorta 6081
(1426) Ciudad de Buenos Aires

AGUAS CORDOBESAS
Laboratorio Central
Camino a la Calera Km. 13,5 - Planta
Suquía
(5151) Córdoba

AGUAS DE LOS ANDES S.A.
División Laboratorio Aguas
Antenor Sajama 390
(4600) San Salvador de Jujuy

ALIMENTARIA SAN MARTIN S.R.L.
Av San Martín 888
(1650) San Martín, Buenos Aires

AQUA CALIDAD DEL AGUA Ltda.
Almirante Latorre 548
Santiago de Chile, Chile

CARBOCLORO S.A.
INDUSTRIAS QUIMICAS
Estrada Piaçaguera km 04 s/n
CEP: 11573-901 Cubatão, São Paulo, Brasil

CEMCUYO - CITEF
Araoz 1511 y Acceso Sur
(5507) Lujan de Cuyo, Mendoza

CENTRO DE DESENVOLVIMENTO DA
TECNOLOGIA NUCLEAR - CDTN –
CNEN
Rua Prof. Mario Werneck s/n Campus
UFMG CEP: 30123-970, Belo Horizonte,
Minas Gerais, Brasil

CENTRO DE PESQUISAS E
DESENVOLVIMENTO – CEPED
Km 0, BA-512
CEP: 40.800-000 Camaçari, Bahía, Brasil

CERIDE (Centro Regional de Investigación
y Desarrollo)
Güemes 3450
(3000) Santa Fe

CIATI AC
Av. Mitre y 20 de Junio
CC N° 548
(8363) Villa Regina - Río Negro

CEQUIPE - INTI
Laboratorio Tecnología de Aguas
Av. Gral Paz entre Albarelos y Constituyentes
Edificio 38
(1650) San Martín - Buenos Aires

CEQUIPE - INTI
Laboratorio de Análisis de Trazas
Av. Gral Paz entre Albarelos y Constituyentes
Edificio 38
(1650) San Martín - Buenos Aires.

CNEA
▪ Laboratorio Absorción Atómica
▪ Laboratorio de Plasma Inductivo
Av. del Libertador 8250
(1429) Ciudad de Buenos Aires

CROMAQUIM S.R.L.
Rep. Argentina 2815
(1822) Valentín Alsina, Buenos Aires

DIRECCION PROVINCIAL DE MEDIO
AMBIENTE Y ECOLOGIA
Patricio Cullen 6161
(3000) Santa Fe, Santa Fe

EMPRESA SERVICIOS SANITARIOS LOS
LAGOS S.A. - ESSAL S.A.
Av. Pte. Ibañez 700
Puerto Montt, Chile

EMPRESA DE SERVICIOS SANITARIOS DE
TARAPACÁ S.A. - ESSAT S.A.
Juan Antonio Rios N°355
Arica, I Región, Chile

FOOD CONTROL S.A.
Santiago del Estero 1154
(1075) Ciudad de Buenos Aires

FUNDACION DE APOYO AL INSTITUTO
INDUSTRIAL LUIS A. HUERGO
Perú 753
(1068) Ciudad de Buenos Aires

FUNDAÇÃO CENTRO TECNOLÓGICO
DE MINAS GERAIS- CETEC
Setor de Medições Ambientais - SAM
Setor de Análises Química STQ
Av. José Cândido da Silveira 2000
CEP: 31170-000 Belo Horizonte, Minas
Gerais, Brasil

GRUPO INDUSER S.R.L.
Caseros 1613
(1832) Lomas de Zamora, Buenos Aires

INSTITUTO DOMINICANO DE
TECNOLOGIA INDUSTRIAL
Av. Nuñez de Cáceres esq. Oloff Palme, San
Gerónimo, Santo Domingo, Rep.
Dominicana

INSTITUTO DE PESQUISAS
ENERGÉTICAS E NUCLEARES
CENTRO DE QUÍMICA E MEIO
AMBIENTE
Av. Prof. Lineu Prestes 2242, Cidade
Universitaria
CEP: 05508-000 São Paulo, Brasil

INSTITUTO DE TECNOLOGIA DO
PARANÁ – TECPAR
Laboratório de Química Ambiental,
Atividade de Espectrometria Atômica
Rua Prof. Algacyr Munhoz Mader 3775
Cidade Industrial CEP: 81350010 Curitiba,
Brasil

INTEMIN - SEGEMAR
Laboratorio de Análisis Químicos
Av. Gral Paz entre Albarelos y
Constituyentes
(1650) San Martín - Buenos Aires

ISETA
H. Irigoyen 931
(6500) 9 de Julio, Buenos Aires

LABORATORIO C&D
Calle 65 N°1312
(1900) La Plata, Buenos Aires

LABORATORIO EMISION Y CONTROL
Maipú 4169
(1702) Ciudadela, Buenos Aires

LAB. MANUEL RUIZ Y CÍA Ltda.
Santa Elena 1209
Santiago de Chile, Chile

LABORATORIO RAFFO ARIAS
Lavalle 910 piso 2° of. D
(1047) Ciudad de Buenos Aires

MASTERQUIM S.H.
San Martín 3150
(3016) Santo Tomé, Santa Fe

OBRAS SANITARIAS MAR DEL PLATA
Laboratorio de Aguas
Brandsen n° 6650
(7600) Mar del Plata, Buenos Aires

PROANALISIS S.A.
Angel J. Carranza 1947
(1414) Ciudad de Buenos Aires

SERVICIOS PUBLICOS S.E.
Laboratorio de Aguas - Gcia. de Saneamiento
Roca 669 - 4° piso
(9400) Río Gallegos, Santa Cruz

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
Laboratorio Central de Servicios Analíticos
Santiago del Estero 2654 Piso 6°
(3000) Santa Fe, Santa Fe

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS CIMA
Calle 47 esq. Calle 115
(1900) La Plata, Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE PLAYA ANCHA
Laboratorio de Toxicología Humana y Ambiental
González de Hontaneda 897, Sector Playa Ancha,
Valparaíso, Chile

UNIVERSIDAD NACIONAL DE SALTA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
Cátedra de Química Analítica
Buenos Aires 177
(4400) Salta

1. INTRODUCCION

El objetivo fundamental de este estudio es el de ofrecer a los laboratorios interesados la posibilidad de controlar los resultados de ensayo 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 desarrollar nuevos métodos y evaluar la comparabilidad de los mismos.

Continuando con el desarrollo del programa de intercomparaciones en soluciones acuosas se decidió incorporar las determinaciones de analitos en muy bajas concentraciones a fin de evaluar la medición de parámetros al nivel de trazas.

Este tipo de ensayo representa un desafío para los laboratorios participantes, quienes deben garantizar el buen funcionamiento de sus equipos, el control de las instalaciones y condiciones ambientales del laboratorio y del manejo de las muestras para evitar contaminaciones.

También representa un desafío para los organizadores en lo que concierne a la preparación y estabilidad de las muestras enviadas utilizando una metodología de trabajo que permita obtener una incertidumbre aceptable en el valor asignado a la concentración de las muestras.

La organización y evaluación de este estudio fueron realizadas en el marco del Programa para la Calidad en las Mediciones Químicas (PCQM) del Polo Tecnológico Constituyentes conformado a partir del el grupo de trabajo constituido en 1993 entre la Comisión Nacional de Energía Atómica, el Instituto Nacional de Tecnología Minera y el INTI.

Los profesionales que participaron en este trabajo son:

Lic. Ana Hernández (INTI - CEQUIPE)

Dra. Celia Puglisi (INTI - DPNM)

Lic. Liliana Castro (INTI - DPNM)

Lic. Ricardo Crubellati (INTEMIN - SEGEMAR)

Lic. Patricia Claramunt (INTEMIN – SEGEMAR)

Lic. Roberto Servant (CNEA)

2. MUESTRAS ENVIADAS

2.1 Preparación de la muestra

Se envió una solución acuosa para el análisis de elementos traza la cual contiene los siguientes analitos: arsénico, cadmio, cromo, mercurio y plomo. Las soluciones se prepararon utilizando agua desmineralizada por ósmosis inversa con tratamiento final de pulido, de conductividad $0,9 \mu \text{ S/cm}$.

La solución mencionada se preparó tomando con pipeta las alícuotas necesarias de las siguientes soluciones:

- Arsénico (solución preparada de H_3AsO_4 en ácido nítrico $0,5 \text{ mol/l}$) marca CertiPUR (Merck) art. 1.19773.0500, lote OC 108786, conc. As: $1004 \pm 5 \text{ mg/l}$
- Cadmio (solución preparada de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ en ácido nítrico $0,5 \text{ mol/l}$) marca CertiPUR (Merck) art. 1.19777.0500, lote OC 033863, conc. Cd: $1000 \pm 2 \text{ mg/l}$
- Cromo (solución preparada de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ en ácido nítrico $0,5 \text{ mol/l}$) marca CertiPUR (Merck) art. 1.19779.0500, lote OC 261100, conc. Cr: $1003 \pm 5 \text{ mg/l}$
- Mercurio (solución preparada de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ en ácido nítrico $0,5 \text{ mol/l}$) marca CertiPUR (Merck) art. 1.19795.0500, lote OC 404386, conc. Hg: $1000 \pm 2 \text{ mg/l}$
- Plomo (solución preparada de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ en ácido nítrico $0,5 \text{ mol/l}$) marca CertiPUR (Merck) art. 1.19776.0500, lote OC 138528, conc. Pb: $1000 \pm 2 \text{ mg/l}$

Se acidificó la solución resultante con ácido nítrico 65% marca Suprapur (Merck), art. 1.00441.1000, lote B 159241 744 y como agente estabilizador se agregó oro en concentración aproximada de 2 mg/l .

Luego se realizaron las diluciones gravimétricas correspondientes.

Todo el material volumétrico fue calibrado antes del uso.

Se envasó la muestra en frascos de vidrio de 500 cm^3 sin uso, lavados convenientemente y mantenidos dos semanas en agua destilada. Se enjuagaron con la solución muestra y el fraccionamiento se realizó manualmente en campana de flujo laminar.

Las pesadas se realizaron en el Laboratorio de Masas del Centro de Investigación y Desarrollo en Física, del INTI. Se determinó la masa por comparación con pesas patrones con trazabilidad a los patrones nacionales.

2.2 Valores Nominales

Arsénico	94,6	\pm	1,3	$\mu\text{g/l}$
Cadmio	33,90	\pm	0,47	$\mu\text{g/l}$
Cromo	37,78	\pm	0,51	$\mu\text{g/l}$
Mercurio	22,60	\pm	0,46	$\mu\text{g/l}$
Plomo	75,34	\pm	0,49	$\mu\text{g/l}$

La incertidumbre en el valor de cada concentración fue calculada teniendo en cuenta todos los pasos involucrados en la preparación de las soluciones, siguiendo las especificaciones de la guía "Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement" (Eurachem, Second edition, 2000).

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 describen a continuación.

3.1.1. Determinación de Arsénico.

- 1) Absorción Atómica (generación de hidruros). Laboratorios: 1, 2, 4, 10, 18, 20, 29, 43, 45, 50, 51, 55.
- 2) Absorción Atómica (con horno de grafito). Laboratorios: 7a, 8, 13, 15, 17, 23, 24, 27, 41, 42a, 48, 54.
- 3) Espectrofotometría (dietilditiocarbamato de plata). Laboratorios: 5, 9, 12, 14, 28, 30, 47.
- 4) Espectrometría de emisión (plasma). Laboratorios: 7b, 38, 46, 49.

3.1.2. Determinación de Cadmio.

- 5) Absorción Atómica de llama (directa y con preconcentración por evaporación o por extracción). Laboratorios: 1, 4, 9, 10, 21, 28, 29, 30, 41, 42b, 43, 50, 51, 55.
- 6) Absorción Atómica (con horno de grafito). Laboratorios: 2, 5, 7a, 8, 13, 15, 18, 23, 24, 27, 31, 42a, 48, 54.
- 7) Espectrometría de emisión (plasma). Laboratorios: 7b, 20, 38, 42c, 46, 49.
- 8) Voltametría y/o polarografía. Laboratorios: 7c, 17.
- 9) Colorimetría (ditizona). Laboratorio: 25.

3.1.2. Determinación de Cromo.

- 10) Absorción Atómica de llama (directa y con preconcentración por evaporación o por extracción). Laboratorios: 1, 9, 28, 29, 30, 41, 42b, 43, 50, 51, 55.
- 11) Absorción Atómica (con horno de grafito). Laboratorios: 2, 5, 7a, 8, 13, 15, 17, 18, 23, 24, 27, 42a, 48, 54.
- 12) Espectrometría de emisión (plasma). Laboratorios: 7b, 20, 38, 42c, 46, 49.
- 13) Colorimetría (difenilcarbazida). Laboratorios: 10, 25, 47.

3.1.3. Determinación de Mercurio.

14) Absorción Atómica (generación de vapor frío). Laboratorios: 1, 5, 8, 10, 13, 15, 18, 20, 22, 23, 24, 27, 29, 30, 31, 41, 42a, 43, 45, 48, 50, 51, 54.

15) Absorción Atómica (con horno de grafito). Laboratorio: 7a.

16) Espectrometría de emisión (plasma). Laboratorios: 38, 46.

3.1.4. Determinación de Plomo.

17) Absorción Atómica de llama (directa y con preconcentración por evaporación o por extracción). Laboratorios: 1, 4, 9, 10, 28, 29, 30, 42b, 43, 50, 51, 55.

18) Absorción Atómica (con horno de grafito). Laboratorios: 2, 5, 7a, 8, 13, 15, 18, 23, 24, 27, 31, 41, 42a, 48, 54.

19) Espectrometría de emisión (plasma). Laboratorios: 20, 38, 42c, 46, 49.

20) Voltametría y/o polarografía. Laboratorios: 7c, 17.

3.2. Datos enviados

Los datos enviados por los participantes y su valor medio pueden verse en la Tabla 1.

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

En los gráficos 1 a 5 se puede observar la desviación 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 descrito en el punto 5.

4.- EVALUACION DEL DESEMPEÑO DE LOS LABORATORIOS

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

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

$$z = (x_i - x_{ref}) / s_L$$

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

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

De acuerdo con la definición del parámetro z (anexo 2) el valor de la desviación estándar utilizada en este cálculo puede obtenerse de distintas maneras.

En el presente ejercicio se calculó la desviación estándar según el tratamiento estadístico descrito en el punto 5 (s_L Trazas '02).

Dado que los interlaboratorio realizados en los años 1998 y 2000 fijan pautas de desempeño, y considerando que la calidad de los resultados debiera ser mejorada o al menos mantenida, para esta evaluación se decidió tomar como s_L el valor que corresponde a la menor variación porcentual, ya que las concentraciones tienen variaciones significativas con respecto a las de ejercicios anteriores. Los valores figuran en la siguiente tabla.

	s_L Trazas '98	s_L Trazas '98 % relativo	s_L Trazas '00	s_L Trazas '00 % relativo	s_L Trazas '02	s_L Trazas '02 % relativo
Arsénico	5,8	16,9 %	4,05	13,1 %	12,39	11,2 %
Cadmio	---	---	1,06	9,1 %	3,66	10,8 %
Cromo	3,0	8,7 %	5,85	15 %	4,27	11,2 %
Mercurio	1,3	11,4 %	1,91	16,4 %	3,19	14,2 %
Plomo	11,4	15 %	8,40	13,5 %	9,03	11,7 %

En el caso del Mercurio, dadas las condiciones particulares que presentaba la matriz de este ejercicio, se decidió tomar como s_L la resultante del presente interlaboratorio.

Los valores de los parámetros z para cada uno de los analitos así obtenidos pueden verse en los gráficos 6 a 10.

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

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

5. TRATAMIENTO ESTADISTICO 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. 1)

A estos datos se los sometió a las pruebas de Cochran y Grubbs, que se describen en el anexo 2.

La secuencia de operaciones realizadas se describe en el diagrama que figura en el anexo 1.

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

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

Analito	Valor de referencia µg/l	Valor medio interlaboratorio µg/l	Desviación estándar interlaboratorio (s_L) µg/l	s_L relativa porcentual (%)
Arsénico	94,60	85,69	12,39	11,2
Cadmio	33,90	33,97	3,66	10,8
Cromo	37,78	38,11	4,27	11,2
Mercurio	22,60	22,48	3,19	14,2
Plomo	75,34	76,83	9,03	11,7

Para el caso del analito Arsénico se muestran parámetros estadísticos obtenidos a partir del conjunto de datos resultante de aplicar un criterio de selección donde inicialmente se descartan los datos que difieren en mas de un 30% del valor de referencia. Puede observarse que el grado de acuerdo entre el valor de referencia y el valor medio interlaboratorio aumenta significativamente.

Analito	Valor de referencia (mg/l)	Valor medio interlab. (mg/l)	Desv. estándar interlab. (mg/l)	Desv. estándar interlab. relativa %
Arsenico	94,60	89,98	7,18	7,6

Los datos excluidos por este método corresponden a los laboratorios 4, 5, 12, 20, 25, 41, 50 y 55.

En la Tabla 2 se resumen los valores numéricos correspondientes a las desviaciones de todos los resultados enviados con respecto al valor medio y al valor de referencia.

Los resultados del análisis estadístico se muestran en la Tabla 3.

6. COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS SEGÚN EL MÉTODO UTILIZADO

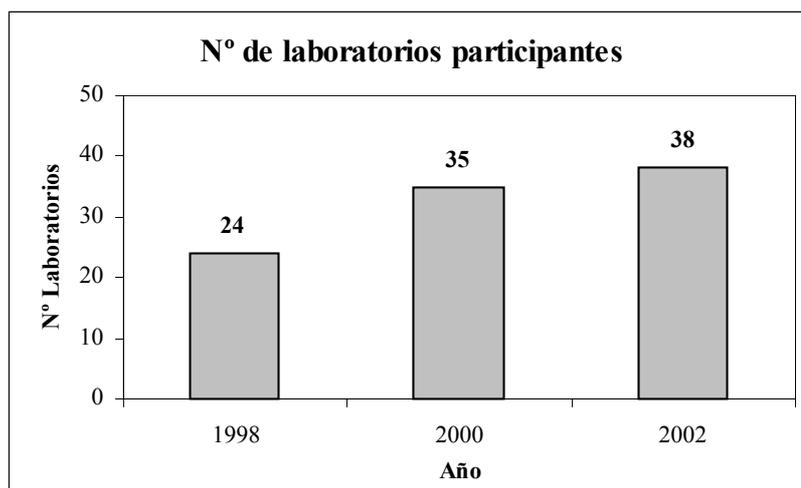
En los gráficos 11 a 14 se puede observar como varían los resultados obtenidos para un mismo analito utilizando distintos métodos o técnicas.

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 distinto número de datos.

En el caso del analito mercurio, la mayoría de las mediciones fueron efectuadas por absorción atómica con generación de vapor frío. Solo tres laboratorios utilizaron otras técnicas o métodos. Por lo tanto, no se han representado gráficamente.

7.- COMENTARIOS

El número total de participantes en los distintos ensayos interlaboratorios, se muestran en el siguiente gráfico:



Respecto de los laboratorios participantes, se consigna la siguiente información:

Participantes que intervinieron en todos los interlaboratorios: 10

Participantes que intervinieron solo en Trazas '00 y Trazas '02: 7

Participantes que intervinieron en Trazas '02 por primera vez: 20

En la tabla siguiente se observan, para cada analito, el número de determinaciones satisfactorias, cuestionables y no satisfactorias, evaluadas mediante el parámetro z.

Analito	satisfactorios	cuestionables	no satisfactorios
Arsénico	28	4	4
Cadmio	31	2	4
Cromo	28	3	2
Mercurio	16	2	6
Plomo	29	2	3

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

Año	% datos satisfactorios
1998	74
2000	83
2002	81

Estos resultados son satisfactorios teniendo en cuenta el continuo aumento en la complejidad de la muestra en cada uno de los ensayos y la gran cantidad de participantes que intervienen por primera vez en este último ensayo.

En sucesivos ejercicios interlaboratorios se ha encontrado que algunos participantes cometen errores al consignar los resultados.

En algunos casos los laboratorios solicitan cambiar el dato consignado luego de haber recibido el informe preliminar. Es obvio que una vez conocido el valor de la muestra recibida no es posible cambiar el resultado, aun cuando se reconozca que esta puede ser una corrección válida.

Los sistemas de calidad exigen prestar especial atención al informe de los resultados de una medición, como por ejemplo esta expresado en la norma IRAM 301:2000 en el punto 5.10.

La redacción y confección del informe deben estar incluidos dentro del sistema de la calidad. Si el resultado de un ensayo fue obtenido tomando todas las precauciones recomendadas por el sistema de la calidad y las buenas prácticas de laboratorio, pero luego se comete un error al transcribir el resultado en el informe, se invalida la calidad de la medición. 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, en caso de tener alguna duda sobre la ejecución de los métodos de ensayo o de las causas de diferencias en los resultados, rogamos nos consulten.

ANEXO 1
TABLAS Y GRAFICOS

TABLA 1
Datos enviados por los participantes

Lab. n°	Muestra n°	Plomo (µg/l)			Mercurio (µg/l)			Arsénico (µg/l)			Cromo (µg/l)			Cadmio (µg/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	ST-2	74	72	72	26	27	26	95	95	100	36	35	35	33	33	34
2	ST-27	107	108	107	n.i.	n.i.	n.i.	82	96	98	43	40	41	42	38	40
4	ST-32	65	70	71	n.i.	n.i.	n.i.	61	61	59	n.i.	n.i.	n.i.	28	25	26
5	ST-15	76	80	81	11	11	14	59	58	60	40	41	36	38	36	35
7a	ST-3	68,1	69,4	69,3	24,6	24,9	22,8	87,5	90,1	94,0	36,8	37	39,3	34,4	36,2	36,7
7b	ST-3	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	84,3	84,6	84,7	38	38,4	37,5	36,3	36,9	36,9
7c	ST-3	86	91	88,5	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	33	32	34
8	ST-17	77	77	77	21	20	20	93	94	92	38	38	39	35	36	35
9	ST-8	90	91	84	n.i.	n.i.	n.i.	80	78	82	43	39	46	37	35	33
10	ST-25	86	89	87	20,2	20,4	20,3	92,2	91,4	92,0	47,0	48,1	44,6	33,4	33,5	33,6
12	ST-14	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	0,01	0,013	0,011	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.
13	ST-34	75,5	73,3	76,1	<LQ	<LQ	<LQ	90	90	94	35,9	35,3	36	30,4	32,8	31,7
14	ST-29	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	94	95	92	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.
15	ST-16	72,55	72,36	70,17	22,20	20,74	20,91	89,41	87,72	90,50	39,67	36,19	37,21	33,33	33,77	33,90
17	ST-22	72,4	85,5	77	n.i.	n.i.	n.i.	80,3	82,6	83,2	36,5	37,4	38,2	35,0	35,8	34,8
18	ST-21	81,7	79,0	77,3	n.i.	n.i.	n.i.	85,0	88,6	81,5	30,8	32,8	33,0	30,5	29,8	29,0
20	ST-26	0,068	0,069	0,068	0,023	0,022	0,022	0,10	0,10	0,10	0,035	0,035	0,036	0,030	0,031	0,030
21	ST-6	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	32,2	32,5	33,4
22	ST-19	n.i.	n.i.	n.i.	23,7	23,1	23,4	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.
23	ST-24	68,5	64,1	64,9	42,6	44,8	38,5	98,4	99,8	101,8	38,6	39,6	37,5	32,4	33,3	35
24	ST-10	68	68,5	64	23,9	20,5	17,6	78,5	82,6	81,0	43,1	45,1	41,2	45,3	44,7	42,3
25	ST-5	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	0	0	0	50	50	50	50	n.i.	n.i.
27	ST-4	67	71	69	26	26	27	96	98	90	39	38	39	29	31	31
28	ST-31	91	89	101	n.i.	n.i.	n.i.	78	78	82	42	47	48	35	37	32
29	ST-18	85	90	85	16	13	16	85	71	85	44	42	46	33	40	37
30	ST-40	*0,123	*0,104	*0,128	10,2	11,9	12	*0,105	*0,103	*0,106	*0,033	*0,038	*0,04	*0,038	*0,038	*0,038
31	ST-9	69,47	69,70	70,87	18,86	20,5	23,73	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	33,23	33,83	33,71
38	ST-33	77	74	73	25	24	24	94	98	94	38	39	38	34	34	33

*valores expresados en mg/l

TABLA 1 (Continuación)
Datos enviados por los participantes

Lab. n°	Muestra n°	Plomo (µg/l)			Mercurio (µg/l)			Arsénico (µg/l)			Cromo (µg/l)			Cadmio (µg/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
41	ST-13	67,0	67,0	68,8	19,7	21,8	23,5	65,7	62,8	58,5	29,9	31,7	30,1	29,4	28,3	32,6
42a	ST-30	90	88	90	29	28	26	73	82	97	41	39	41	45	46	39
42b	ST-30	85	100	100	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	30	36	37	30	30	35
42c	ST-30	80	68	76	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	42	33	32	28	31	31
43	ST-28	76	78	75	10	11	10	88	89	92	35	34	39	32	34	34
45	ST-7	n.i.	n.i.	n.i.	24,9	22,9	23,3	91,5	92,4	91,3	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.
46	ST-23	87	75	88	31	33	32	91	92	108	32	35	32	31	33	33
47	ST-12	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	77	84	90	38	37	34	n.i.	n.i.	n.i.
48	ST-38	80,5	81,4	85,6	23,9	23,0	23,0	93,7	97,7	98,3	31,5	31,7	32,0	37,8	37,1	37,2
49	ST-35	71	70	72	n.i.	n.i.	n.i.	89	88	90	35	35	36	31	32	31
50	ST-37	50	56	52	13	12	11	63	58	66	21	21	19	30	27	22
51	ST-36	79	80	80	17	18	17	96	95	95	38	40	40	33	34	34
54	ST-44	67	75	78	24	27	25	73	74	77	26	35	35	33	33	34
55	ST-50	75	72	78	n.d.	n.d.	n.d.	36,8	37,5	38,2	38	38	37	33	34	33

n.i.: no informa

TABLA 2
Desviación de los resultados

Lab. n°	Plomo (µg/l)			Mercurio (µg/l)			Arsénico (µg/l)			Cromo (µg/l)			Cadmio (µg/l)		
	v. medio	% desv. v.medio	% desv. v.ref.	v. medio	% desv. v.medio	% desv. v.ref.	v. medio	% desv. v.medio	% desv. v.ref.	v. medio	% desv. v.medio	% desv. v.ref.	v. medio	% desv. v.medio	% desv. v.ref.
1	72,7	-5,4	-3,5	26,3	-65,7	-65,0	96,7	12,8	2,2	35,3	-7,3	-6,5	33,3	-1,9	-1,7
2	107,3	39,7	42,5	n. i.	---	---	92,0	7,4	-2,7	41,3	8,5	9,4	40,0	17,8	18,0
4	68,7	-10,6	-8,9	n. i.	---	---	60,3	-29,6	-36,2	n. i.	---	---	26,3	-22,5	-22,3
5	79,0	2,8	4,9	12,0	-84,4	-84,1	59,0	-31,1	-37,6	39,0	2,3	3,2	36,3	7,0	7,2
7a	68,9	-10,3	-8,5	24,1	-68,6	-68,0	90,5	5,7	-4,3	37,7	-1,1	-0,2	35,8	5,3	5,5
7b	n. i.	---	---	n. i.	---	---	84,5	-1,3	-10,6	38,0	-0,4	0,5	36,7	8,0	8,3
7c	88,5	15,2	17,5	n. i.	---	---	n. i.	---	---	n. i.	---	---	33,0	-2,9	-2,7
8	77,0	0,2	2,2	20,3	-73,5	-73,0	93,0	8,5	-1,7	38,3	0,6	1,5	35,3	4,0	4,2
9	88,3	15,0	17,2	n. i.	---	---	80,0	-6,6	-15,4	42,7	12,0	12,9	35,0	3,0	3,2
10	87,3	13,7	15,9	20,3	-73,6	-73,1	91,9	7,2	-2,9	46,6	22,2	23,3	33,5	-1,4	-1,2
12	n. i.	---	---	n. i.	---	---	0,0	-100,0	-100,0	n. i.	---	---	n. i.	---	---
13	75,0	-2,4	-0,5	n. i.	---	---	91,3	6,6	-3,5	35,7	-6,2	-5,4	31,6	-6,9	-6,7
14	n. i.	---	---	n. i.	---	---	93,7	9,3	-1,0	n. i.	---	---	n. i.	---	---
15	71,7	-6,7	-4,8	21,3	-72,3	-71,8	89,2	4,1	-5,7	37,7	-1,1	-0,2	33,7	-0,9	-0,7
17	78,3	1,9	3,9	n. i.	---	---	82,0	-4,3	-13,3	37,4	-2,0	-1,1	35,2	3,6	3,8
18	79,3	3,3	5,3	n. i.	---	---	85,0	-0,8	-10,1	32,2	-15,5	-14,8	29,8	-12,4	-12,2
20	0,1	-99,9	-99,9	0,0	-100,0	-100,0	0,1	-99,9	-99,9	0,0	-99,9	-99,9	0,0	-99,9	-99,9
21	n. i.	---	---	n. i.	---	---	n. i.	---	---	n. i.	---	---	32,7	-3,7	-3,5
22	n. i.	---	---	23,4	-69,5	-68,9	n. i.	---	---	n. i.	---	---	n. i.	---	---
23	65,8	-14,3	-12,6	42,0	-45,4	-44,3	100,0	16,7	5,7	38,6	1,2	2,1	33,6	-1,2	-1,0
24	66,8	-13,0	-11,3	20,7	-73,1	-72,6	80,7	-5,8	-14,7	43,1	13,2	14,2	44,1	29,8	30,1
25	n. i.	---	---	n. i.	---	---	0,0	-100,0	-100,0	50,0	31,2	32,3	50,0	47,2	47,5
27	69,0	-10,2	-8,4	26,3	-65,7	-65,0	94,7	10,5	0,1	38,7	1,5	2,3	30,3	-10,7	-10,5
28	93,7	21,9	24,3	n. i.	---	---	79,3	-7,4	-16,1	45,7	19,8	20,9	34,7	2,1	2,3
29	86,7	12,8	15,0	15,0	-80,5	-80,1	80,3	-6,3	-15,1	44,0	15,5	16,5	36,7	7,9	8,2
30	118,3	54,0	57,1	11,4	-85,2	-84,9	104,7	22,1	10,6	37,0	-2,9	-2,1	38,0	11,9	12,1
31	70,0	-8,9	-7,1	21,0	-72,6	-72,1	n. i.	---	---	n. i.	---	---	33,6	-1,1	-0,9
38	74,7	-2,8	-0,9	24,3	-68,3	-67,7	95,3	11,3	0,8	38,3	0,6	1,5	33,7	-0,9	-0,7

TABLA 2 (Continuación)
Desviación de los resultados

Lab. n°	Plomo (µg/l)			Mercurio (µg/l)			Arsénico (µg/l)			Cromo (µg/l)			Cadmio (µg/l)		
	v. medio	% desv. v.medio	% desv. v.ref.	v. medio	% desv. v.medio	% desv. v.ref.	v. medio	% desv. v.medio	% desv. v.ref.	v. medio	% desv. v.medio	% desv. v.ref.	v. medio	% desv. v.medio	% desv. v.ref.
41	67,6	-12,0	-10,3	21,7	-3,6	-4,1	62,3	-27,3	-34,1	30,6	-19,8	-19,1	30,1	-11,4	-11,2
42a	89,3	16,3	18,6	27,7	23,1	22,4	84,0	-2,0	-11,2	40,3	5,8	6,8	43,3	27,6	27,8
42b	95,0	23,6	26,1	n. i.	---	---	n. i.	---	---	34,3	-9,9	-9,1	31,7	-6,8	-6,6
42c	74,7	-2,8	-0,9	n. i.	---	---	n. i.	---	---	35,7	-6,4	-5,6	30,0	-11,7	-11,5
43	76,3	-0,6	1,3	10,3	-54,0	-54,3	89,7	4,6	-5,2	36,0	-5,5	-4,7	33,3	-1,9	-1,7
45	n. i.	---	---	23,7	5,4	4,9	91,7	7,1	-3,0	n. i.	---	---	n. i.	---	---
46	83,3	8,5	10,6	32,0	42,3	41,6	97,0	13,2	2,5	33,0	-13,4	-12,7	32,3	-4,8	-4,6
47	n. i.	---	---	n. i.	---	---	83,7	-2,4	-11,6	36,3	-4,7	-3,8	n. i.	---	---
48	82,5	7,4	9,5	23,3	3,6	3,1	96,6	12,7	2,1	31,7	-16,7	-16,0	37,4	10,0	10,2
49	71,0	-7,6	-5,8	n. i.	---	---	89,0	3,9	-5,9	35,3	-7,3	-6,5	31,3	-7,8	-7,6
50	52,7	-31,5	-30,1	12,0	-46,6	-46,9	62,3	-27,3	-34,1	20,3	-46,6	-46,2	26,3	-22,5	-22,3
51	79,7	3,7	5,7	17,3	-22,9	-23,3	95,3	11,3	0,8	39,3	3,2	4,1	33,7	-0,9	-0,7
54	73,3	-4,6	-2,7	25,3	12,7	12,1	74,7	-12,9	-21,1	32,0	-16,0	-15,3	33,3	-1,9	-1,7
55	75,0	-2,4	-0,5	n. i.	---	---	37,5	-56,2	-60,4	37,7	-1,2	-0,3	33,3	-1,9	-1,7

n.i.: no informa

TABLA 3
Resultados luego del tratamiento estadístico

Lab. n°	Plomo (µg/l)				Mercurio (µg/l)				Arsénico (µg/l)				Cromo (µg/l)				Cadmio (µg/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	74	72	72		26	27	26		95	95	100		36	35	35		33	33	34	
2	107	108	107	I	n.i.	n.i.	n.i.		82	96	98	C	43	40	41		42	38	40	
4	65	70	71		n.i.	n.i.	n.i.		61	61	59		n.i.	n.i.	n.i.		28	25	26	
5	76	80	81		11	11	14	I	59	58	60		40	41	36		38	36	35	
7a	68,1	69,4	69,3		24,6	24,9	22,8		87,5	90,1	94,0		36,8	37	39,3		34,4	36,2	36,7	
7b	n.i.	n.i.	n.i.		n.i.	n.i.	n.i.		84,3	84,6	84,7		38	38,4	37,5		36,3	36,9	36,9	
7c	86	91	88,5		n.i.	n.i.	n.i.		n.i.	n.i.	n.i.		n.i.	n.i.	n.i.		33	32	34	
8	77	77	77		21	20	20		93	94	92		38	38	39		35	36	35	
9	90	91	84		n.i.	n.i.	n.i.		80	78	82		43	39	46		37	35	33	
10	86	89	87		20,2	20,4	20,3		92,2	91,4	92,0		47,0	48,1	44,6		33,4	33,5	33,6	
12	n.i.	n.i.	n.i.		n.i.	n.i.	n.i.		0,01	0,013	0,011	I	n.i.	n.i.	n.i.		n.i.	n.i.	n.i.	
13	75,5	73,3	76,1		<LQ	<LQ	<LQ		90	90	94		35,9	35,3	36		30,4	32,8	31,7	
14	n.i.	n.i.	n.i.		n.i.	n.i.	n.i.		94	95	92		n.i.	n.i.	n.i.		n.i.	n.i.	n.i.	
15	72,55	72,36	70,17		22,20	20,74	20,91		89,41	87,72	90,50		39,67	36,19	37,21		33,33	33,77	33,90	
17	72,4	85,5	77		n.i.	n.i.	n.i.		80,3	82,6	83,2		36,5	37,4	38,2		35,0	35,8	34,8	
18	81,7	79,0	77,3		n.i.	n.i.	n.i.		85,0	88,6	81,5		30,8	32,8	33,0		30,5	29,8	29,0	
20	0,068	0,069	0,068	I	0,023	0,022	0,022	I	0,10	0,10	0,10	I	0,035	0,035	0,036		0,030	0,031	0,030	
21	n.i.	n.i.	n.i.		n.i.	n.i.	n.i.		n.i.	n.i.	n.i.		n.i.	n.i.	n.i.		32,2	32,5	33,4	
22	n.i.	n.i.	n.i.		23,7	23,1	23,4		n.i.	n.i.	n.i.		n.i.	n.i.	n.i.		n.i.	n.i.	n.i.	
23	68,5	64,1	64,9		42,6	44,8	38,5	I	98,4	99,8	101,8		38,6	39,6	37,5		32,4	33,3	35	
24	68	68,5	64		23,9	20,5	17,6		78,5	82,6	81,0		43,1	45,1	41,2		45,3	44,7	42,3	
25	n.i.	n.i.	n.i.		n.i.	n.i.	n.i.		0	0	0	I	50	50	50		50	n.i.	n.i.	
27	67	71	69		26	26	27		96	98	90		39	38	39		29	31	31	
28	91	89	101		n.i.	n.i.	n.i.		78	78	82		42	47	48		35	37	32	
29	85	90	85		16	13	16		85	71	85	C	44	42	46		33	40	37	
30	123	104	128	I	10,2	11,9	12	I	105	103	106		33	38	40		38	38	38	
31	69,47	69,70	70,87		18,86	20,5	23,73		n.i.	n.i.	n.i.		n.i.	n.i.	n.i.		33,23	33,83	33,71	
38	77	74	73		25	24	24		94	98	94		38	39	38		34	34	33	

TABLA 3 (Continuación)
Resultados luego del tratamiento estadístico

Lab. n°	Plomo (µg/l)				Mercurio (µg/l)				Arsénico (µg/l)				Cromo (µg/l)				Cadmio (µg/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
41	67,0	67,0	68,8		19,7	21,8	23,5		65,7	62,8	58,5		29,9	31,7	30,1		29,4	28,3	32,6	
42a	90	88	90		29	28	26		73	82	97	C	41	39	41		45	46	39	
42b	85	100	100		n.i.	n.i.	n.i.		n.i.	n.i.	n.i.		30	36	37		30	30	35	
42c	80	68	76		n.i.	n.i.	n.i.		n.i.	n.i.	n.i.		42	33	32		28	31	31	
43	76	78	75		10	11	10	I	88	89	92		35	34	39		32	34	34	
45	n.i.	n.i.	n.i.		24,9	22,9	23,3		91,5	92,4	91,3		n.i.	n.i.	n.i.		n.i.	n.i.	n.i.	
46	87	75	88		31	33	32		91	92	108	C	32	35	32		31	33	33	
47	n.i.	n.i.	n.i.		n.i.	n.i.	n.i.		77	84	90	C	38	37	34		n.i.	n.i.	n.i.	
48	80,5	81,4	85,6		23,9	23,0	23,0		93,7	97,7	98,3		31,5	31,7	32,0		37,8	37,1	37,2	
49	71	70	72		n.i.	n.i.	n.i.		89	88	90		35	35	36		31	32	31	
50	50	56	52		13	12	11	I	63	58	66		21	21	19	I	30	27	22	
51	79	80	80		17	18	17		96	95	95		38	40	40		33	34	34	
54	67	75	78		24	27	25		73	74	77		26	35	35		33	33	34	
55	75	72	78		n.d.	n.d.	n.d.		36,8	37,5	38,2	I	38	38	37		33	34	33	

R: resultado del tratamiento estadístico.

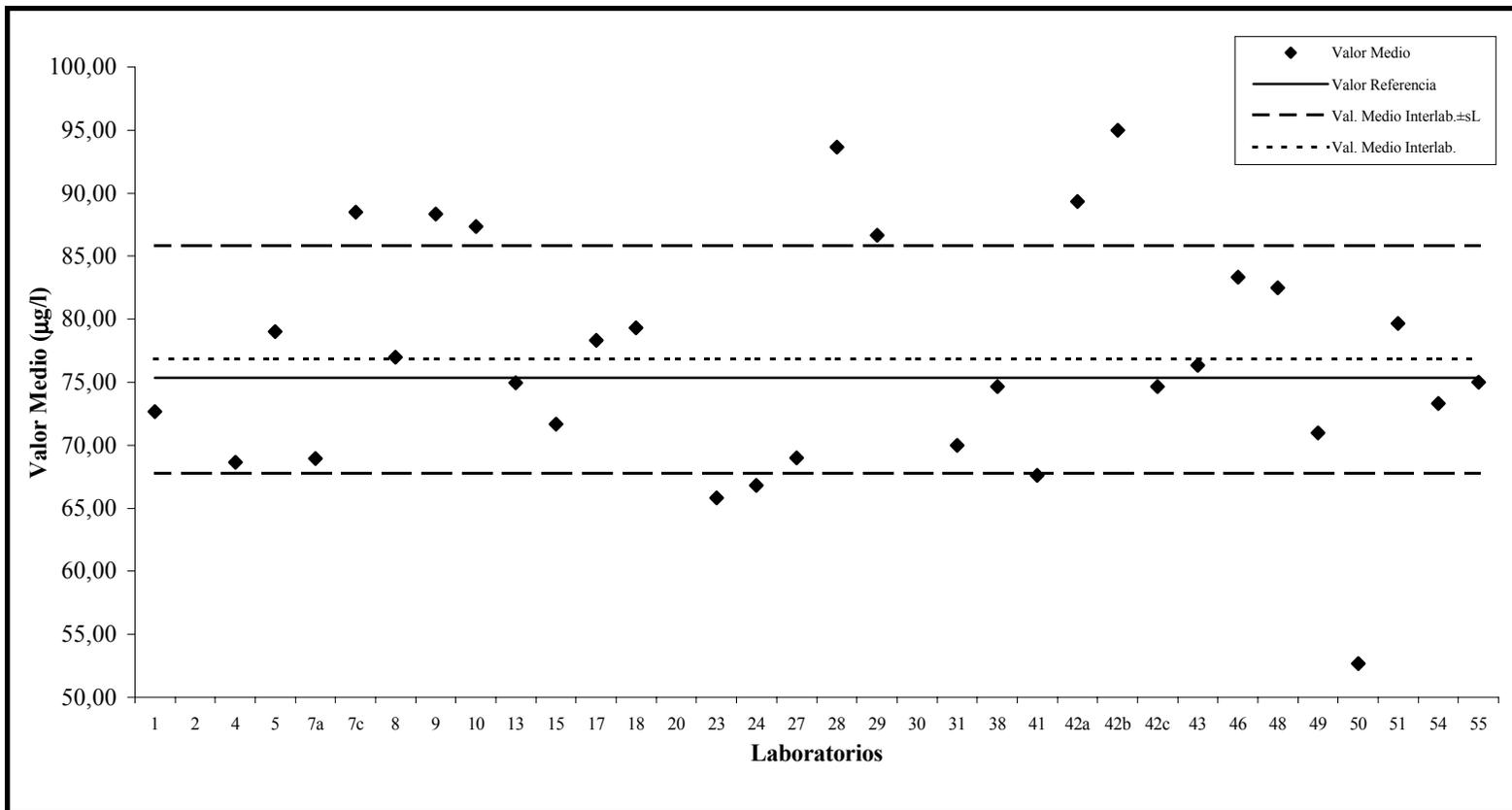
C: datos eliminados por aplicación de la prueba de Cochran

G: datos eliminados por aplicación de la prueba de Grubbs.

I: laboratorio eliminado en el examen preliminar de los datos.

n.i.: no informa

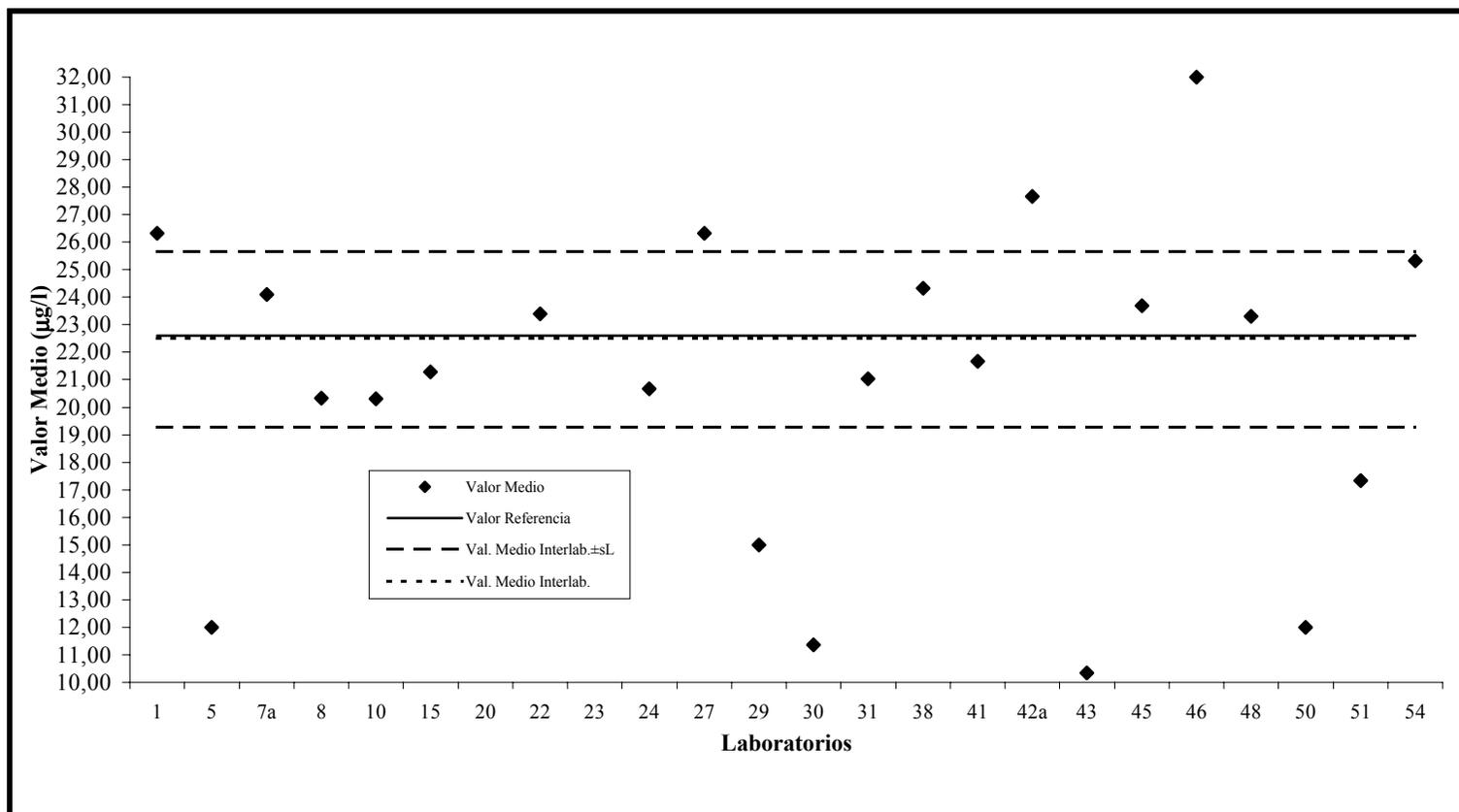
Gráfico 1
Datos enviados por los participantes - Plomo



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico:

Laboratorio	V. medio (µg/l)
2	107,33
20	0,068
30	118,33

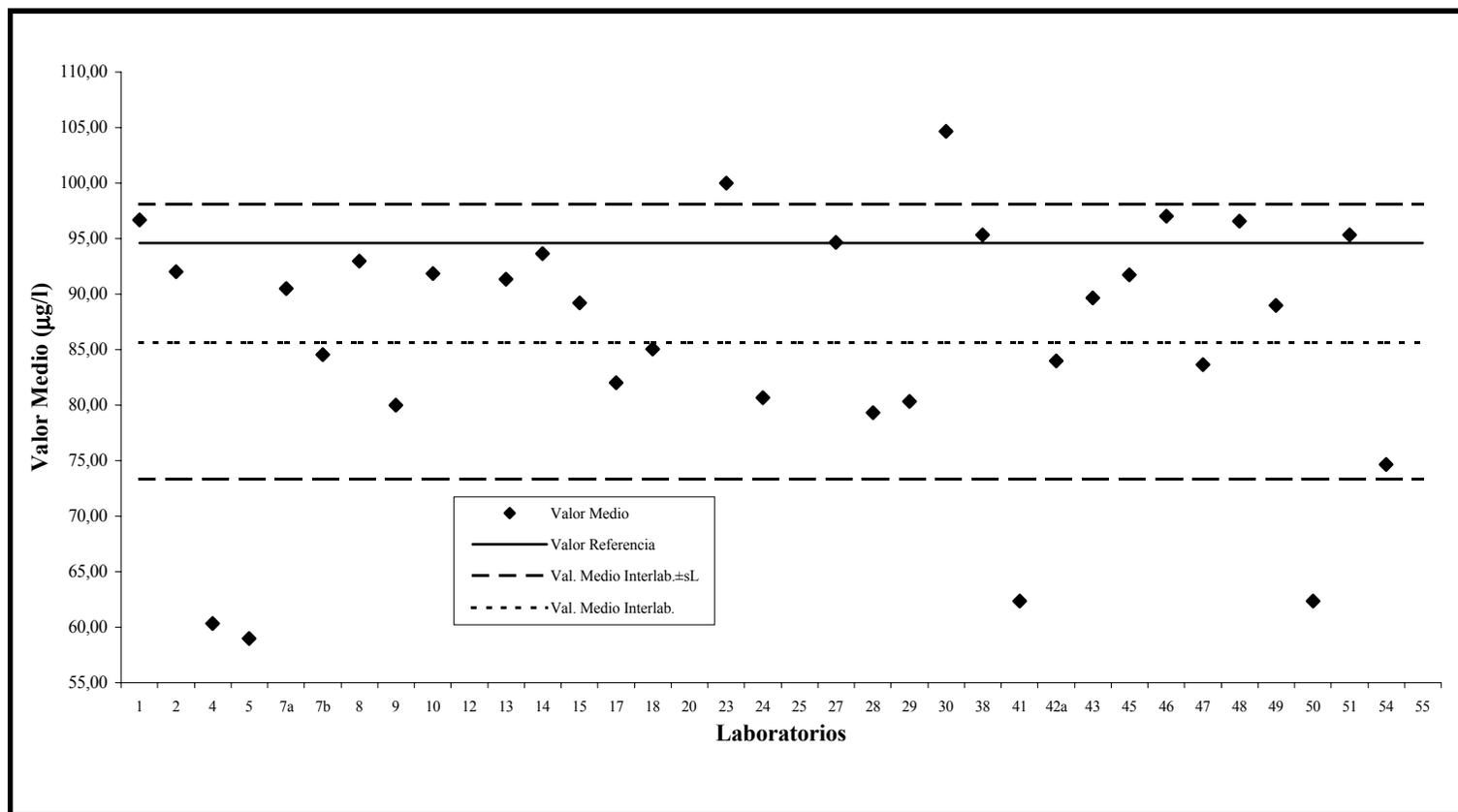
Gráfico 2
Datos enviados por los participantes - Mercurio



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico:

Laboratorio	V. medio (µg/l)
20	0,022
23	41,97

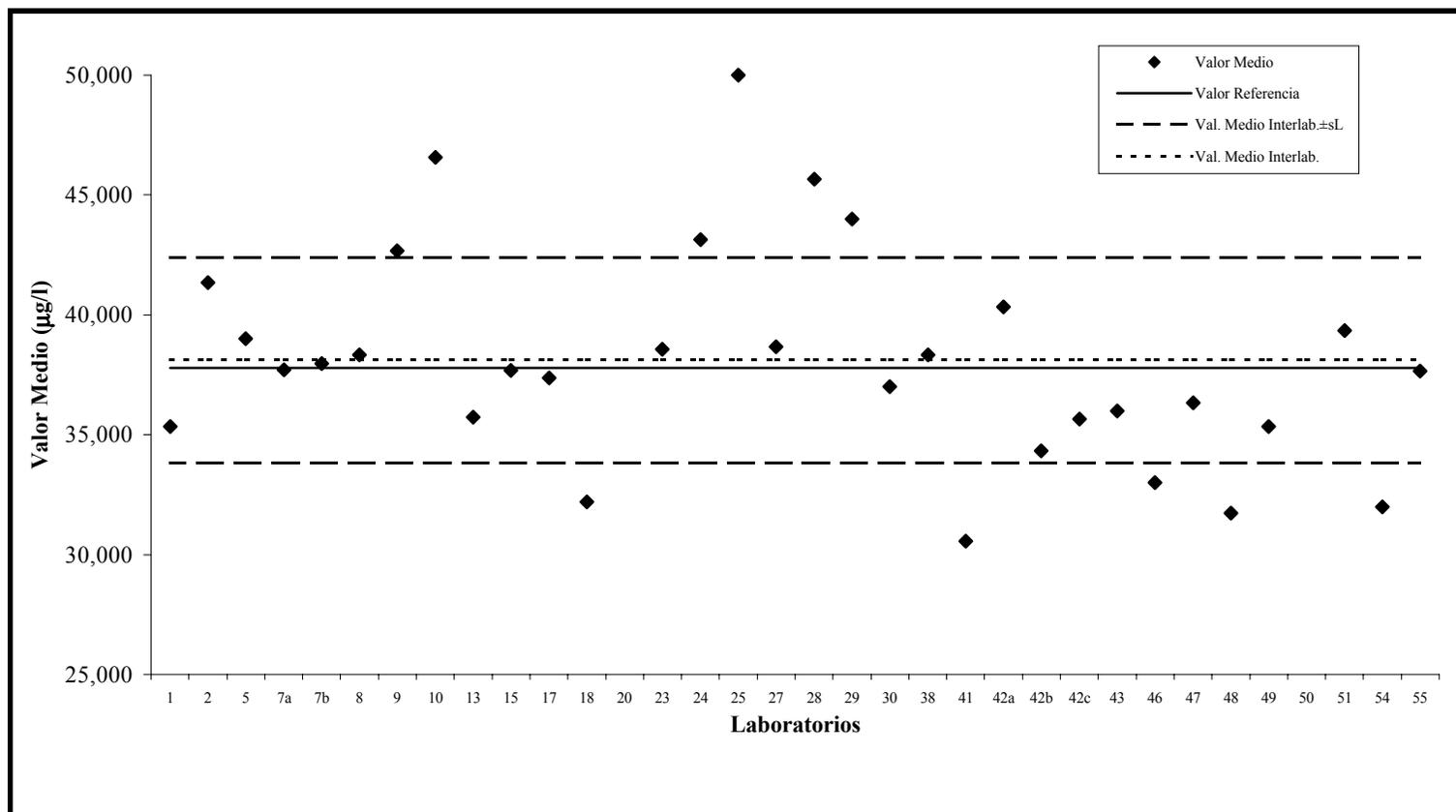
Gráfico 3
Datos enviados por los participantes - Arsénico



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico:

Laboratorio	V. medio (µg/l)	Laboratorio	V. medio (µg/l)
12	0,01	25	0,00
20	0,10	55	37,5

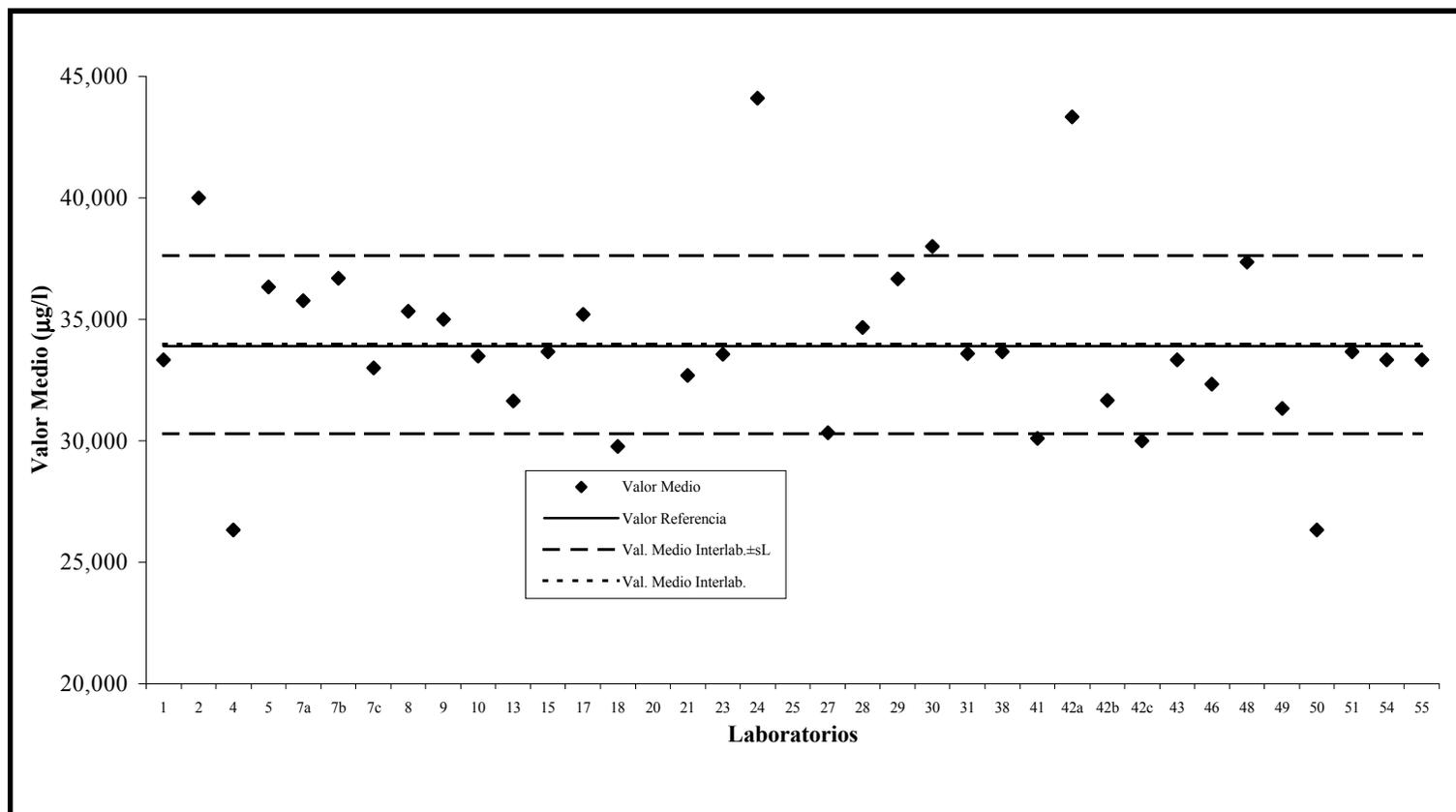
Gráfico 4
Datos enviados por los participantes - Cromo



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico:

Laboratorio	V. medio (µg/l)
20	0,035
50	20,330

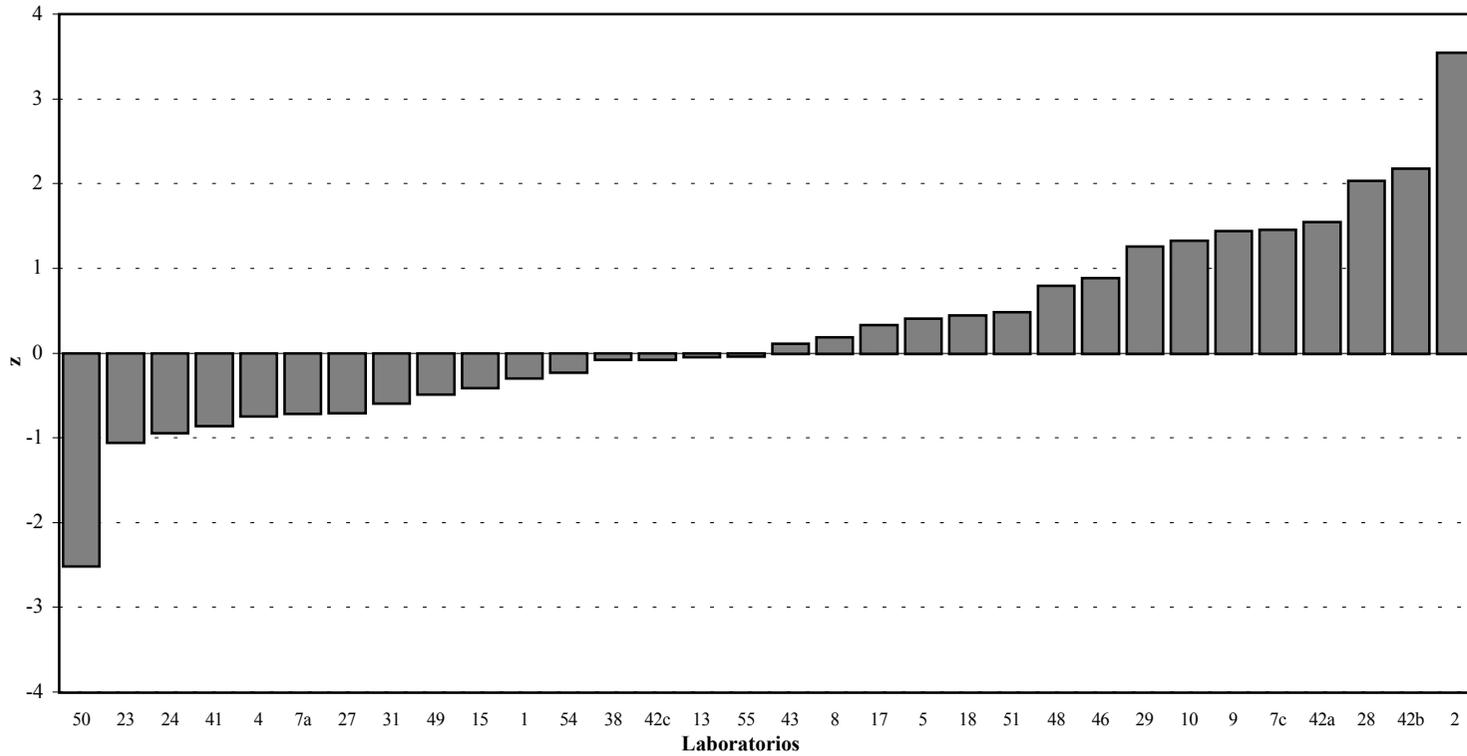
Gráfico 5
Datos enviados por los participantes - Cadmio



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico:

Laboratorio	V. medio (µg/l)
20	0,030
25	50,0

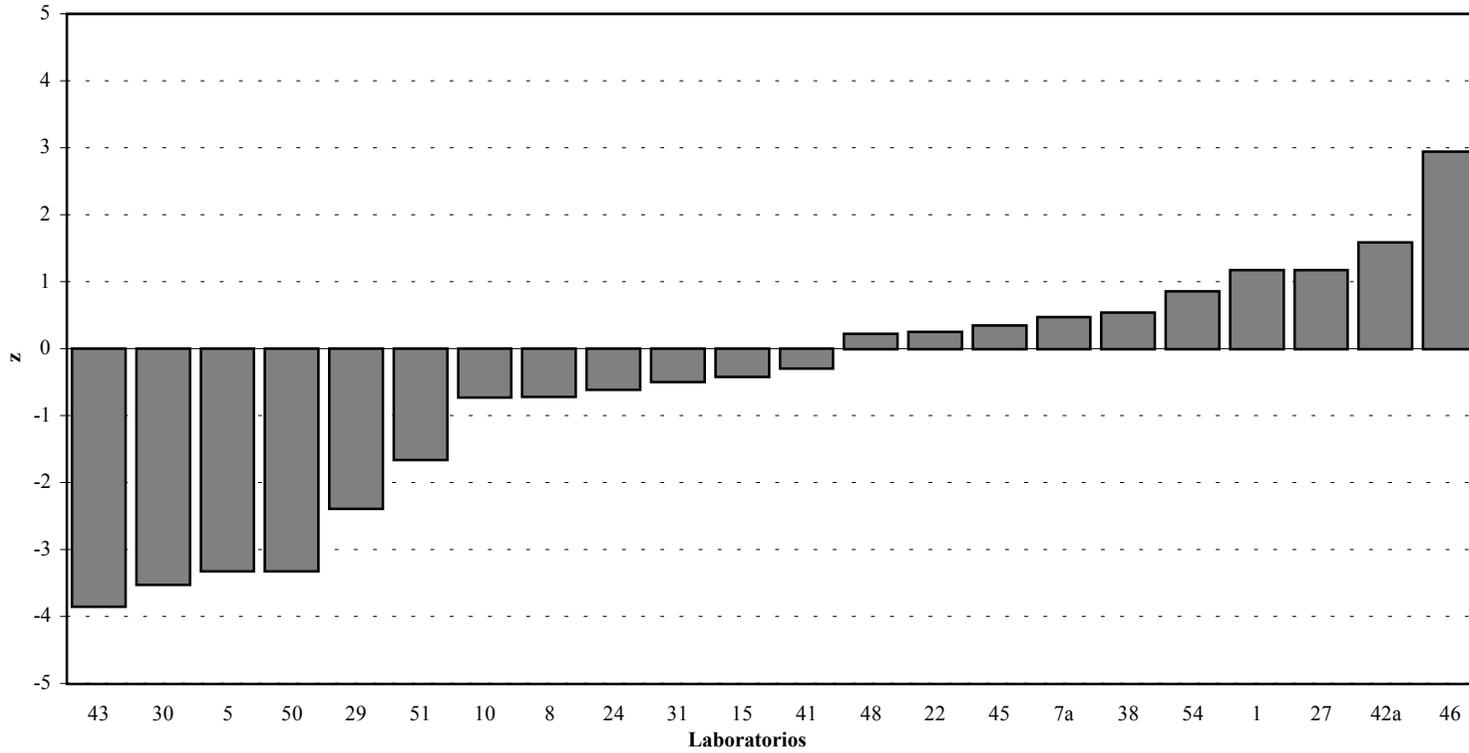
Gráfico 6
Parámetro z - Plomo



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico:

Laboratorio	z
20	-8,3
30	4,8

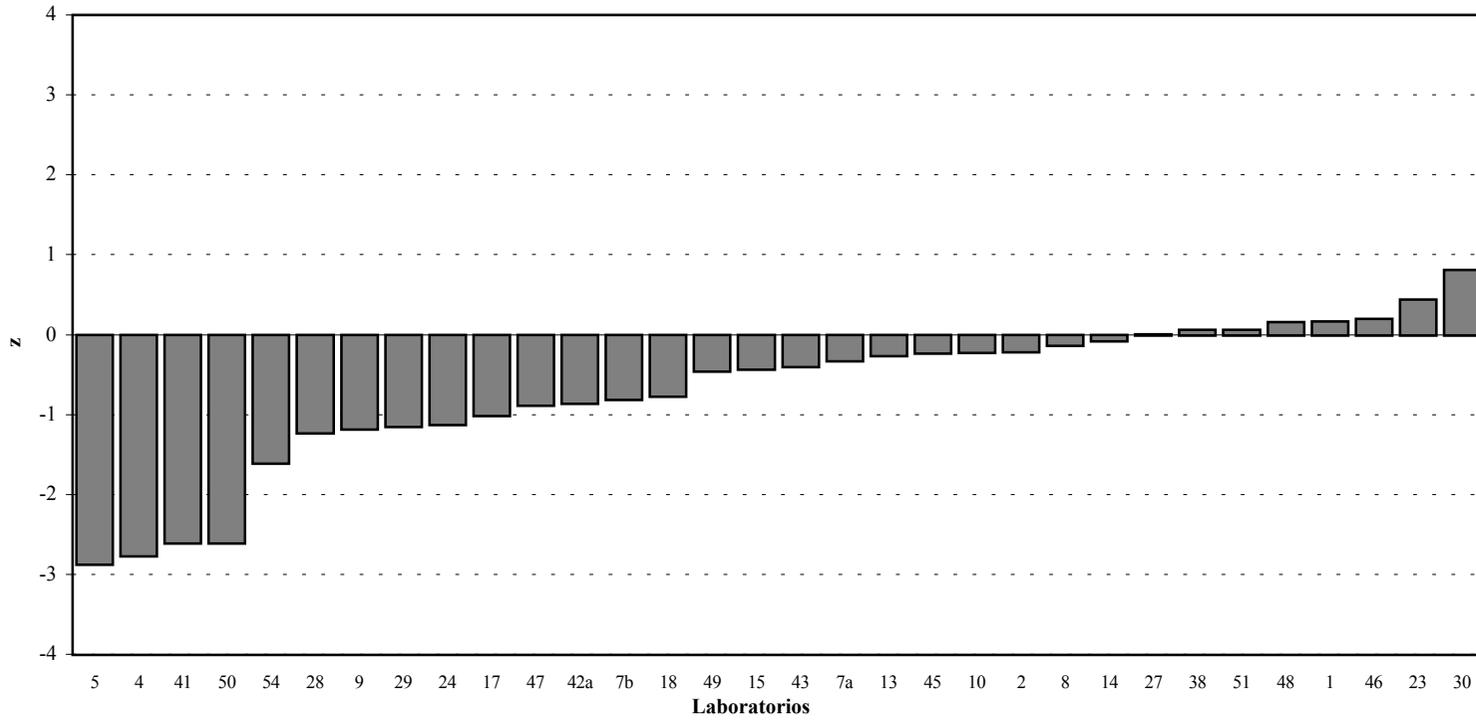
Gráfico 7
Parámetro z - Mercurio



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico:

Laboratorio	z
20	-7,10
23	6,10

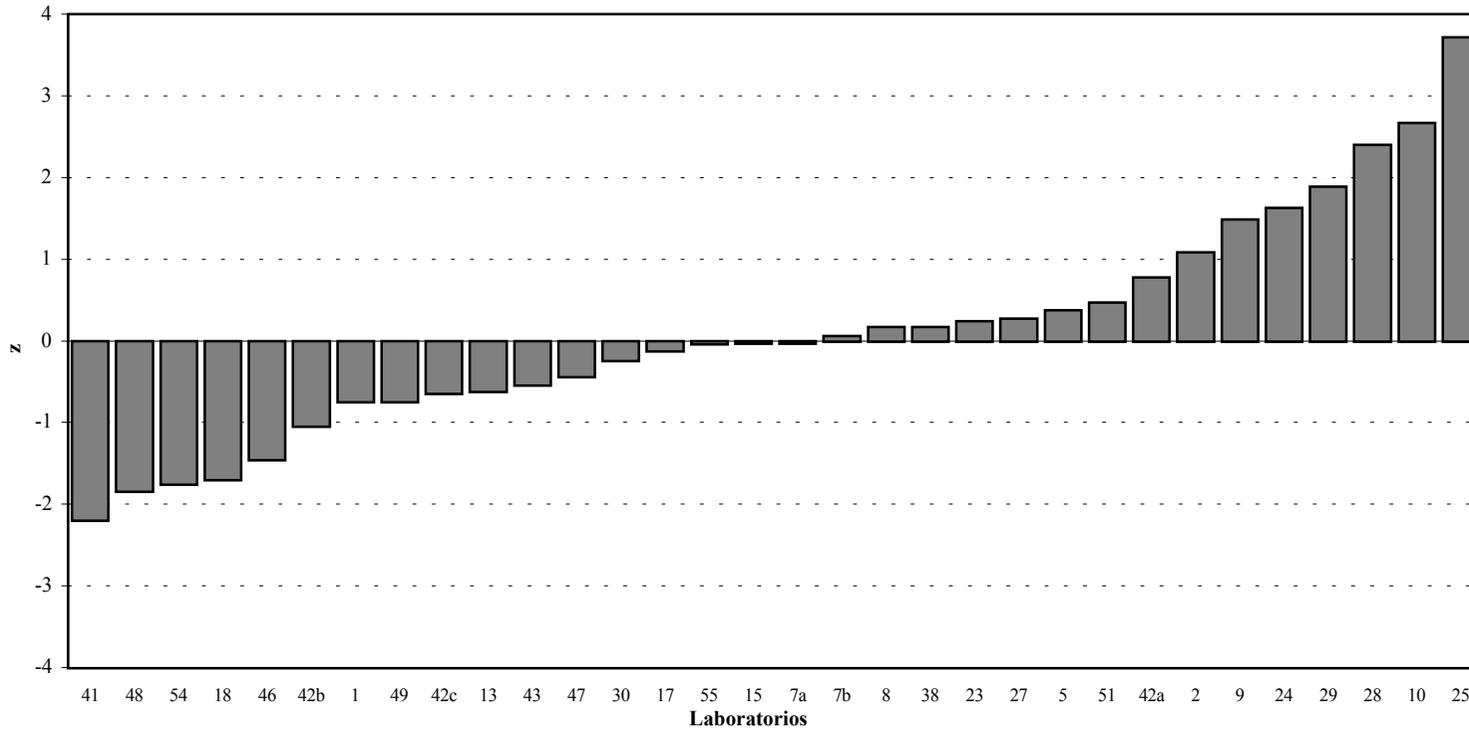
Gráfico 8
Parámetro z - Arsénico



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico:

Laboratorio	z	Laboratorio	z
25	-7,6	20	-7,6
12	-7,6	55	-4,6

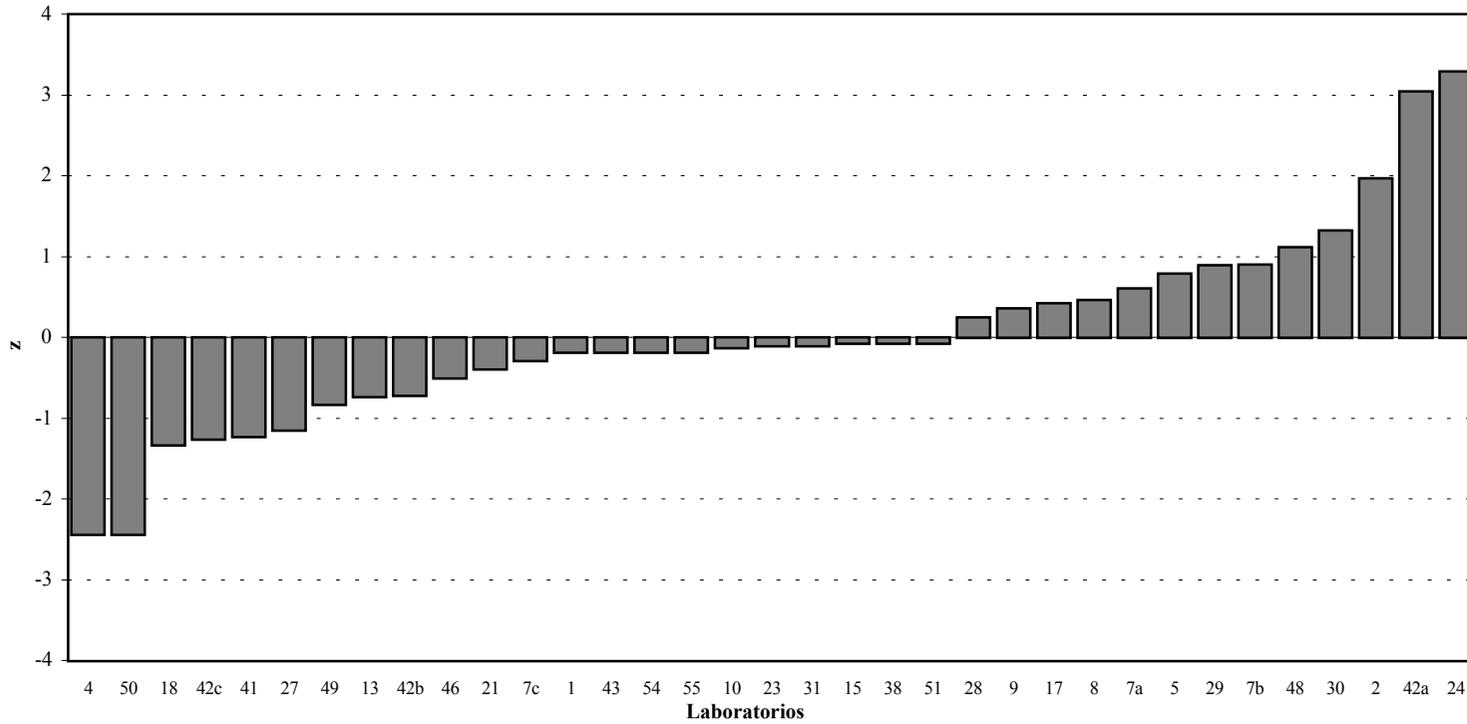
Gráfico 9
Parámetro z - Cromo



Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico:

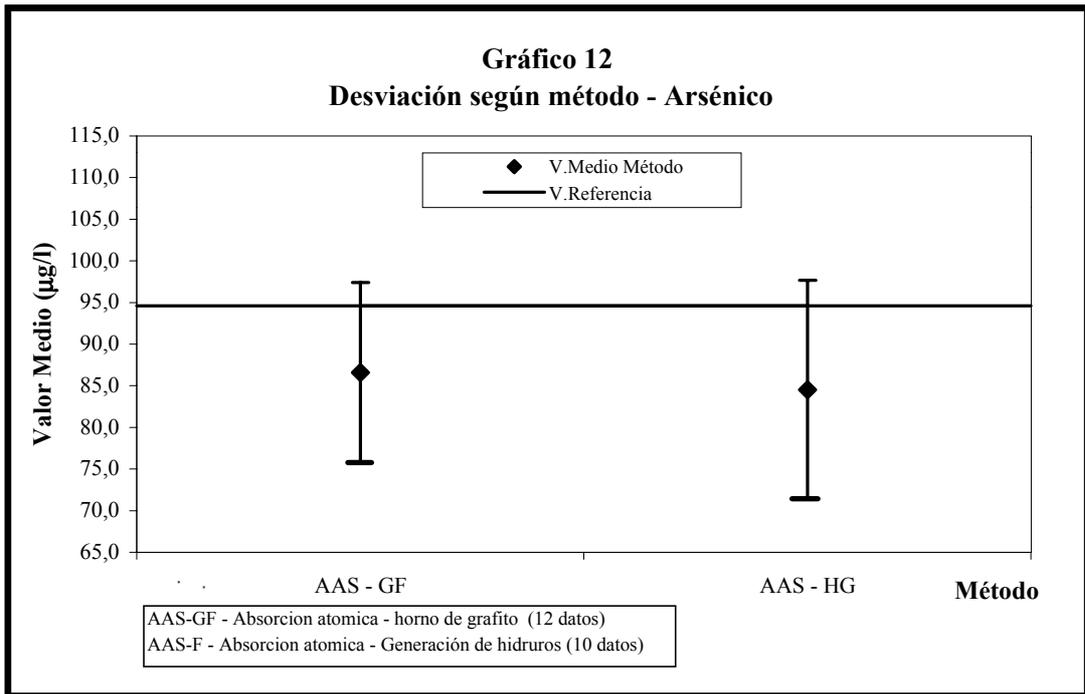
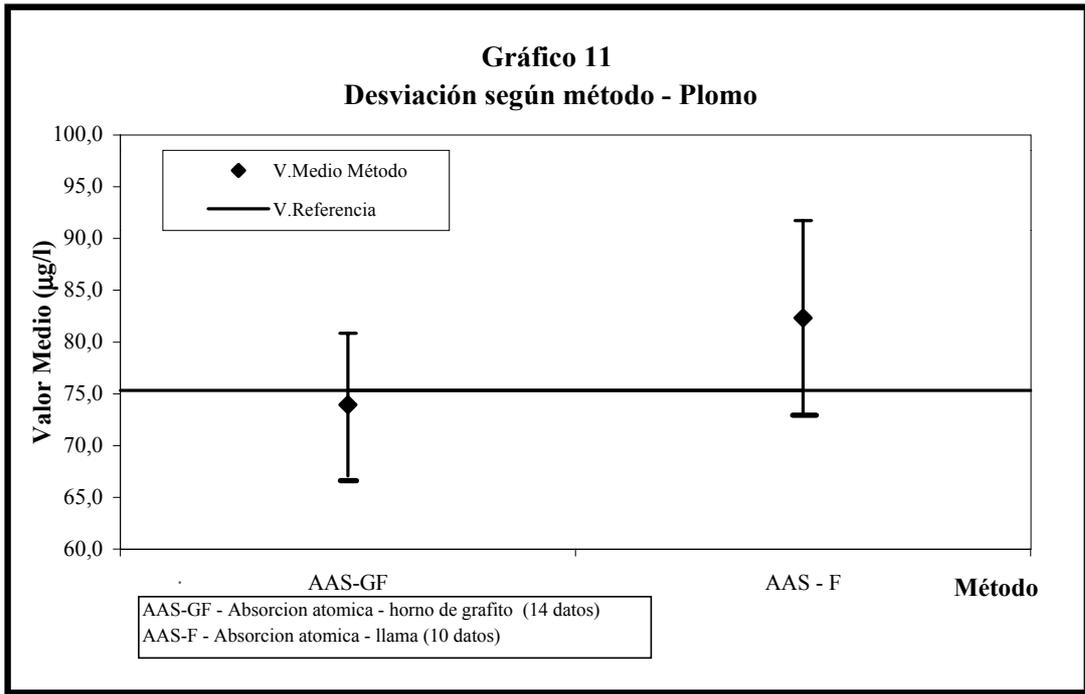
Laboratorio	z
20	-11,5
50	-5,3

Gráfico 10
Parámetro z - Cadmio

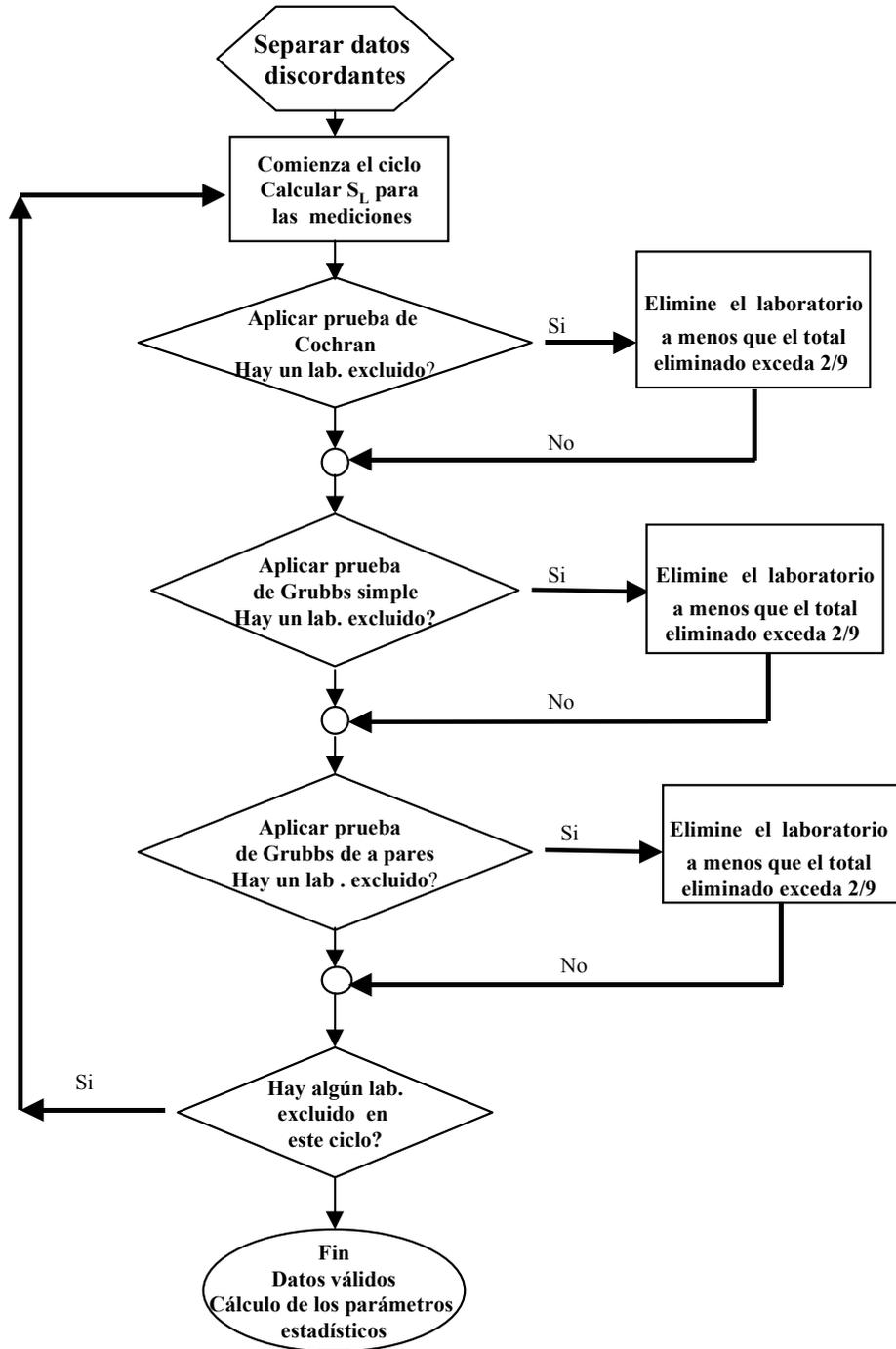


Laboratorios cuyos valores exceden el ámbito del gráfico:

Laboratorio	z
20	-10,9
25	5,2



ANEXO 2



ANEXO 3

Definiciones de repetibilidad y reproducibilidad de un método de ensayo

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

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

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

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

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

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

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

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

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 de error contribuyan a su valor total

Tratamiento de los resultados

Definiciones Generales

n = número de datos

x_i = datos

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

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

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

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

Definición del parámetro z

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

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

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

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

Es posible establecer entonces la siguiente clasificación:

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

Prueba de Grubbs

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

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

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

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

Prueba de Cochran

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

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

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

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

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

BIBLIOGRAFÍA

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