



UNIVERSIDAD DE BELGRANO

# Las tesinas de Belgrano

**Facultad de Ciencias Exactas y Naturales  
Licenciatura en Ciencias Químicas**

**Evaluación de desempeño en ejercicios  
interlaboratorios**

**N° 267**

**Tamara Mazur**

**Tutor: Cecilia Di Risio y Ricardo Crubelatti**

Departamento de Investigaciones  
Julio 2009



A mi madre, gran ejemplo en mi vida y a mi hijo, estímulo permanente.

Quisiera agradecer a todas las personas que con la pasión y entusiasmo de cada día, despertaron en mí el deseo de descubrir este maravilloso mundo de la ciencia, en el que cada vez menos personas se atreven a incursionar.

También a aquellos que me apoyaron y me ayudaron a llevar a cabo este sueño, entre los cuales quiero destacar:

A Cecilia Di Risio, que con su calidez, no sólo me ha dado información y formación, sino que me ha llevado de la mano, con amor, a lo largo de mi carrera.

A Ricardo Crubellati, por su asesoramiento técnico y por la crítica constructiva.

A mis padres, mis hermanos, mis tíos, mis primos, y a cada uno de los que me han ayudado a ser madre y estudiante a la vez.

A Sebi.

A la vida por haberme permitido llegar hasta aquí sabiendo que este logro es sólo un puerto....



## Índice

1. Introducción y Objetivos .....	Pág. 7
2. Conceptos Básicos .....	Pág. 8
3. Análisis Estadístico .....	Pág. 13
4. Discusión y Conclusiones.....	Pág. 30
5. Bibliografía y Fuentes de Información Consultadas .....	Pág. 36



## 1. Introducción y Objetivos

La Química Analítica forma parte inseparable de la mejora de las condiciones de vida y de la preservación del medio ambiente, a causa de su enorme potencial de información sobre sistemas, procesos, productos, materiales y sustancias.

Las demandas de análisis cada vez más complejos, exactos, rápidos y competitivos en costos, constituyen una necesidad primordial en el mundo globalizado de la actualidad. Para ello, la Química Analítica ha intensificado su evolución.

Por una parte, mejorando y aplicando los sistemas de calidad y por otra, incidiendo en los aspectos científicos y técnicos que condicionan la calidad intrínseca de las metodologías de medición, sin las que no puede tener éxito ningún manual de calidad por perfecto que sea.

Un factor fundamental para la aplicación efectiva del análisis químico es el conocimiento y capacidad científico-técnica de los gestores y técnicos del laboratorio de ensayo. Ellos definen y diseñan el proceso analítico a resolver y ajustan los elementos principales, o los más característicos.

Los resultados producidos cumplen así con los objetivos de la información requerida respecto a las leyes, normas o control de calidad de productos, procesos y sistemas.

Hoy en día, una de las herramientas más potentes para detectar y corregir fuentes de error debidas a una técnica particular de análisis, o a una deficiencia en el control de calidad, la constituye la participación en ejercicios intercomparativos o interlaboratorios.

Básicamente, este tipo de programas de pruebas interlaboratorios se clasifican en ensayos de aptitud, ensayos interlaboratorios, ensayos de verificación, muestras de verificación y programas "round-robin". En estos programas, organizaciones externas a los laboratorios (organismos de arbitraje) son los encargados de distribuir las muestras para su análisis. Por lo general, son programas de participación voluntaria, usados como parte de un sistema de acreditación o certificación de los laboratorios, para evaluar su competencia técnica, o para elevar la calidad total del desempeño del laboratorio.

La participación en pruebas interlaboratorio puede reportar muchas ventajas: proporciona un medio para comparar el trabajo del laboratorio con el de otros laboratorios; puede estimular la autoevaluación y reducir los errores del laboratorio; proporciona una evidencia externa de la calidad del desempeño analítico del laboratorio y la competencia individual de los analistas; y puede ser usada para reducir la frecuencia de pruebas interlaboratorio cuando se alcanzan resultados consistentemente favorables.

Además, combinando con otros factores del proceso de garantía de calidad, las pruebas interlaboratorio pueden ayudar a identificar necesidades de capacitación y de cambio de procedimientos del laboratorio.

Generalmente, los programas voluntarios de pruebas de competencia interlaboratorios tienen una organización o un laboratorio coordinador que proporciona las muestras que serán examinadas por los laboratorios participantes:

El laboratorio coordinador prepara las muestras homogéneas y distribuye porciones a los laboratorios participantes para su análisis (normalmente como mínimo 15 a 20 laboratorios).

La muestra puede o no estar acompañada por la indicación de un método estándar para la determinación de cada analito. Si no se utiliza el método estándar, normalmente se solicita al laboratorio que especifique el método usado.

El laboratorio debe examinar las muestras dentro de un tiempo determinado, y enviar los resultados a la organización patrocinadora a través del director del laboratorio.

Cuando se concluye el trabajo experimental de un ensayo interlaboratorios y se envían los datos al coordinador del ensayo, el mismo debe efectuar la evaluación estadística de los resultados. Estos cálculos deberían revelar hasta qué punto la variación entre los laboratorios participantes se debe a errores sistemáticos, y permitirían además evaluar globalmente el desempeño de cada laboratorio. En caso de que los resultados resulten deficientes, el hecho se comunica al laboratorio, al que se le pueden hacer sugerencias para mejorar su desempeño. Suele ser aconsejable, en caso de ser posible, la realización de una reunión de discusión entre los participantes del ensayo.

Existen diferentes métodos para la evaluación de los resultados dados por los participantes, dependiendo de la finalidad del estudio de intercomparación. Generalmente, se basan en el diagnóstico gráfico y en procedimientos de cálculos estadísticos como la media, la mediana, y la desviación estándar de los datos enviados. La complejidad de los métodos empleados dependerá muchas veces del número de muestras enviadas a los laboratorios, de los analitos que se medirán, y el instrumental disponible. Actualmente se prefiere el uso de los métodos robustos (estadística no paramétrica.)

El objetivo del presente trabajo es mostrar el procedimiento del tratamiento estadístico de los datos de un ensayo interlaboratorios, la aplicación de los resultados obtenidos y la importancia y beneficio de los mismos.

A tal fin se utilizó un ensayo interlaboratorios realizado en la Argentina en el año 2003, para analizar estadísticamente los valores informados por los participantes.

## 2. Conceptos básicos

“...La confianza en las medidas es un prerequisite esencial para el comercio internacional y facilita casi todas las tareas que se realizan en el mundo industrializado. Gran parte de esta confianza se ha alcanzado y está basada en el uso del Sistema Internacional de Unidades, el cual es la piedra angular del sistema internacional de medida, materializado por los Institutos Nacionales de Metrología...” Capítulo 7 del Acuerdo de Reconocimiento Mutuo del Comité Internacional de Pesos y Medidas, 1999.

Sin duda el párrafo anterior resume adecuadamente la importancia y uso de la Metrología, herramienta tecnológica que juega un rol clave en el aseguramiento de la calidad de los productos y en la eliminación de barreras técnicas al comercio.

Paulatinamente se han ido convirtiendo en las más relevantes y visibles para la firma de acuerdos y tratados. Se vencen barreras arancelarias y al mismo tiempo se establecen requerimientos para alcanzar regulaciones técnicas transparentes, justificadas y no discriminatorias y así sustentar la confianza, requisito fundamental de toda actividad comercial.

La ISO, International Organization for Standardization, cuya sede está en Ginebra, es una federación de organismos nacionales de normalización que acepta sólo un representante por país. En el caso de Argentina, el IRAM es el representante.

La misión de la ISO es la de promover el desarrollo de la normalización y las actividades relacionadas en el mundo con la visión de facilitar el comercio internacional de productos y servicios, y de desarrollar la cooperación en las áreas de las actividades intelectuales, científicas, económicas y tecnológicas.

La participación de cada país en los Comités Técnicos de dicho organismo internacional se hace en dos niveles distintos: como miembro participante (P) que es el caso del IRAM, o como miembro observador (O). En el primer caso se tiene la obligación de participar activamente con voz y voto en el proceso de elaboración de las normas. En cambio, como miembro observador, si bien no se tiene obligación de participar, se recibe toda la información correspondiente a las distintas tareas que se realizan en el Comité, y se pueden efectuar observaciones sobre los distintos documentos, las cuales, aunque no son tomadas para la votación de los mismos, son consideradas por el Comité.

La actuación de Argentina en la ISO, a través del IRAM, es muy activa en los más importantes organismos para el estudio de normas.

### ¿Qué es la Metrología?

Hay diccionarios que la definen como: “Ciencia que estudia los sistemas de medidas” y aún cuando un metrólogo y un lingüista puedan quedar satisfechos con esta definición, es preferible ahondar aún más sobre el papel que juega la Metrología dentro de lo que es la calidad y el comercio.

Si pensamos en calidad como “el conjunto de características de una entidad que le confieren capacidad de satisfacer necesidades implícitas o explícitas” nos estaremos refiriendo a un conjunto en el que estas características son normalmente especificadas en la industria mediante valores numéricos de tolerancias o límites de control, cuyo cumplimiento se comprueba de manera objetiva a través de medidas.

Por otra parte, no hay medidas sin instrumentos y éstos constituyen a su vez un producto cuyas características de calidad están sujetas a variabilidad tanto aleatoria como sistemática. Por ello, mediante el uso de patrones de medida contra los cuales se comparan las indicaciones de los instrumentos u otros patrones, se puede realizar la calibración.

En nuestros días la referencia universal para las medidas, con un nivel adecuado de exactitud, se ha alcanzado mediante el denominado Sistema Internacional de Unidades (SI). Esto es así para gran parte del comercio y en particular para aquel en el que se realizan medidas de magnitudes físicas, pues en el ámbito de las mediciones analíticas todavía queda bastante por hacer y sobre todo ordenar términos y conceptos.

Las unidades del SI son la referencia internacional de las indicaciones de los instrumentos de medida y a las que están referidas a través de una cadena ininterrumpida de calibraciones o comparaciones. Esto permite alcanzar la equivalencia de las medidas realizadas por instrumentos similares, utilizados y calibrados en lugares apartados y por ende asegurar, sin la necesidad de ensayos y mediciones duplicadas, el cumplimiento de las características de los objetos que circulan en el comercio internacional y su intercambiabilidad.



Según los niveles de incertidumbre, en general las calibraciones necesitan ser realizadas en lugares denominados laboratorios de calibración, que según la Guía ISO/IEC 17025 deben contar con tres elementos: competencia, capacidad de medida y trazabilidad. Para obtener trazabilidad de sus medidas al SI, estos laboratorios materializan las unidades del SI o envían para calibración sus patrones a otros laboratorios de mayor jerarquía denominados típicamente Laboratorios Nacionales o Institutos Nacionales de Metrología (INM).

Con lo anterior se pretende resaltar el papel de la Metrología y no se debe interpretar que se quiere reducir a ella todos los requisitos para alcanzar los objetivos de calidad propuestos, ni la eliminación de todas las barreras técnicas, ni la mejora en la gestión. Simplemente decimos que la Metrología es un aspecto más, que junto a otros técnicos y económicos, merece ser considerado con debida ponderación.

### ¿En qué consiste la Acreditación?

La acreditación es un proceso mediante el cual un organismo autorizado otorga reconocimiento formal de que una organización cumple requisitos específicos y es *competente* para desarrollar tareas específicas de evaluación de la *conformidad*.

La acreditación garantiza que los organismos de evaluación de la conformidad de distintos países desempeñen su tarea de manera equivalente, ya que se ajustan en todo momento a las normas, guías y criterios de acreditación vigentes que se aplican internacionalmente, generando la adecuada confianza y competencia técnica que posibilita la aceptación mutua de resultados.

La acreditación se considera actualmente como una herramienta clave para facilitar el comercio internacional por su capacidad para eliminar las barreras técnicas y para abaratar los costos de evaluación, ya que generan un clima de confianza internacional en los entes de acreditación encargados de la evaluación de la conformidad; también, permiten que un producto o servicio evaluado una vez en el país exportador sea aceptado como conforme en los mercados importadores.

### Respecto al aseguramiento y control de calidad:

Los objetivos en materia de calidad deben ser realistas. Podríamos decir que el objetivo general del laboratorio es producir resultados analíticos de una exactitud adecuada, en un tiempo aceptable y con un costo razonable.

El programa de aseguramiento de la calidad representa la función administrativa que garantiza la calidad de los resultados.

No sólo es importante obtener un resultado justo y confiable, sino también poder demostrarlo y contar con documentación de apoyo.

Un buen programa de aseguramiento de la calidad ofrece varias ventajas:

- Garantiza la integridad de las muestras.
- Permite verificar el correcto funcionamiento de los equipos.
- Provee adecuada formación al personal involucrado.
- Motiva al personal (da confianza en sus resultados.)
- Garantiza que los errores se reducen al mínimo o son eliminados.
- Garantiza la credibilidad jurídica, certeza de buenos resultados, documentación de apoyo.
- Permite determinar las debilidades de modo de mejorarlas.
- Garantiza el uso de los recursos disponibles en forma óptima.

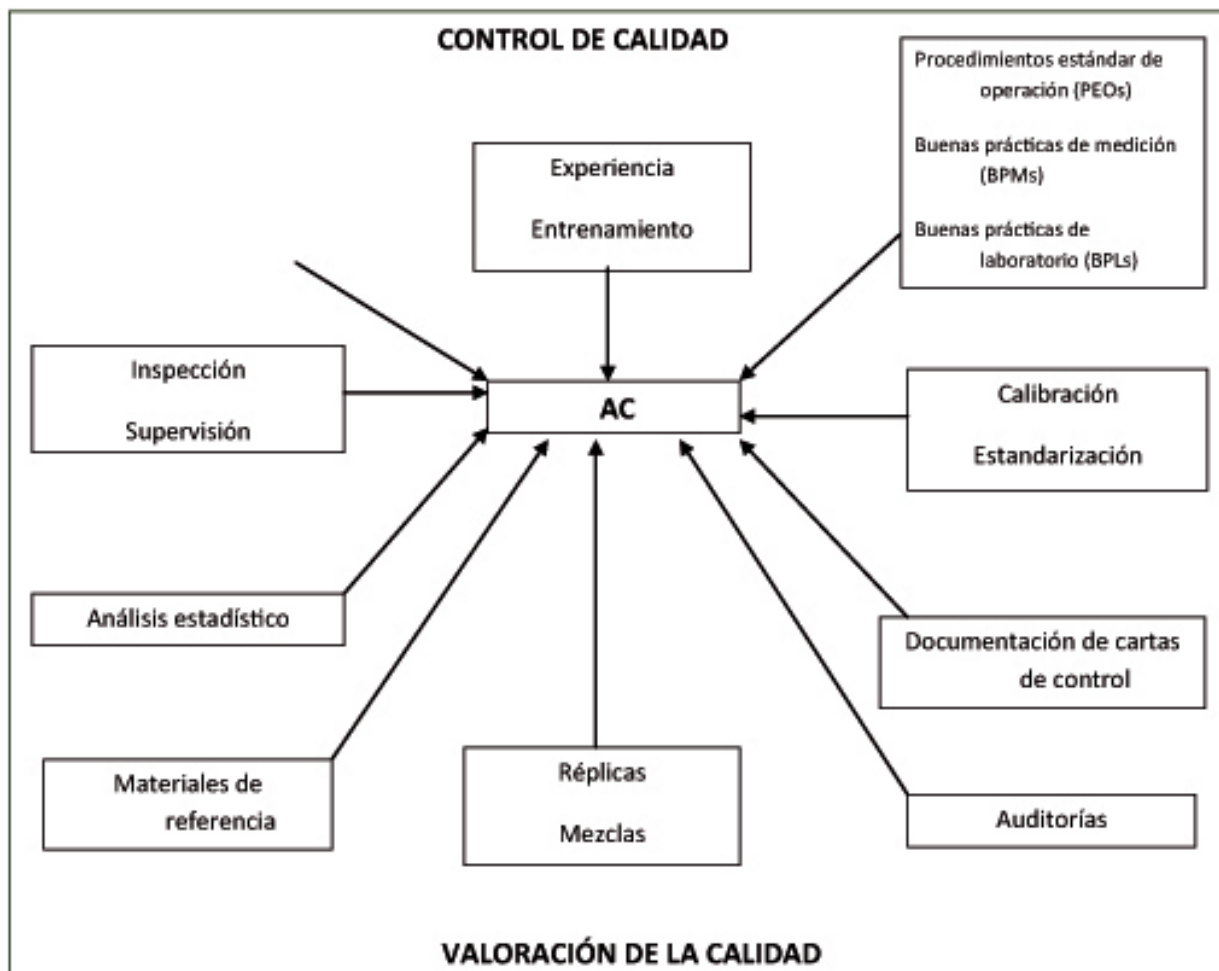
El control de calidad es un sistema planificado de actividades que tienen por objeto dar un producto de calidad (resultado exacto y confiable.)

El Control de Calidad es la combinación de sistemas, procedimientos, actividades, instrucciones y estudios que realiza la organización para controlar y mejorar las operaciones llevadas a cabo.

Aseguramiento de la calidad: Es un sistema de actividades que da confianza en que los sistemas de control de calidad funcionan y permiten con eficacia obtener resultados analíticos de alta calidad. Ejemplo: participación en ensayos intralaboratorios e interlaboratorios.

El aseguramiento de la calidad es un sistema planificado de actividades para asegurar que el sistema de control de calidad es realmente eficaz.

El siguiente cuadro resume brevemente los elementos de un **Plan de Aseguramiento de Calidad (AC)**:



Un **ensayo interlaboratorios** consiste en una serie de ensayos (determinaciones), de una o más características (analitos), que se realizan independientemente, por un grupo de laboratorios, sobre una submuestra tomada en forma aleatoria de una muestra homogénea, distribuida simultáneamente a los laboratorios participantes, con diferentes propósitos.

Los ensayos interlaboratorios pueden realizarse con diferentes objetivos, pudiendo ser usados por los laboratorios participantes y otros para:

Determinar el desempeño de laboratorios individuales, para efectuar ensayos o mediciones específicas y hacer el seguimiento del desempeño continuo de dichos laboratorios.

Identificar problemas en los laboratorios e iniciar acciones correctivas que puedan estar relacionadas, por ejemplo, con el desempeño del personal o con la calibración del instrumental.

Establecer la efectividad y el grado de comparación de nuevos métodos de ensayo o de medición y, en forma similar hacer el seguimiento de los métodos establecidos.

Proveer confianza a los clientes de los laboratorios.

Identificar diferencias interlaboratoriales.

Determinar las características de desempeño de un método, tales como repetibilidad, reproducibilidad e incertidumbre. A menudo conocidos como 'ensayos colaborativos'.

Asignar valores a materiales de referencia (MR) y evaluar su adecuación al uso en ensayos específicos o procedimientos de medición.

La metodología por la cual se analizan estadísticamente los datos de un ensayo interlaboratorios está establecidas en la norma ISO 13528, pautada por el comité técnico número 69, subcomité 6 de métodos y mediciones.

Existen diferentes **tipos de ensayos interlaboratorios**, y suelen clasificarse en:

- Ensayos de Aptitud (EA), son también conocidos o llamados como ensayos de intercomparación, (sirven para evaluar y demostrar la confiabilidad de los datos que se informan). Permite probar y comparar la performance entre distintos laboratorios.

- Ensayos Colaborativos, (donde se analiza la exactitud de un método.)

Se describen los procedimientos a seguir en los programas de ensayos de aptitud de:

- muestras divididas,
- valores conocidos,
- comparaciones de mediciones y
- de ensayos interlaboratorios.

El ensayo de aptitud es el uso de comparaciones interlaboratorios con el fin indicado anteriormente, es decir la determinación del desempeño de un laboratorio de ensayos o medición. Sin embargo, la operación de programas de ensayos de aptitud a menudo puede también proveer información para otros fines, como los indicados anteriormente.

### **Ensayos de aptitud: ¿Reemplazan a las acreditaciones?**

Los ensayos de aptitud o idoneidad, “proficiency testing” en inglés, están definidos por la Guía ISO/IEC 43 como “determinación de la idoneidad de un laboratorio para realizar ensayos por medio de la realización de intercomparaciones” (Determination of laboratory testing performance by means of interlaboratory comparisons.) Pero en las notas de la definición también se indica que los medios de una “proficiency testing” no se restringen a las intercomparaciones sino que, de manera general, puede ser utilizado cualquier método de evaluación apropiado para determinar el desempeño técnico de un laboratorio: ejercicios de determinación de presencia de un analito en una muestra, de manejo estadístico de datos, de toma de muestras y posteriores análisis, etc.

Internacionalmente existen varias instituciones que ejecutan la planificación, coordinación y evaluación de los resultados de los ensayos de aptitud y que se denominan “Proficiency Testing Providers” e igualmente muchos organismos de acreditación de laboratorios en ISO/IEC 17025 realizan ensayos de aptitud como parte del trabajo de evaluación de los laboratorios que acreditan, ya sea como parte de la primera evaluación o un monitoreo al largo del tiempo que dure la acreditación.

Las preguntas “¿Reemplaza la participación continua en ensayos de aptitud a una acreditación bajo ISO/IEC 17025?” o “¿Son a fin de cuentas lo mismo?”

Nacen de manera natural dado que el término “competencia” está involucrado en ambos conceptos, pero la respuesta es negativa dada la definición de cada término y fundamentalmente porque la acreditación requiere de la implementación de un sistema de calidad bajo la guía ISO/IEC 17025.

Ello redundará en el aseguramiento de la calidad de los resultados, y en ese marco la participación en ensayos de aptitud es una más. Un ensayo de aptitud no considera necesariamente la implementación de un sistema de calidad.

Por otra parte, de manera similar a la acreditación de laboratorios bajo ISO/IEC 17025, también existe la acreditación de proveedores de ensayos de aptitud bajo ISO/IEC 43 (ISO/IEC Guide 43-1:1997, ISO/IEC Guide 43-2:1997.)

Participar en Ensayos de Aptitud Interlaboratorio provee a los laboratorios participantes de un medio idóneo que les permite, periódicamente, comparar sus resultados y su desempeño con otros laboratorios afines. Esta comparación ayuda a identificar desvíos aleatorios y/o sistemáticos, tomar acciones correctivas y mantener los procesos analíticos involucrados en una gestión de mejoramiento continuo. También orienta a los laboratorios participantes en el control de las metodologías, la calibración de los instrumentos y la capacitación de sus analistas.

Los laboratorios con participación efectiva en los programas de EAI (Ensayos de Aptitud Interlaboratorio) pueden alcanzar las siguientes ventajas:

Reducir costos de calibración. Dado que la calibración del instrumental analítico a intervalos regulares es costosa, una verificación regular mediante la participación en ensayos interlaboratorios puede resultar en algunos casos una vía posible y económica.

Verificar la interacción instrumento-analista. La calibración de un instrumento está restringida sólo a partes o mecanismos, sin embargo, los resultados pueden estar afectados por técnicas inadecuadas de operación ó por errores del operador. Un ensayo interlaboratorio verifica ambos; instrumento y operador, en condiciones reales de ensayo.

Reducir los costos de producción. Un resultado de ensayo considerablemente alto o bajo respecto a las especificaciones, puede aumentar considerablemente el costo de producción al requerirse: mayor cantidad de materias primas caras, reciclaje de productos no conformes y costos adicionales de inspección. Los Ensayos Interlaboratorio contribuyen sustancialmente a evitar errores analíticos al mejorar la exactitud de los resultados de sus ensayos.

Mantener la confianza de los clientes (Imagen). El riesgo de un reclamo de clientes debido a errores de ensayos, puede resultar muy costoso no sólo en términos de dinero por devolución de materiales, perjuicios por daños, etc, sino también, en términos de imagen de la empresa. La participación en Ensayos Interlaboratorio minimiza este tipo de riesgos.

Documentar su capacidad analítica. Los laboratorios independientes tienen la oportunidad de documentar su capacidad en la realización de ensayos ante organismos certificadores, clientes actuales y potenciales y los fabricantes pueden satisfacer las expectativas de consumidores respecto al rigor de cumplimiento de especificaciones de productos.

Optimizar la uniformidad de su materia prima. Los transformadores, por su propia participación en Programas Interlaboratorios junto con sus proveedores de materias primas, pueden consolidar una mutua confianza en la consistencia de la calidad de los materiales recibidos.

Comparar la precisión de sus ensayos con la de sus competidores. El análisis estadístico de los resultados obtenidos a partir de Programas Interlaboratorios permite la comparación de cada laboratorio con sus pares permitiendo no sólo conocer su posicionamiento relativo, sino también su propio desempeño.

Uno de los principales objetivos de los programas de Ensayos de Aptitud es evaluar la habilidad de los laboratorios para efectuar ensayos en forma competente. Esto puede incluir evaluaciones por los mismos laboratorios, por sus clientes o por otras partes, tales como los organismos de acreditación o los regulatorios. Por lo tanto, suple los procedimientos internos de control de la calidad de los laboratorios, al proporcionar una medida externa de su capacidad de ensayo. Tener la confianza que un laboratorio de ensayo o la calibración obtiene resultados confiables en forma consistente es de primordial importancia para los usuarios de los servicios del laboratorio.

Básicamente, un ensayo interlaboratorio se realiza de la siguiente forma: Un responsable del ensayo (que puede ser un organismo de acreditación o de control, una organización dedicada a este tipo de trabajos, un proveedor privado, un grupo de trabajo formado por laboratorios interesados en la mejora de la calidad, etc.) se encarga de conseguir, preparar y acondicionar las muestras a utilizar. Las mismas se distribuyen a los laboratorios participantes, a los cuales se les asigna un número, que es el único que cada laboratorio conoce (sólo los organizadores conocen toda la distribución y la identidad de cada laboratorio.) A cada laboratorio se le envía, junto con las muestras, una cierta cantidad de indicaciones acerca de su manipulación previa al análisis. Estas indicaciones pueden incluir también especificaciones sobre métodos a utilizar, y sobre las características del informe a presentar. También, por razones de organización, suele fijarse un plazo para la entrega de los resultados, que deben ser enviados por cada laboratorio a los responsables del ensayo.

Al terminar el ensayo, los responsables del mismo producen un **informe final**, que incluye datos sobre la distribución de resultados de todos los laboratorios, junto con una indicación del desempeño de cada participante. A cada participante, manteniendo la confidencialidad, se le envía un certificado de participación y de aptitud individual, y también se envían los datos presentados por los demás laboratorios y, con el tratamiento estadístico adecuado, las evaluaciones de desempeño obtenidas.

El **análisis de los datos** se realiza mediante una serie de consideraciones estadísticas, que se resumen muy brevemente, ya que en el desarrollo del trabajo serán explicadas con ejemplos prácticos:

El promedio de una serie de datos es la sumatoria de todos los datos ( $X_i$ ) dividido el número de datos. Esto es la media aritmética del conjunto de datos. La mediana de una serie de datos es el valor tal que la mitad de los datos del conjunto sean mayores, y la otra mitad menores. La mediana es el valor equidistante de los valores extremos cuando los resultados se ordenan en forma creciente. Para obtener este valor, se ordenan los datos de mayor a menor, y se define cuál es el que se encuentra en la mitad (si se trata de un número impar de datos es un dato individual de la serie, y si se dispone de un número par de datos, se calcula como el promedio de los dos valores que corresponden a la mitad de la distribución.) La media y la mediana son estimadores de la distribución de los resultados del ensayo y ambos pueden ser directamente comparados.

El desvío estándar es un parámetro de la dispersión de los resultados de un ensayo. Uno de los estimadores no paramétricos del desvío estándar es la mediana de la desviación absoluta (MAD), la cual está dada por la mediana del valor absoluto de todas las desviaciones de cada resultado de ensayo respecto a la mediana de los datos.

Para que la MAD resulte equivalente a la desviación estándar de una distribución normal, se multiplica por 1.483. El valor resultante se denomina MADe.

La desviación estándar y el MAD son ambos estimadores de la dispersión de los resultados del ensayo pero no pueden ser comparados directamente. Para una comparación aproximada de la desviación estándar y la MAD, por lo explicado anteriormente, se emplea la MADe.

En contraste con la estadística paramétrica, al utilizar estadística robusta se prescinde de la necesidad de ajustarse a distribuciones teóricas, no se requiere la detección y eliminación de valores aberrantes y los valores extremos no tienen influencia importante en la estimación de la locación de la distribución. Esta es una gran ventaja en esta clase de estadística.

El estimador de la locación más común en estadística no paramétrica es la mediana, contraparte de la media en estadística paramétrica.

La evaluación de aptitud está dada por el desvío entre un resultado particular respecto del valor consensuado. Este desvío se mide mediante:

- La diferencia entre el dato y el valor asignado,
- La diferencia anterior expresada en porcentaje y,
- La puntuación Z.

La puntuación Z es la medida del apartamiento del resultado de un laboratorio particular respecto al valor consenso, medido en unidades de desviaciones estándar.

$$Z = (X_i - X_{\text{consenso}}) / \text{Desv.}$$

Dónde:  $X_i$  = Resultado obtenido por el laboratorio i.

$X_{\text{consenso}}$  = Valor asignado o de consenso.

Desv. = Desvío estándar consensuado para ese analito en particular.

Resulta claro que la puntuación Z utilizada en la medida del desempeño de cada laboratorio participante estará influenciada por la estimación de valor asignado,  $X_{\text{cons}}$ , y la desviación estándar,  $\text{Desv.}_{\text{Cons}}$ ,

Siendo este último factor el de mayor influencia en la determinación de la puntuación Z. En la mayoría de los casos se utiliza como valor asignado, la media ó la mediana de los resultados obtenidos por todos los laboratorios participantes.

A menor valor de Z mejor resultará el desempeño de un laboratorio. La interpretación corriente de la puntuación Z es la siguiente:

- Satisfactorio  $|Z| \leq 2$
- Cuestionable  $2 < |Z| < 3$
- No satisfactorio  $|Z| \geq 3$

### 3. Análisis estadístico

El desarrollo del presente trabajo consiste en el análisis estadístico de los resultados de un ejercicio interlaboratorio, a fin de aplicar la metodología actualmente aceptada, y para extraer a partir del análisis conclusiones sobre el desempeño de los laboratorios intervinientes.

El ensayo se realizó en la República Argentina, durante el año 2003. Se prepararon dos muestras sintéticas identificadas como "a" y "b". La muestra "a" contenía aniones y cationes en concentraciones del orden de los miligramos por litro.

Para esta muestra, en el presente trabajo se estudiarán los resultados obtenidos para los analitos cloruro, sulfato y calcio. La muestra identificada como "b" contenía cationes en concentraciones del orden de los microgramos por litro; en este trabajo se estudiarán los resultados obtenidos por los diferentes laboratorios para el análisis de trazas de arsénico, cromo y plomo.

La metodología por la cual se analizarán estadísticamente los datos del ensayo es la establecida en la norma ISO 13528, pautada por el comité técnico número 69, subcomité 6 de métodos y mediciones. (ISO/TC 69/SC6 ISO 13528 que es complemento de la ISO/IEC Guía 43.)

Con el fin de evaluar el desempeño de cada laboratorio se distribuyeron las muestras para obtener un valor consenso para cada analito y el desvío estándar correspondiente. En las conclusiones del presente trabajo se pueden apreciar las recomendaciones y/o sugerencias y también las inferencias a las que se arriba a través del análisis de los rangos, desvíos, valores de Z y demás parámetros estadísticos.

Con el fin de mantener la reserva de los laboratorios intervinientes, se le otorgó a cada uno de ellos un número en forma aleatoria. Se comenzó por el 1 hasta el 57, que fue la cantidad total de laboratorios participantes.

Como se podrá apreciar en las primeras tablas, no todos los laboratorios presentaron resultados para los 6 analitos considerados en este trabajo (para la muestra "a" informan 51 laboratorios y para la "b", solamente 32.) Esto ya representa un dato importante a lo largo del ensayo y demuestra, además, que cada laboratorio de acuerdo a los medios que dispone, puede intentar demostrar su aptitud para el análisis de todos o de algunos de los componentes de las muestras.

En la **Tabla 1A** se presentan los datos de todos los laboratorios participantes para la muestra "a", o bien se señala que para ese analito no han informado (NI).

**TABLA 1A**

Laboratorio	cloruro (mg/l)	sulfato (mg/l)	calcio (mg/l)	Laboratorio	cloruro (mg/l)	sulfato (mg/l)	calcio (mg/l)
1	NI	NI	9.16	29	NI	NI	NI
2	106.80	204	28.7	31	98.7	213	33
3	NI	NI	29	33	100.93	200.48	NI
4	88.6	198.0	64	34	103	200	27
5	100.6	165	32	35	102.4	NI	32
6	99.0	NI	NI	36	108	210	28
7	73.0	170.0	26.32	37	NI	NI	NI
8	96.0	213	31	38	100	200	54
9	94.1	292	NI	40	94.57	0.20	56
10	100.0	215	30	42	98.49	191.49	30.53
11	NI	NI	48	43	100	177	30.2
12	104.8	181.3	54.4	44	102.81	160.39	26.3
14	106.0	198	NI	45	NI	NI	29.2
15	98.0	211	10.9	46	96.0	203	17
16	110.1	203.9	31.3	47	108.6	171.7	NI
18	154.0	221.42	33.7	48	99.1	202	62.6
19	98.8	127	30.2	49	95	236	NI
20	101.0	202	23.6	50	130.8	40.227	43.05
21	96.3	222.4	30.7	51	101	218	29
22	101	161	30.5	52	92	205	31
23	NI	193	56.4	53	137	196	NI
24	NI	NI	26.1	54	NI	NI	29.1
25	130.83	47.2	52	55	NI	NI	NI
26	106.98	220	30.81	56	96	198	31
27	NI	NI	NI	57	99	205	29.9
28	97.02	262.5	31				

A continuación, en la **Tabla 1B** se muestran los datos de todos los laboratorios participantes, con los registros que presentaron para la muestra "b", o bien se señala que para ese analito no han informado (NI). En los casos en que el laboratorio no informó ninguno de los tres valores, no está incluido en esta Tabla.

**TABLA 1B**

Laboratorio	arsénico (ug/l)	cromo (ug/l)	plomo (ug/l)	Laboratorio	arsénico (ug/l)	cromo (ug/l)	plomo (ug/l)
1	239	425.9	691	31	NI	495	567
2	210	NI	NI	32	140	440	790
3	NI	350	800	33	239	442	648
9	413	447	588	39	180	410	800
11	NI	NI	631	41	237	450	700
13	NI	324	621	42	223.6	612	799.9
15	110	315	375	43	200	430	670
17	280	440	810	44	186.0	369	472
18	160	NI	800	46	213	430	630
20	210	407	616	48	NI	481	665
21	299.5	412.2	694.8	49	314	428	628
22	260	510	653	50	NI	306	680
25	245.83	NI	516.65	54	276	NI	NI
27	150	390	630	55	199	367	560
29	NI	414	690	56	242	432	NI
30	201	377	649	57	233	421	609

Se ejemplificará cada paso de la metodología utilizada para el análisis de los datos con uno de los analitos ensayados, el cloruro. Con el resto de los analitos, se omitirá el detalle de los cálculos, y se informará el valor consensuado con su desvío y los parámetros que permitan analizar el desempeño de cada laboratorio. Todos los cálculos se realizan a partir de los datos informados en las tablas originales, 1A y 1B.

Para proceder al estudio de los datos informados para el analito cloruro, se construye la **Tabla 2**, donde solamente se muestran esos datos. Los datos están organizados por número creciente de laboratorio, el que como se expuso con anterioridad, fue asignado al azar.

TABLA 2

Laboratorio	cloruro (mg/l)	Laboratorio	cloruro (mg/l)	Laboratorio	cloruro (mg/l)
1	NI	20	101.0	40	94.57
2	106.80	21	96.3	42	98.49
3	NI	22	101	43	100
4	88.6	23	NI	44	102.81
5	100.6	24	NI	45	NI
6	99.0	25	130.83	46	96.0
7	73.0	26	106.98	47	108.6
8	96.0	27	NI	48	99.1
9	94.1	28	97.02	49	95
10	100.0	29	NI	50	130.8
11	NI	31	98.7	51	101
12	104.8	33	100.93	52	92
14	106.0	34	103	53	137
15	98.0	35	102.4	54	NI
16	110.1	36	108	55	NI
18	154.0	37	NI	56	96
19	98.8	38	100	57	99

En la **Tabla 3** se reorganizan los datos ordenando los valores de concentración de cloruro (expresados en mg/L) en forma creciente. Queda así en primer lugar el laboratorio 7 que informó el valor más bajo de concentración de cloruro, siendo éste de 73.0 mg/L. En segundo lugar está el laboratorio número 4 con 88.6 mg/L y así se ordenan hasta llegar al lugar número 40, ocupado por el laboratorio 18 con la mayor concentración de cloruro informada, que corresponde a 154.0 mg/L.

TABLA 3

Laboratorio	Dato Cloruro	Laboratorio	Dato Cloruro	Laboratorio	Dato Cloruro
7	73	19	98.8	44	102.81
4	88.6	6	99	34	103
52	92	57	99	12	104.8
9	94.1	48	99.1	14	106
40	94.57	10	100	2	106.8
49	95	38	100	26	106.98
8	96	43	100	36	108
46	96	5	100.6	47	108.6
56	96	33	100.93	16	110.1
21	96.3	20	101	50	130.8
28	97.02	22	101	25	130.83
15	98	51	101	53	137
42	98.49	35	102.4	18	154
31	98.7				

Se puede apreciar aquí que de los 57 laboratorios participantes, solamente 40 laboratorios informan datos de concentración de cloruro.

Los ensayos de aptitud o idoneidad, "proficiency testing" en inglés, están definidos por la Guía ISO/IEC 43 como "determinación de la idoneidad de un laboratorio para realizar ensayos por medio de la realización de intercomparaciones" (Determination of laboratory testing performance by means of interlaboratory comparisons.) La Guía ISO 13528 expone la normativa para el tratamiento estadístico de estos ensayos.

Para aplicar la ISO 13528 es necesario calcular el promedio robusto ( $x^*$ , que es el valor de la mediana de la serie) y la desviación estándar robusta ( $S^*$ , que tiene en cuenta la dispersión de los datos alrededor de la mediana de la serie.)

Ambos se calculan siguiendo el Anexo C de la ISO 13528, para lo cual es necesario calcular el módulo de la diferencia entre cada valor y la mediana de los datos.

De esta manera se elaboró la **Tabla 4**, al pie de la cual se informan los parámetros estadísticos calculados. Siguiendo con la secuencia de la Tabla 3 de concentración creciente de cloruro, se elaboró la tercera columna, dejando en primer lugar el resultado de  $|73.0 - 100.0| = 27$ , seguido por 11.4 y finalizando con el valor 54, habiendo pasado por el cero en las ocasiones en que el dato informado coincidió con la mediana (es lo que ocurrió con los laboratorios 10, 38 y 43).

**TABLA 4**

Laboratorio	Dato Cloruro(x <sub>i</sub> )	X <sub>i</sub> - X*	Laboratorio	Dato Cloruro(x <sub>i</sub> )	X <sub>i</sub> - X*
7	73.0	27	5	100.6	0.6
4	88.6	11.4	33	100.93	0.93
52	92	8	20	101.0	1
9	94.1	5.9	22	101	1
40	94.57	5.43	51	101	1
49	95	5	35	102.4	2.4
8	96.0	4	44	102.81	2.81
46	96.0	4	34	103	3
56	96	4	12	104.8	4.8
21	96.3	3.7	14	106.0	6
28	97.02	2.98	2	106.80	6.8
15	98.0	2	26	106.98	6.98
42	98.49	1.51	36	108	8
31	98.7	1.3	47	108.6	8.6
19	98.8	1.2	16	110.1	10.1
6	99.0	1	50	130.8	30.80
57	99	1	25	130.83	30.83
48	99.1	0.9	53	137	37.0
10	100.0	0	18	154.0	54.0
38	100	0			
43	100	0			
			Mediana (X*)	100.0	3.850

x\* es la mediana de los Datos (x<sub>i</sub>). La mediana x\* como se aclaró anteriormente es el valor equidistante de los valores extremos cuando los datos se ordenan en forma creciente.

Como en este caso la cantidad de datos X<sub>i</sub> es par, se calcula la mediana como el promedio aritmético de los valores ubicados en las posiciones 20 y 21 al ordenar los datos de mayor a menor, como se muestra en la **Tabla 4 bis**.

**TABLA 4 bis**

orden	X <sub>i</sub> - X*	orden	X <sub>i</sub> - X*	orden	X <sub>i</sub> - X*	orden	X <sub>i</sub> - X*
1	54	11	6.98	21	3.7	31	1
2	37	12	6.8	22	3	32	1
3	30.83	13	6	23	2.98	33	1
4	30.8	14	5.9	24	2.81	34	1
5	27	15	5.43	25	2.4	35	0.93
6	11.4	16	5	26	2	36	0.9
7	10.1	17	4.8	27	1.51	37	0.6
8	8.6	18	4	28	1.3	38	0
9	8	19	4	29	1.2	39	0
10	8	20	4	30	1	40	0

S\* es el producto de 1.483 por el módulo de la mediana de la diferencia entre cada valor (x<sub>i</sub>) y x\*, 3.85. El valor de S\* (desviación estándar Robusta) resulta entonces:

$$S^* = 1.483 \times 3.85 \quad , \quad S^* = 5.71$$

Este valor obtenido de S\*, se utilizará para calcular los límites de la primera iteración (utilizando el valor denominado  $\bar{\delta}_1$ ):

$$\bar{\delta}_1 = 1.5 \times 5.71 \quad , \quad \bar{\delta}_1 = 8.56$$

El resultado obtenido para  $\bar{\delta}_1$  se suma y se resta a la mediana de los datos para llegar a los límites superior e inferior respectivamente:

$\bar{\delta}_{1Sup}$ .Límite Superior: 100.0 + 8.564325	X* + $\bar{\delta}$ = 108.56325
$\bar{\delta}_{1Inf}$ .Límite Inferior: 100.0 – 8.564325	X* - $\bar{\delta}$ = 91.435675

Con los datos hasta aquí obtenidos, se procede a realizar la **Tabla 5**, en la que se mantienen las primeras dos columnas igual que en la Tabla 3, pero se reemplazan por los valores límites de corte aquellos datos mayores al límite superior y los menores al límite inferior. Es decir, que todo dato inferior a ( $\bar{\delta}_{1inf}$ ) 91.44 o superior a ( $\bar{\delta}_{1sup}$ ) 108.56, deberá ser reemplazado por ese valor (denominado valor de corte.)

En nuestro caso, los reemplazos son: 73 y 88.6 por el límite inferior, 91.44 y a partir del 108.6 y hasta el último de los datos, el 154.0, reemplazamos por el límite superior que es 108.56. Para los cálculos utilizamos todos los decimales posibles.



**TABLA 5**

Laboratorio	cloruro(mg/l)	N ° Iteración	Laboratorio	cloruro(mg/l)	N ° Iteración
Iteración	0	1	Iteración	0	1
$\bar{\delta}=1.5S^*$		8.564325	38	100	100
$X^* + \bar{\delta}$		108.56325	43	100	100
$X^* - \bar{\delta}$		91.435675	5	100.6	100.6
7	73.0	91.435675	33	100.93	100.93
4	88.6	91.435675	20	101.0	101
52	92	92	22	101	101
9	94.1	94.1	51	101	101
40	94.57	94.57	35	102.4	102.4
49	95	95	44	102.81	102.81
8	96.0	96	34	103	103
46	96.0	96	12	104.8	104.8
56	96	96	14	106.0	106
21	96.3	96.3	2	106.8	106.8
28	97.02	97.02	26	106.98	106.98
15	98.0	98	36	108	108
42	98.49	98.49	47	108.6	108.56325
31	98.7	98.7	16	110.1	108.56325
19	98.8	98.8	50	130.8	108.56325
6	99.0	99	25	130.83	108.56325
57	99	99	53	137	108.56325
48	99.1	99.1	18	154.0	108.56325
10	100.0	100			

De esta manera, al iterar dentro de esos límites se obtienen los parámetros estadísticos desvío estándar (s), la mediana (X\*) y promedio correspondientes a la primera iteración.

Promedio	103.158	100.691271
Mediana (X*)	100.00	100.00
Desvío St.(s)	13.682	5.18509548

Con esta información se calcularon los límites de la iteración siguiente, procediendo análogamente al caso anterior pero debe prestarse especial atención porque no se usa 1.483 para multiplicar la mediana de los datos originales sino **1.134** multiplicando al **desvío** de la primera iteración. Tampoco se utiliza la mediana para restarle el resultado anterior multiplicado por 1.5 sino que se la resta al **promedio** de la última iteración multiplicado por 1.5.

De esta manera, los resultados obtenidos son:

$S^* = 1.134 \times s$	$S^* = 1.134 \times 5.18534658$	$S^* = 5.87989828$	$\bar{\delta}_{2Sup.} = 109.511707$
$\bar{\delta}_2 = 1.5 \times S^*$	$\bar{\delta}_2 = 1.5 \times 5.880183018$	$\bar{\delta}_2 = 8.81984741$	$\bar{\delta}_{2Inf.} = 91.871158$

En la **Tabla 6** se procede de la misma manera que en la iteración anterior (Tabla 5). En este caso los reemplazos solamente se hacen en el extremo inferior, dado que los dos primeros valores, que corresponden a los laboratorios 7 y 4, son menores que el límite inferior hallado (91.87).

**TABLA 6**

Laboratorio	cloruro(mg/l)	N° Iteración	N° Iteración	Laboratorio	cloruro(mg/l)	Iteración 1	Iteración 2
Iteración	0	1	2	Iteración	0	1	2
$\bar{\delta}=1.5S^*$		8.564325	8.8198474	10	100.0	100	100
$X^* + \bar{\delta}$		108.56325	109.51171	38	100	100	100
$X^* - \bar{\delta}$		91.435675	91.871158	43	100	100	100
7	73.0	91.435675	91.871158	5	100.6	100.6	100.6
4	88.6	91.435675	91.871158	33	100.93	100.93	100.93
52	92	92	92	20	101.0	101	101
9	94.1	94.1	94.1	22	101	101	101
40	94.57	94.57	94.57	51	101	101	101
				35	102.4	102.4	102.4

49	95	95	95	44	102.81	102.81	102.81
8	96.0	96	96	34	103	103	103
46	96.0	96	96	12	104.8	104.8	104.8
56	96	96	96	14	106.0	106	106
21	96.3	96.3	96.3	2	106.80	106.8	106.8
28	97.02	97.02	97.02	26	106.98	106.98	106.98
15	98.0	98	98	36	108	108	108
42	98.49	98.49	98.49	47	108.6	108.56325	108.56325
31	98.7	98.7	98.7	16	110.1	108.56325	108.56325
19	98.8	98.8	98.8	50	130.8	108.56325	108.56325
6	99.0	99	99	25	130.83	108.56325	108.56325
57	99	99	99	53	137	108.56325	108.56325
48	99.1	99.1	99.1	18	154.0	108.56325	108.56325

Los cálculos para iterar nuevamente se realizan en forma similar, obteniéndose los resultados:

$S^* = 1.134 \times s$	$S^* = 1.134 \times 5.14597453$	$S^* = 5.83553511$	$\bar{\delta} = 109.4663481$
$\bar{\delta}_3 = 1.5 \times S^*$	$\bar{\delta}_3 = 1.5 \times 5.83553511$	$\bar{\delta}_3 = 8.75330267$	$\bar{\delta}_{3\text{Sup}} = 91.95974273$

En la **Tabla 7** se muestra la nueva iteración y se procede igual que en la iteración anterior y, se repite el procedimiento para obtener las **Tablas 8, 9, 10, 11 y 12**.

**TABLA 7**

Laboratorio	cloruro(mg/l)	N ° Iteración	N ° Iteración	N ° Iteración
Iteración	0	1	2	3
$\bar{\delta}=1.5S^*$		8.564325	8.81984741	8.75330267
$X^* + \bar{\delta}$		108.56325	109.511707	109.4663481
$X^* - \bar{\delta}$		91.435675	91.87115797	91.95974273
7	73.0	91.435675	91.87115797	91.95974273
4	88.6	91.435675	91.87115797	91.95974273
52	92	92	92	92
9	94.1	94.1	94.1	94.1
40	94.57	94.57	94.57	94.57
49	95	95	95	95
8	96.0	96	96	96
46	96.0	96	96	96
56	96	96	96	96
21	96.3	96.3	96.3	96.3
28	97.02	97.02	97.02	97.02
15	98.0	98	98	98
42	98.49	98.49	98.49	98.49
31	98.7	98.7	98.7	98.7
19	98.8	98.8	98.8	98.8
6	99.0	99	99	99
57	99	99	99	99
48	99.1	99.1	99.1	99.1
10	100.0	100	100	100
38	100	100	100	100
43	100	100	100	100
5	100.6	100.6	100.6	100.6
33	100.93	100.93	100.93	100.93
20	101.0	101	101	101
22	101	101	101	101
51	101	101	101	101
35	102.4	102.4	102.4	102.4
44	102.81	102.81	102.81	102.81
34	103	103	103	103
12	104.8	104.8	104.8	104.8
14	106.0	106	106	106
2	106.80	106.8	106.8	106.8
26	106.98	106.98	106.98	106.98
36	108	108	108	108
47	108.6	108.56325	108.56325	108.56325
16	110.1	108.56325	108.56325	108.56325
50	130.8	108.56325	108.56325	108.56325

25	130.83	108.56325	108.56325	108.56325
53	137	108.56325	108.56325	108.56325
18	154.0	108.56325	108.56325	108.56325
Promedio	103.158	100.6912713	100.7130454	100.7174746
Mediana (X*)	100.00	100.00	100.00	100.00
Desvío St.	13.682	5.185095482	5.145974526	5.138200282

Después de calcular estos estadísticos, se procede a obtener los límites de la siguiente iteración.

$S^* = 1.134 \times s$	$S^* = 1.134 \times 5.138200282$	$S^* = 5.82671912$	$\delta_{4Sup.} = 109.4575533$
$\bar{\delta}_4 = 1.5 \times S^*$	$\bar{\delta}_4 = 1.5 \times 5.82671912$	$\bar{\delta}_4 = 8.74007868$	$\bar{\delta}_{4Inf.} = 91.97739596$

**TABLA 8**

Laboratorio	cloruro(mg/l)	N ° Iteración	N ° Iteración	N ° Iteración	N ° Iteración
Iteración	0	1	2	3	4
$\bar{\delta}=1.5S^*$		8.564325	8.81984741	8.75330267	8.74007868
$X^* + \bar{\delta}$		108.56325	109.511707	109.4663481	109.4575533
$X^* - \bar{\delta}$		91.435675	91.87115797	91.95974273	91.97739596
7	73.0	91.435675	91.87115797	91.95974273	91.97739596
4	88.6	91.435675	91.87115797	91.95974273	91.97739596
52	92	92	92	92	92
9	94.1	94.1	94.1	94.1	94.1
40	94.57	94.57	94.57	94.57	94.57
49	95	95	95	95	95
8	96.0	96	96	96	96
46	96.0	96	96	96	96
56	96	96	96	96	96
21	96.3	96.3	96.3	96.3	96.3
28	97.02	97.02	97.02	97.02	97.02
15	98.0	98	98	98	98
42	98.49	98.49	98.49	98.49	98.49
31	98.7	98.7	98.7	98.7	98.7
19	98.8	98.8	98.8	98.8	98.8
6	99.0	99	99	99	99
57	99	99	99	99	99
48	99.1	99.1	99.1	99.1	99.1
10	100.0	100	100	100	100
38	100	100	100	100	100
43	100	100	100	100	100
5	100.6	100.6	100.6	100.6	100.6
33	100.93	100.93	100.93	100.93	100.93
20	101.0	101	101	101	101
22	101	101	101	101	101
51	101	101	101	101	101
35	102.4	102.4	102.4	102.4	102.4
44	102.81	102.81	102.81	102.81	102.81
34	103	103	103	103	103
12	104.8	104.8	104.8	104.8	104.8
14	106.0	106	106	106	106
2	106.80	106.8	106.8	106.8	106.8
26	106.98	106.98	106.98	106.98	106.98
36	108	108	108	108	108
47	108.6	108.56325	108.56325	108.56325	108.56325
16	110.1	108.56325	108.56325	108.56325	108.56325
50	130.8	108.56325	108.56325	108.56325	108.56325
25	130.83	108.56325	108.56325	108.56325	108.56325
53	137	108.56325	108.56325	108.56325	108.56325
18	154.0	108.56325	108.56325	108.56325	108.56325
Promedio	103.158	100.6912713	100.7130454	100.7174746	100.7183573
Mediana (X*)	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Desvío St.	13.682	5.185095482	5.145974526	5.138200282	5.136658513

Se obtienen como límites para la iteración 5:

$S^* = 1.134 \times s$	$S^* = 1.134 \times 5.138200282$	$S^* = 5.82671912$	$\bar{\delta}_{5Sup.} = 109.4558134$
$\bar{\delta}_5 = 1.5 \times S^*$	$\bar{\delta}_5 = 1.5 \times 5.82671912$	$\bar{\delta}_5 = 8.74007868$	$\bar{\delta}_{5Inf.} = 91.98090117$

**TABLA 9**

Laboratorio	cloruro(mg/l)	N ° Iteración	N ° Iteración	N ° Iteración	N ° Iteración	N ° Iteración
Iteración	0	1	2	3	4	5
$\bar{\delta} = 1.5S^*$		8.564325	8.8198474	8.7533027	8.7400787	8.73745613
$X^* + \bar{\delta}$		108.56325	109.51171	109.46635	109.45755	109.4558134
$X^* - \bar{\delta}$		91.435675	91.871158	91.959743	91.977396	91.98090117
7	73.0	91.435675	91.871158	91.9597427	91.977396	91.98090117
4	88.6	91.435675	91.871158	91.9597427	91.977396	91.98090117
52	92	92	92	92	92	92
9	94.1	94.1	94.1	94.1	94.1	94.1
40	94.57	94.57	94.57	94.57	94.57	94.57
49	95	95	95	95	95	95
8	96.0	96	96	96	96	96
46	96.0	96	96	96	96	96
56	96	96	96	96	96	96
21	96.3	96.3	96.3	96.3	96.3	96.3
28	97.02	97.02	97.02	97.02	97.02	97.02
15	98.0	98	98	98	98	98
42	98.49	98.49	98.49	98.49	98.49	98.49
31	98.7	98.7	98.7	98.7	98.7	98.7
19	98.8	98.8	98.8	98.8	98.8	98.8
6	99.0	99	99	99	99	99
57	99	99	99	99	99	99
48	99.1	99.1	99.1	99.1	99.1	99.1
10	100.0	100	100	100	100	100
38	100	100	100	100	100	100
43	100	100	100	100	100	100
5	100.6	100.6	100.6	100.6	100.6	100.6
33	100.93	100.93	100.93	100.93	100.93	100.93
20	101.0	101	101	101	101	101
22	101	101	101	101	101	101
51	101	101	101	101	101	101
35	102.4	102.4	102.4	102.4	102.4	102.4
44	102.81	102.81	102.81	102.81	102.81	102.81
34	103	103	103	103	103	103
12	104.8	104.8	104.8	104.8	104.8	104.8
14	106.0	106	106	106	106	106
2	106.80	106.8	106.8	106.8	106.8	106.8
26	106.98	106.98	106.98	106.98	106.98	106.98
36	108	108	108	108	108	108
47	108.6	108.56325	108.56325	108.56325	108.56325	108.564325
16	110.1	108.56325	108.56325	108.56325	108.56325	108.564325
50	130.8	108.56325	108.56325	108.56325	108.56325	108.564325
25	130.83	108.56325	108.56325	108.56325	108.56325	108.564325
53	137	108.56325	108.56325	108.56325	108.56325	108.564325
18	154.0	108.56325	108.56325	108.56325	108.56325	108.564325
Promedio	103.158	100.691271	100.713045	100.717475	100.718357	100.7186938
Mediana(X*)	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Desvío St.	13.682	5.18509548	5.14597453	5.13820028	5.13665851	5.136605276

Los parámetros con los que se confeccionó la Tabla 10 son los siguientes:

$\bar{\delta}_6 = 8.73736557$	$\bar{\delta}_{6Sup.} = 109.45606$	$\bar{\delta}_{6Inf.} = 91.9813282$
-------------------------------	------------------------------------	-------------------------------------

**TABLA 10**

Laboratorio	cloruro(mg/l)	Nº Iteración	Nº Iteración	Nº Iteración	Nº Iteración	Nº Iteración	Nº Iteración
Iteración	0	1	2	3	4	5	6
$\delta=1.5S^*$		8.564325	8.81984741	8.75330267	8.74007868	8.73745613	8.73736557
$X^* + \delta$		108.56325	109.511707	109.466348	109.457553	109.455813	109.456059
$X^* - \delta$		91.435675	91.871158	91.9597427	91.977396	91.9809012	91.9813282
7	73.0	91.435675	91.871158	91.9597427	91.977396	91.9809012	91.9813282
4	88.6	91.435675	91.871158	91.9597427	91.977396	91.9809012	91.9813282
52	92	92	92	92	92	92	92
9	94.1	94.1	94.1	94.1	94.1	94.1	94.1
40	94.57	94.57	94.57	94.57	94.57	94.57	94.57
49	95	95	95	95	95	95	95
8	96.0	96	96	96	96	96	96
46	96.0	96	96	96	96	96	96
56	96	96	96	96	96	96	96
21	96.3	96.3	96.3	96.3	96.3	96.3	96.3
28	97.02	97.02	97.02	97.02	97.02	97.02	97.02
15	98.0	98	98	98	98	98	98
42	98.49	98.49	98.49	98.49	98.49	98.49	98.49
31	98.7	98.7	98.7	98.7	98.7	98.7	98.7
19	98.8	98.8	98.8	98.8	98.8	98.8	98.8
6	99.0	99	99	99	99	99	99
57	99	99	99	99	99	99	99
48	99.1	99.1	99.1	99.1	99.1	99.1	99.1
10	100.0	100	100	100	100	100	100
38	100	100	100	100	100	100	100
43	100	100	100	100	100	100	100
5	100.6	100.6	100.6	100.6	100.6	100.6	100.6
33	100.93	100.93	100.93	100.93	100.93	100.93	100.93
20	101.0	101	101	101	101	101	101
22	101	101	101	101	101	101	101
51	101	101	101	101	101	101	101
35	102.4	102.4	102.4	102.4	102.4	102.4	102.4
44	102.81	102.81	102.81	102.81	102.81	102.81	102.81
34	103	103	103	103	103	103	103
12	104.8	104.8	104.8	104.8	104.8	104.8	104.8
14	106.0	106	106	106	106	106	106
2	106.80	106.8	106.8	106.8	106.8	106.8	106.8
26	106.98	106.98	106.98	106.98	106.98	106.98	106.98
36	108	108	108	108	108	108	108
47	108.6	108.56325	108.56325	108.56325	108.56325	108.564325	108.564325
16	110.1	108.56325	108.56325	108.56325	108.56325	108.564325	108.564325
50	130.8	108.56325	108.56325	108.56325	108.56325	108.564325	108.564325
25	130.83	108.56325	108.56325	108.56325	108.56325	108.564325	108.564325
53	137	108.56325	108.56325	108.56325	108.56325	108.564325	108.564325
18	154.0	108.56325	108.56325	108.56325	108.56325	108.564325	108.564325

Promedio	103.158	100.691271	100.713045	100.717475	100.718357	100.718694	100.718715
Mediana(X*)	100.000	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Desvío St.	13.682	5.18509548	5.14597453	5.13820028	5.13665851	5.13660528	5.13656802

Los parámetros obtenidos son:

$\delta_7 = 8.7373022$	$\delta_{7Sup.} = 109.4560017$	$\delta_{7Inf.} = 91.981413$
------------------------	--------------------------------	------------------------------

TABLA 11

Laboratorio	cloruro(mg/l)	Nº Iteración	Nº Iteración	Nº Iteración	Nº Iteración	Nº Iteración	Nº Iteración	Nº Iteración
Iteración	0	1	2	3	4	5	6	7
$\bar{\delta}=1.5S^*$		8.564325	8.81984741	8.75330267	8.74007868	8.73745613	8.73736557	8.7373022
$X^* + \bar{\delta}$		108.56325	109.511707	109.466348	109.457553	109.455813	109.456059	109.45601
$X^* - \bar{\delta}$		91.435675	91.871158	91.9597427	91.977396	91.9809012	91.9813282	91.9814272
7	73.0	91.435675	91.871158	91.9597427	91.977396	91.9809012	91.9813282	91.9814272
4	88.6	91.435675	91.871158	91.9597427	91.977396	91.9809012	91.9813282	91.9814272
52	92	92	92	92	92	92	92	92
9	94.1	94.1	94.1	94.1	94.1	94.1	94.1	94.1
40	94.57	94.57	94.57	94.57	94.57	94.57	94.57	94.57
49	95	95	95	95	95	95	95	95
8	96.0	96	96	96	96	96	96	96
46	96.0	96	96	96	96	96	96	96
56	96	96	96	96	96	96	96	96
21	96.3	96.3	96.3	96.3	96.3	96.3	96.3	96.3
28	97.02	97.02	97.02	97.02	97.02	97.02	97.02	97.02
15	98.0	98	98	98	98	98	98	98
42	98.49	98.49	98.49	98.49	98.49	98.49	98.49	98.49
31	98.7	98.7	98.7	98.7	98.7	98.7	98.7	98.7
19	98.8	98.8	98.8	98.8	98.8	98.8	98.8	98.8
6	99.0	99	99	99	99	99	99	99
57	99	99	99	99	99	99	99	99
48	99.1	99.1	99.1	99.1	99.1	99.1	99.1	99.1
10	100.0	100	100	100	100	100	100	100
38	100	100	100	100	100	100	100	100
43	100	100	100	100	100	100	100	100
5	100.6	100.6	100.6	100.6	100.6	100.6	100.6	100.6
33	100.93	100.93	100.93	100.93	100.93	100.93	100.93	100.93
20	101.0	101	101	101	101	101	101	101
22	101	101	101	101	101	101	101	101
51	101	101	101	101	101	101	101	101
35	102.4	102.4	102.4	102.4	102.4	102.4	102.4	102.4
44	102.81	102.81	102.81	102.81	102.81	102.81	102.81	102.81
34	103	103	103	103	103	103	103	103
12	104.8	104.8	104.8	104.8	104.8	104.8	104.8	104.8
14	106.0	106	106	106	106	106	106	106
2	106.80	106.8	106.8	106.8	106.8	106.8	106.8	106.8
26	106.98	106.98	106.98	106.98	106.98	106.98	106.98	106.98
36	108	108	108	108	108	108	108	108
47	108.6	108.56325	108.56325	108.56325	108.56325	108.564325	108.564325	108.564325
16	110.1	108.56325	108.56325	108.56325	108.56325	108.564325	108.564325	108.564325
50	130.8	108.56325	108.56325	108.56325	108.56325	108.564325	108.564325	108.564325
25	130.83	108.56325	108.56325	108.56325	108.56325	108.564325	108.564325	108.564325
53	137	108.56325	108.56325	108.56325	108.56325	108.564325	108.564325	108.564325
18	154.0	108.56325	108.56325	108.56325	108.56325	108.564325	108.564325	108.564325
Promedio	103.158	100.691271	100.713045	100.717475	100.718357	100.718694	100.718715	100.718720
Mediana( $X^*$ )	100.000	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Desvío St.	13.682	5.18509548	5.14597453	5.13820028	5.13665851	5.13660528	5.13656802	5.13655939

$$\bar{\delta}_g = 8.73728752 \quad \bar{\delta}_{sup.} = 109.4560076 \quad \bar{\delta}_{inf.} = 91.9814326$$

Por último, la **Tabla 12** muestra la iteración 8. Después de esta no se continúa iterando, dado que ya no se observa una diferencia estadísticamente significativa entre los parámetros de las iteraciones

7 y 8 (en ambas iteraciones llegamos a un valor promedio de 100.718720 con un valor para el desvío estándar de 5.136559).

**TABLA 12**

Laboratorio	Cloruro(mg/l)	Nº	Nº	Nº	Nº	Nº	Nº	Nº	Nº
Iteración	0	1	2	3	4	5	6	7	8
$\bar{\delta}=1.5S^*$		8.564325	8.8198474	8.7533027	8.7400787	8.7374561	8.7373656	8.7373022	8.7372875
$X^* + \bar{\delta}$		108.56325	109.51171	109.46635	109.45755	109.45581	109.45606	109.45601	109.45601
$X^* - \bar{\delta}$		91.435675	91.871158	91.959743	91.977396	91.980901	91.981328	91.981427	91.981433
7	73.0	91.435675	91.871158	91.9597427	91.977396	91.9809012	91.9813282	91.9814272	91.9814326
4	88.6	91.435675	91.871158	91.9597427	91.977396	91.9809012	91.9813282	91.9814272	91.9814326
52	92	92	92	92	92	92	92	92	92
9	94.1	94.1	94.1	94.1	94.1	94.1	94.1	94.1	94.1
40	94.57	94.57	94.57	94.57	94.57	94.57	94.57	94.57	94.57
49	95	95	95	95	95	95	95	95	95
8	96.0	96	96	96	96	96	96	96	96
46	96.0	96	96	96	96	96	96	96	96
56	96	96	96	96	96	96	96	96	96
21	96.3	96.3	96.3	96.3	96.3	96.3	96.3	96.3	96.3
28	97.02	97.02	97.02	97.02	97.02	97.02	97.02	97.02	97.02
15	98.0	98	98	98	98	98	98	98	98
42	98.49	98.49	98.49	98.49	98.49	98.49	98.49	98.49	98.49
31	98.7	98.7	98.7	98.7	98.7	98.7	98.7	98.7	98.7
19	98.8	98.8	98.8	98.8	98.8	98.8	98.8	98.8	98.8
6	99.0	99	99	99	99	99	99	99	99
57	99	99	99	99	99	99	99	99	99
48	99.1	99.1	99.1	99.1	99.1	99.1	99.1	99.1	99.1
10	100.0	100	100	100	100	100	100	100	100
38	100	100	100	100	100	100	100	100	100
43	100	100	100	100	100	100	100	100	100
5	100.6	100.6	100.6	100.6	100.6	100.6	100.6	100.6	100.6
33	100.93	100.93	100.93	100.93	100.93	100.93	100.93	100.93	100.93
20	101.0	101	101	101	101	101	101	101	101
22	101	101	101	101	101	101	101	101	101
51	101	101	101	101	101	101	101	101	101
35	102.4	102.4	102.4	102.4	102.4	102.4	102.4	102.4	102.4
44	102.81	102.81	102.81	102.81	102.81	102.81	102.81	102.81	102.81
34	103	103	103	103	103	103	103	103	103
12	104.8	104.8	104.8	104.8	104.8	104.8	104.8	104.8	104.8
14	106.0	106	106	106	106	106	106	106	106
2	106.80	106.8	106.8	106.8	106.8	106.8	106.8	106.8	106.8
26	106.98	106.98	106.98	106.98	106.98	106.98	106.98	106.98	106.98
36	108	108	108	108	108	108	108	108	108
47	108.6	108.56325	108.56325	108.56325	108.56325	108.564325	108.564325	108.564325	108.564325
16	110.1	108.56325	108.56325	108.56325	108.56325	108.564325	108.564325	108.564325	108.564325
50	130.8	108.56325	108.56325	108.56325	108.56325	108.564325	108.564325	108.564325	108.564325
25	130.83	108.56325	108.56325	108.56325	108.56325	108.564325	108.564325	108.564325	108.564325
53	137	108.56325	108.56325	108.56325	108.56325	108.564325	108.564325	108.564325	108.564325
18	154.0	108.56325	108.56325	108.56325	108.56325	108.564325	108.564325	108.564325	108.564325

Promedio	103.158	100.691271	100.713045	100.717475	100.718357	100.718694	100.718715	100.718720	100.718720
Mediana(X*)	100.000	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Desvío St.	13.682	5.18509548	5.14597453	5.13820028	5.13665851	5.13660528	5.13656802	5.13655939	5.13655892

$\bar{\delta}_g = 8.73728672$	$\bar{\delta}_{sup.} = 109.456007$	$\bar{\delta}_{inf.} = 91.9814337$
-------------------------------	------------------------------------	------------------------------------

Así se obtiene el **valor consenso** con su desvío: 100.71872 mg de cloruro por litro, con una desviación estándar de 5.13656. Estos valores se expresan con un alto número de cifras significativas (aunque no tiene sentido real para el valor de concentración), a fin de realizar cálculos posteriores con la mayor precisión posible.

Se utilizaran estos valores para establecer la bondad de la actuación de cada laboratorio de la forma que se explica a continuación:

El primer paso para evaluar un resultado es calcular cuán apartado está cada valor informado del valor consenso (100.718720). El valor obtenido es el **Sesgo**, que puede ser tanto positivo como negativo.

Esta simple diferencia entre el resultado de cada participante y el valor consenso puede ser adecuada para determinar el desempeño. La cantidad  $(X_i - X_{consenso})$  es denominada "estimación del sesgo del Laboratorio" en la Norma ISO 5725.

En la **Tabla 13** se presentan los valores para la diferencia entre  $X_i$  y  $X_{consenso}$ .

Al pie de esta Tabla se colocaron las magnitudes que corresponden al módulo de la desviación estándar, al módulo de 2 desviaciones estándar y al módulo de tres desvíos estándar. Esos valores se utilizan luego para "observar" los resultados informados por cada laboratorio.

**TABLA 13**

Laboratorio Número	Dato de cloruro (mg/l) [Xi]	SESGO $X_i - X_{\text{consenso}}$
2	106.80	6.1
4	88.6	-12.1
5	100.6	-0.1
6	99.0	-1.7
7	73.0	-27.7
8	96.0	-4.7
9	94.1	-6.6
10	100.0	-0.7
12	104.8	4.1
14	106.0	5.3
15	98.0	-2.7
16	110.1	9.4
18	154.0	53.3
19	98.8	-1.9
20	101.0	0.3
21	96.3	-4.4
22	101	0.3
25	130.83	30.1
26	106.98	6.3
28	97.02	-3.7
31	98.7	-2.0
33	100.93	0.2
34	103	2.3
35	102.4	1.7
36	108	7.3
38	100	-0.7
40	94.57	-6.1
42	98.49	-2.2
43	100	-0.7
44	102.81	2.1
46	96.0	-4.7
47	108.6	7.9
48	99.1	-1.6
49	95	-5.7
50	130.8	30.1
51	101	0.3
52	92	-8.7
53	137	36.3
56	96	-4.7
57	99	-1.7

Valor Cons. ( $X_{\text{consenso}}$ ): 100.71872 mg/l	Desvío St. ( $D$ ): 5.13656mg/l
---	---------------------------------

1 D	5.13656
2 D	10.27312
3 D	15.40968

Como se ha comentado anteriormente, existen criterios para evaluar si un dato puede ser considerado o no aceptable:

Según la ISO 13.528:

Si el Sesgo está entre cero y dos desviaciones estándar, el valor es aceptado.

Si el Sesgo está entre dos y tres desvíos, se recomienda prestar atención, (W).

Si el Sesgo es mayor que tres desvíos la observación es de acción, (A).

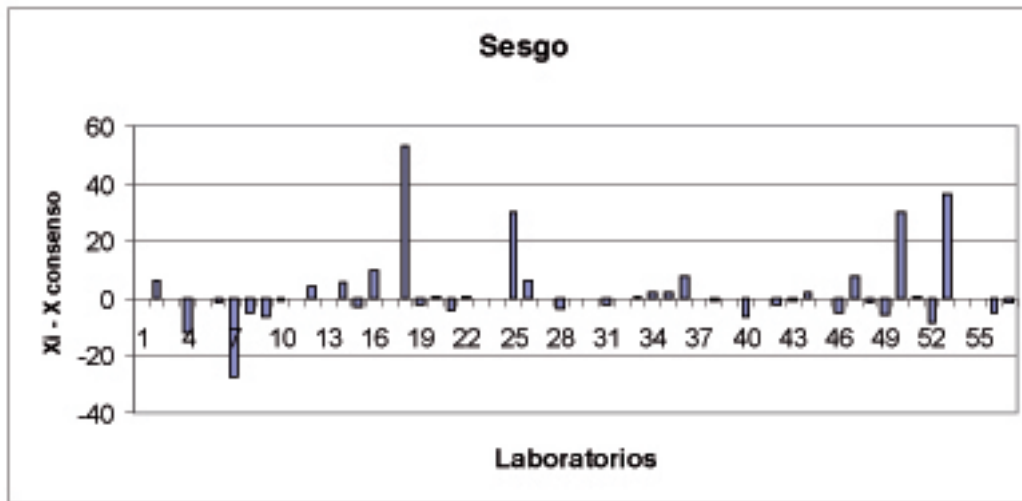
Analizando los datos de la Tabla 13, podemos apreciar que el laboratorio 4 presentó un Sesgo de -12.119; como este valor se encuentra entre el módulo de 2 desviaciones y el de tres desvíos, le corresponde la observación de Cuidado (W).

A los laboratorios 7, 18, 25, 50 y 53, por tener el sesgo un valor mayor al módulo de 3 desviaciones estándar del consenso, se los marca con (A) de accionar, ya que son resultados no satisfactorios..

Para apreciar la utilidad de éste parámetro se construye el **Gráfico 1**, que se muestra a continuación:



GRAFICO 1



En este tratamiento estadístico, se multiplica la desviación estándar por 2 y por 3 para definir los límites porque se asume que los datos de valor consenso y desvío estándar son buenos estimadores de los datos que representan, y que la distribución es normal. Entonces aproximadamente el 68% de los valores quedan dentro de una desviación estándar de la media, el 95% están dentro de 2 desviaciones estándar y el 99% estaría dentro de tres desviaciones Standard.

Efectivamente, si analizamos los datos de la Tabla 13 podremos sacar algunas conclusiones interesantes.

- El total de laboratorios que informaron el valor fue de 40.
- Hasta 1 desviación estándar, se presentan 24 valores.
- Entre 1 y 2 desviaciones estándar, hay 10 valores, o sea que hay un total de 34 valores con hasta 2 desviaciones estándar.
- Entre 2 y 3 desviaciones estándar, hay 1 valor, o sea que hay un total de 35 valores con hasta 3 desviaciones estándar.

		% sobre 40 datos	% esperado
Datos que difieren del valor consenso en hasta 1 D	24	60%	68%
Datos que difieren del valor consenso en hasta 2 D	34	85%	95%
Datos que difieren del valor consenso en hasta 3 D	35	87,5%	99%

Estos datos, como se muestra en forma de tabla, considerados en porcentaje, indican que hay un 60% de los valores comprendidos en el ámbito de 1 desviación estándar, un 85% en el ámbito de hasta 2 desviaciones estándar, y un 88% en el ámbito de hasta 3 desviaciones estándar. Los valores obtenidos difieren apreciablemente de los esperados para una distribución normal (68%, 95% y 99%, respectivamente.)

Sin embargo, debe considerarse la presencia de valores anómalos ("outliers"), que son los que precisamente se corrigen en el tratamiento desarrollado, utilizando métodos robustos. Entonces, si tenemos en cuenta que se presentan 5 valores anómalos (con desviaciones estándar muy superiores a 3 veces la desviación estándar de consenso), los cálculos deberían hacerse teniendo en cuenta un total de 35 datos (y no 40.)

Procediendo de esta forma, los porcentajes obtenidos se aprecian en la siguiente tabla:

		% sobre 35 datos	% esperado
Datos que difieren del valor consenso en hasta 1 D	24	68,5%	68%
Datos que difieren del valor consenso en hasta 2 D	34	97,1%	95%
Datos que difieren del valor consenso en hasta 3 D	35	100%	99%

Si se realizaron los cálculos como se muestra, a partir de los valores anteriores (24, 34 y 35 datos con hasta 1, 2 y 3 desviaciones estándar, respectivamente), los porcentajes obtenidos son de 68,5%, 97% y 100%, lo cual se ajusta mucho mejor a la distribución normal esperada.

Esto demuestra entonces que *los valores anómalos, aberrantes o "outliers" no deben ser tomados como parte de la población, lo cual es la base del tratamiento matemático realizado, que se ha detallado anteriormente.*

Otro parámetro que se emplea para evaluar la performance de los laboratorios es el valor de Z. Este se calcula como el sesgo dividido por el desvío estándar consenso.

$$Z = (X_i - X_{\text{consenso}}) / \text{Desvío Consenso. Este valor es útil para normalizar los resultados.}$$

En la **Tabla 14** se presentan los valores de Z para los laboratorios participantes.

**TABLA 14**

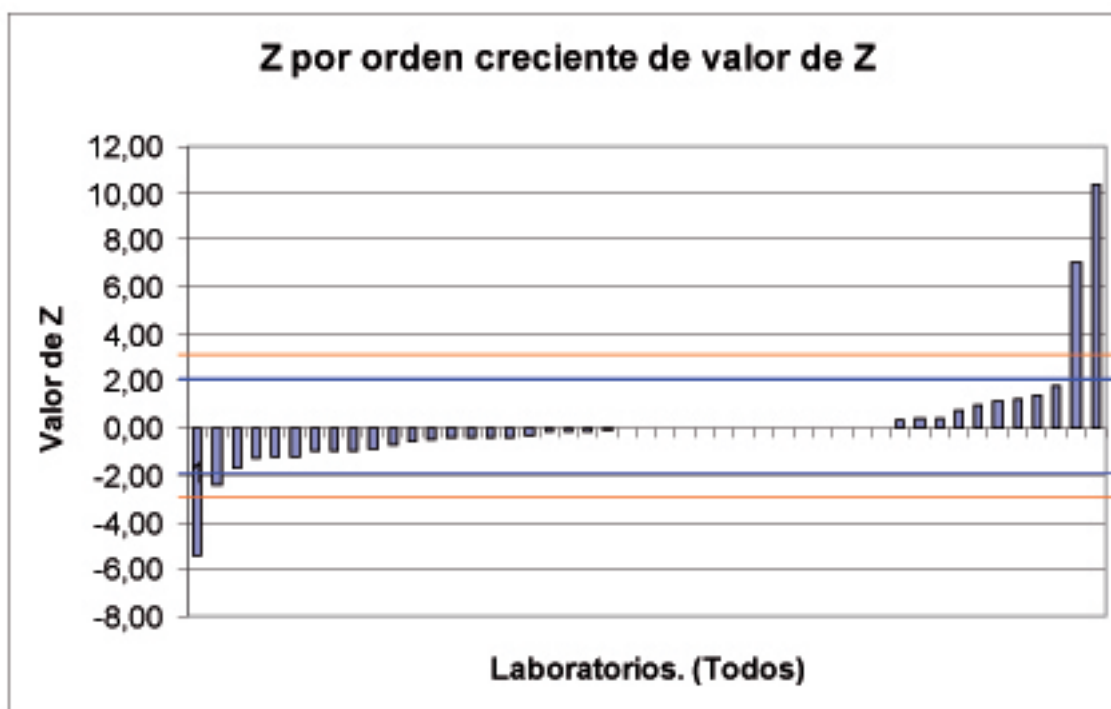
Laboratorio Número	Dato de Cloruro (mg/l) [Xi]	Zscore (Z) (Xi - <b>XConsenso</b> )/ <b>D</b>	Laboratorio Número	Dato de Cloruro (mg/l) [Xi]	Zscore (Z) (Xi - <b>XConsenso</b> )/ <b>D</b>
2	106.80	1.18	31	98.7	-0.39
4	88.6	-2.36	33	100.93	0.04
5	100.6	-0.02	34	103	0.44
6	99.0	-0.33	35	102.4	0.33
7	73.0	-5.40	36	108	1.42
8	96.0	-0.92	38	100	-0.14
9	94.1	-1.29	40	94.57	-1.20
10	100.0	-0.14	42	98.49	-0.43
12	104.8	0.79	43	100	-0.14
14	106.0	1.03	44	102.81	0.41
15	98.0	-0.53	46	96.0	-0.92
16	110.1	1.83	47	108.6	1.53
18	154.0	10.37	48	99.1	-0.32
19	98.8	-0.37	49	95	-1.11
20	101.0	0.05	50	130.8	5.86
21	96.3	-0.86	51	101	0.05
22	101	0.05	52	92	-1.70
25	130.83	5.86	53	137	7.06
26	106.98	1.22	56	96	-0.92
28	97.02	-0.72	57	99	-0.33

Valor Consenso ( <b>X Consenso</b> ): 100.71872 mg/l
Desvío St. Consenso ( <b>D</b> ): 5.13656mg/l

Como se puede apreciar en la Tabla 14, Z puede tomar valores positivos o negativos, y se dividen para su análisis en valores de Z mayores a 3 o menores a -3, módulos de valores de Z entre 2 y 3 y módulos de valores de Z entre cero y 2. En el primero de los casos, estaríamos frente a un "outlier". Los laboratorios que presentan un módulo de Z entre 2 y 3 son exhortados a "mirar más de cerca" sus resultados (es lo que se llama un aviso de alerta, "warning".)

En el **Gráfico 2** se presentan los resultados, ordenados en forma creciente.

GRÁFICO 2



Este tipo de gráfico ayuda al coordinador y a los consejeros técnicos a interpretar los resultados y es muy útil para los participantes, sobre todo aquellos participantes con “outliers”, porque ellos pueden ver cómo difieren sus resultados de aquellos presentados por otros laboratorios.

En él se indican claramente los límites en +3 y -3, para que los “outliers” sean fácilmente identificables como aquellos laboratorios cuya “barra” se extiende más allá de estas líneas de corte. El eje “y” se extiende algo más de esos valores, para que en aquellos casos en que los puntajes “z” sean muy grandes o muy pequeños (negativos), estos resultados se vean volcados en el gráfico.

Otra herramienta que se emplea para evaluar el desempeño de los laboratorios es el **Ranking**. Para ello, se les asigna un número según el orden que ocupa el dato cuando están ordenados en forma ascendente de concentración. Se comienza por el 1 y en caso de haber datos idénticos, se asigna el promedio de las ubicaciones que le correspondía a cada uno individualmente. De esa manera se confeccionó la **Tabla 15**.

TABLA 15

Laboratorio N°	Dato de cloruro (mg/l)	Ranking
2	106.80	32
4	88.6	2
5	100.6	22
6	99.0	16.5
7	73.0	1
8	96.0	8
9	94.1	4
10	100.0	20
12	104.8	30
14	106.0	31
15	98.0	12
16	110.1	36
18	154.0	40
19	98.8	15
20	101.0	25
21	96.3	10
22	101	25
25	130.83	38
26	106.98	33
28	97.02	11

Laboratorio N°	Dato de cloruro (mg/l)	Ranking
31	98.7	14
33	100.93	23
34	103	29
35	102.4	27
36	108	34
38	100	20
40	94.57	5
42	98.49	13
43	100	20
44	102.81	28
46	96.0	8
47	108.6	35
48	99.1	18
49	95	6
50	130.8	37
51	101	25
52	92	3
53	137	39
56	96	8
57	99	16.5

En la columna 1 se presentan los laboratorios ordenados en forma ascendente, según el número que le fue asignado al azar al comenzar el ensayo. La segunda columna lleva el dato informado por cada laboratorio y en la tercera columna se colocó el número que le corresponde a cada laboratorio según el lugar que ocupa cuando están los datos ordenados de menor a mayor (con la consideración de los datos repetidos, explicada anteriormente). Para asignar el número del ranking se puede usar la **Tabla 2** como apoyo.

En nuestro caso, comparten los lugares 7, 8, y 9 los laboratorios 8, 46 y 56 por coincidir en el dato informado, 96.0 mg/L. En este caso, se promedian los números del ranking y resulta asignado a cada uno de los laboratorios el número 8.

En forma análoga, para los laboratorios 6 y 58, que coinciden en informar 99.0 mg/L, les asignamos 16.5 a cada uno. Así se continúa hasta llegar al lugar número 40, que le corresponde al laboratorio 18, con el mayor de los datos informados (154.0 mg/L.)

En la **Tabla 15b** se muestran los laboratorios ordenados en forma creciente según el número que les corresponde el Ranking y en el Gráfico 3 se representan los valores de la mencionada Tabla.

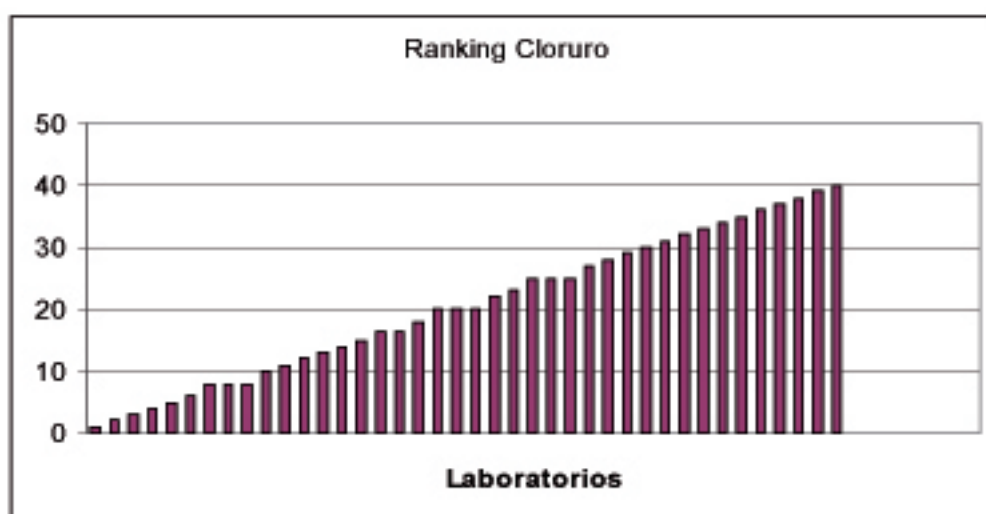
**TABLA 15b**

Laboratorio	Ranking cloruro
7	1
4	2
52	3
9	4
40	5
49	6
8	8
46	8
56	8
21	10
28	11
15	12
42	13
31	14
19	15
6	16.5

Laboratorio	Ranking cloruro
57	16.5
48	17
10	19
38	19
43	19
5	22
33	23
20	25
22	25
51	25
35	27
44	28
34	29
12	30
14	31
2	32

Laboratorio	Ranking cloruro
26	33
36	34
47	35
16	36
50	37
25	38
53	39
18	40
1	NI
3	NI
11	NI
23	NI
24	NI
45	NI
54	NI

**GRAFICO 3**



En la **Tabla 16**, se muestran los valores del ranking por ciento, que se calcula como  $100 \times \frac{\text{el modulo de } (n^\circ \text{ de ranking} - \frac{1}{2})}{n^\circ \text{ total de laboratorios que informan}}$ .

Con este valor podemos analizar los laboratorios y las diferentes determinaciones, puesto que el Ranking por ciento nos independiza de la cantidad de laboratorios en cada determinación.

**TABLA 16**

Laboratorio Número	Dato de cloruro (mg/L)	Ranking Por Ciento	Laboratorio Número	Dato de cloruro (mg/L)	Ranking Por Ciento
2	106.80	78.75	31	98.7	33.75
4	88.6	3.75	33	100.93	56.25
5	100.6	53.75	34	103	71.25
6	99.0	40	35	102.4	66.25
7	73.0	1.25	36	108	83.75
8	96.0	18.75	38	100	46.25
9	94.1	8.75	40	94.57	11.25
10	100.0	46.25	42	98.49	31.25
12	104.8	73.75	43	100	46.25
14	106.0	76.25	44	102.81	68.75
15	98.0	28.75	46	96.0	18.75
16	110.1	88.75	47	108.6	86.25
18	154.0	98.75	48	99.1	41.25
19	98.8	36.25	49	95	13.75
20	101.0	61.25	50	130.8	91.25
21	96.3	23.75	51	101	61.25
22	101	61.25	52	92	6.25
25	130.83	93.75	53	137	96.25
26	106.98	81.25	56	96	18.75
28	97.02	26.25	57	99	40

A lo largo del desarrollo de esta sección, se ha presentado entonces el análisis estadístico utilizado, y a partir de los estadísticos calculados utilizando un método robusto, se ha presentado la forma de cálculo de los tres parámetros comúnmente utilizados para establecer la performance de cada laboratorio.

Ya que el presente trabajo tiene por objeto estudiar el desempeño de todos los laboratorios para todos los analitos que formaban parte de las muestras, se realizó el mismo trabajo estadístico para todos los datos disponibles. No se presentan todas las tablas de datos ni todas las iteraciones realizadas, que pueden ser deducidas a partir de la información de base (los datos informados por los participantes) que fueron presentados al comienzo de este trabajo.

Realizando exactamente los mismos procedimientos detallados para el analito cloruro, en los que se utilizaron los datos presentados en las Tablas 1A y 1B, se pueden obtener los valores de consenso y los de desvíos estándar de consenso para los restantes analitos, que resultan ser los siguientes:

#### RESULTADOS FINALES DEL ANÁLISIS ESTADÍSTICO SEGÚN LA NORMA ISO 13528

Analito	Conc. <sub>Consenso</sub> (mg/L)	Desvío St. <sub>Cons.</sub>
cloruro	100.71782	5.13656
calcio	31.39542	3.05824
sulfato	201.27835	18.0391

Analito	Conc. <sub>Consenso</sub> (mg/L)	Desvío St. <sub>Cons.</sub>
arsénico	223.3292	38.2252
cromo	419.89	32.74
plomo	651	77.84

En la siguiente sección del presente trabajo se utilizarán estos datos a fin de obtener conclusiones acerca del desempeño de cada laboratorio.

### 4. Discusión y conclusiones

El tratamiento de datos realizado es el utilizado actualmente para evaluar el desempeño de laboratorios mediante el procedimiento de comparación, tal como se ha detallado anteriormente, y puede resumirse brevemente en los esquemas que se presentan a continuación:

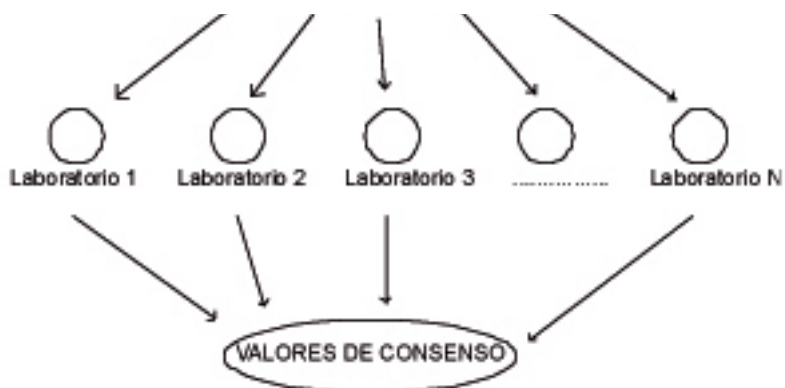


Figura 1: Típica comparación Interlaboratorial de ensayo

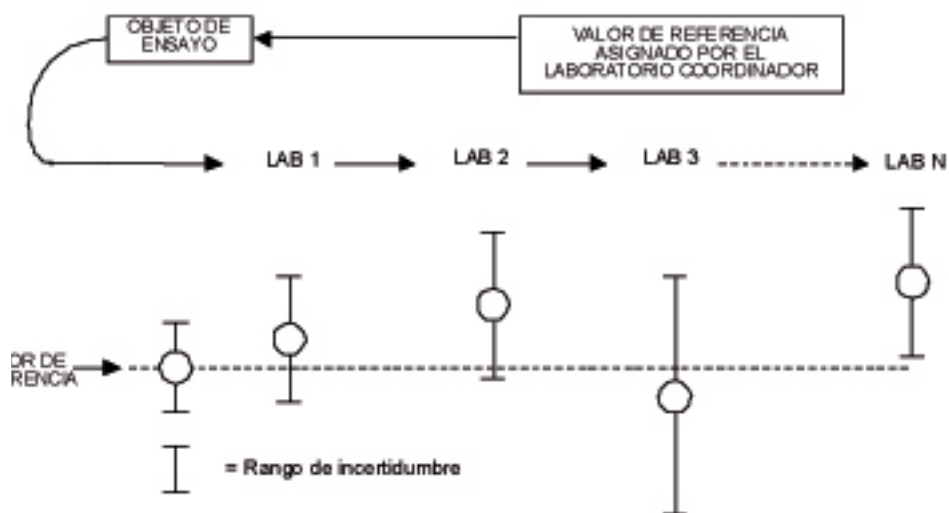


Figura 2: Típica comparación interlaboratorial de calibración

Para analizar la performance de los distintos laboratorios, en la **Tabla 17** se presentan los valores de Z correspondientes a cada analito, para cada uno de los laboratorios. Como ya se mencionó anteriormente, y por el concepto de Z, un laboratorio tiene resultados satisfactorios si presenta un valor de módulo de Z menor que 2.

TABLA 17

Laboratorio	Z cloruro	Z sulfato	Z calcio	Z arsénico	Z cromo	Z plomo
1			-7,27	0,36	0,11	0,60
2	1,18	0,15	-0,88	0,59		
3			-0,78		-2,26	2,33
4	-2,36	-0,18	10,66			
5	-0,02	-2,01	0,20			
6	-0,33					
7	-5,40	-1,73	-1,66			
8	-0,92	0,65	-0,13			
9	-1,29	5,03		2,37	0,76	-1,03
10	-0,14	0,76	-0,46			
11			5,43			-0,35
12	0,79	-1,11	7,52			
13					-3,07	-0,51
14	1,03	-0,18				
15	-0,53	0,54	-6,70	0,41	-3,35	-4,41
16	1,83	0,15	-0,03			
17				-0,64	0,55	2,49
18	10,37	1,12	0,75	-2,96		2,33
19	-0,37	-4,12	-0,39			
20	0,05	0,04		-1,92	-0,48	-0,59
21	-0,86	1,17		0,49	-0,32	0,66
22	0,05	-2,23		-0,27	2,73	-0,003
23		-0,46				
24			-1,73			
25	5,86	-8,54		-0,98		-2,17
26	1,22	1,04	-0,19			
27				4,96	-1,01	-0,37
28	-0,72	3,39	-0,13			
29					-0,26	0,58
30				0,96	-1,42	-0,07
31	-0,39	0,65	0,52		2,26	-1,37
32				-0,35	0,55	2,17
33	0,04	-0,04		0,01	0,61	-0,08
34	0,44	-0,07	-1,44			
35	0,33		0,20			
36	1,42	0,48	-1,11			
38	-0,14	-0,07	7,39			
39				1,48	-0,39	2,33
40	-1,20	-11,15	8,05			
41				-1,13	0,86	0,74
42	-0,43	-0,54	-0,28	-2,18	5,91	2,33
43	-0,14	-1,35	-0,39	1,99	0,23	0,27
44	0,41	-2,27	-1,67	-1,66	-1,67	-2,87
45			-0,72			
46	-0,92	0,10	-4,71	-0,58	0,23	-0,37
47	1,53	-1,64				
48	-0,32	0,04	10,20		1,82	0,19
49	-1,11	1,92		0,25	0,17	-0,40
50	5,86	-8,93	3,81		-3,63	0,43
51	0,05	0,93	-0,78			
52	-1,70	0,21	-0,13			
53	7,06	-0,29				
54			-0,75	1,38		
55				-0,35	-1,73	-1,48
56	-0,92	-0,18	-0,13	-0,61	0,30	
57	-0,33	0,21	-0,49			
58				0,41	-0,05	-0,70

De la Tabla 17 se pueden extraer muchas conclusiones.

Un criterio para analizar los datos, es el de considerar la cantidad de resultados satisfactorios por cada laboratorio. Se debe contemplar que el total de resultados informados y que hay 3 analitos que se analizan en el orden de los mg / L y otros 3 en el orden de los microgramos / litro.

Esto que implica el uso de técnicas diferentes, y la posibilidad de cometer errores de distinto tipo.

En este ensayo interlaboratorios no se especificó la metodología que debía seguir el laboratorio para el análisis de las muestras. Conociendo los métodos analíticos utilizados por cada laboratorio se podrían obtener datos interesantes como el desvío de cada método, las incertidumbres etc.

Las técnicas más comúnmente empleadas para la determinación de los analitos estudiados son las siguientes:

En el caso del cloruro se utiliza la cromatografía iónica, la Potenciometría con electrodos selectivos, la volumetría con nitrato de plata, la volumetría con nitrato mercúrico, el análisis por "flow injection" y el método colorimétrico. Para el sulfato: también cromatografía iónica, además del método gravimétrico, método turbidimétrico, método colorimétrico y espectrometría de emisión atómica por plasma inductivo (ICP-OES.)

Para el calcio también se emplea ICP-OES, titulación con EDTA, espectrometría de absorción atómica por llama y método colorimétrico.

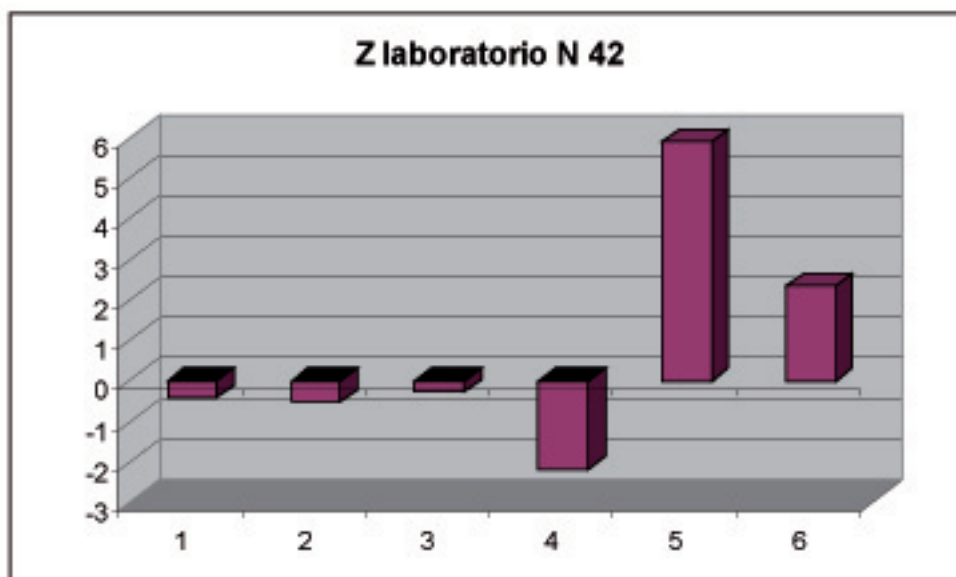
Tanto para la determinación de arsénico, como para la de cromo y la de plomo, se suelen emplear ICP-OES, colorimetría y espectrometría de fluorescencia de rayos x. Específicamente para el arsénico se utiliza la espectrometría de absorción atómica por generación de hidruros y espectrometría de absorción atómica por llama.

Para el cromo específicamente se utiliza además de lo antedicho, la espectrometría de emisión atómica por plasma inductivo con detector de masas (ICP-MS.)

Una forma común y muy útil de apreciar los resultados en cuanto al análisis de los valores de Z es realizando gráficos de barras, para cada laboratorio, donde se grafican los valores de Z obtenidos por el mismo, para cada analito. Esta forma es muy utilizada por los coordinadores de los ensayos interlaboratorios, y usualmente se preparan programas que, una vez obtenidos los valores presentados en la Tabla 17, permiten realizar directamente estos gráficos.

A continuación se exponen algunos casos de laboratorios con los Z obtenidos para cada analito.

El laboratorio 42 obtiene mejores resultados en las determinaciones del orden de los mg/L que de las trazas ( $\mu\text{g/L}$ ). Esto se deduce por la magnitud del módulo de Z.

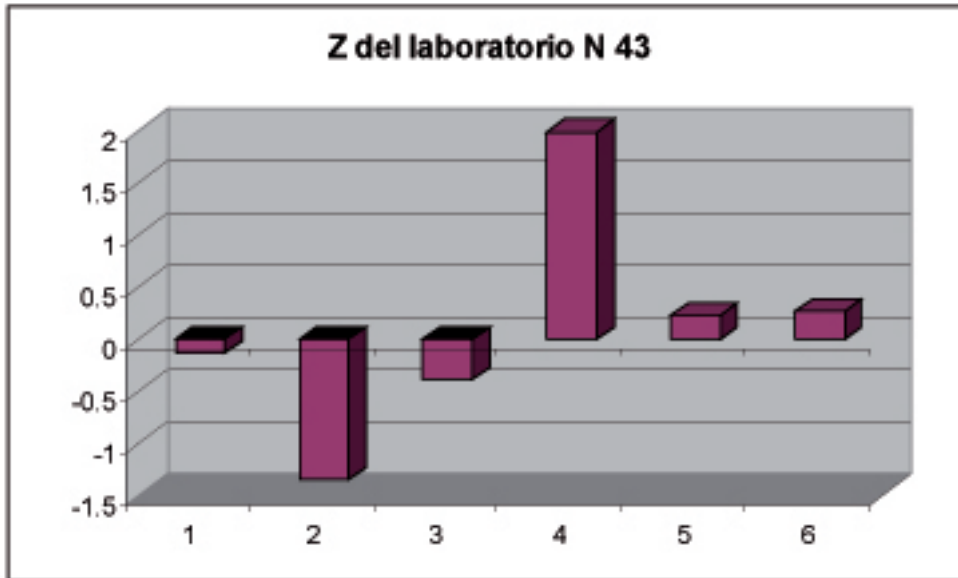


(1 corresponde a la determinación de cloruro, 2 a la de sulfato, 3 a la de calcio, 4 a la de arsénico, 5 a la de cromo y 6 a la de plomo)

El laboratorio 43 informa resultados para los dos grupos de analitos. Los Z para los analitos en mg/L son negativos mientras que los Z de los de  $\mu\text{g/L}$  son positivos.

Si bien hay desvíos más importantes que otros, todos los resultados son aceptables.

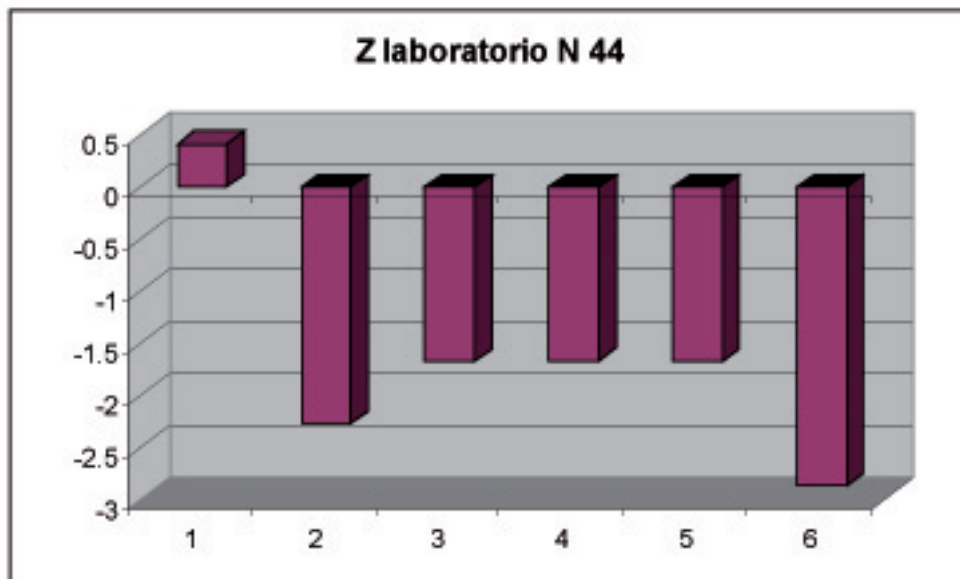




(1 corresponde a la determinación de cloruro, 2 a la de sulfato, 3 a la de calcio, 4 a la de arsénico, 5 a la de cromo y 6 a la de plomo)

El laboratorio 44 evidencia un error sistemático, aunque los Z obtenidos son en todos los casos menores a 3 y por lo tanto todos los resultados se consideran aceptables.

Podemos pensar que se cometen errores en la dilución de las muestras, o con algún instrumento no calibrado como ser la balanza o alguno de los materiales volumétricos.



(1 corresponde a la determinación de cloruro, 2 a la de sulfato, 3 a la de calcio, 4 a la de arsénico, 5 a la de cromo y 6 a la de plomo)

La **Tabla 18**, nos permitirá comparar los laboratorios entre sí. En ella están los valores de Ranking % que, como ya dijimos, nos permiten la independencia de la cantidad de laboratorios que informaron para cada analito.

TABLA 18

Laboratorio	Ranking % Cloruro	Ranking % Sulfato	Ranking % Calcio	Ranking % Arsénico	Ranking % Cromo	Ranking % Plomo
1			1,3	62,8	14	1,8
2	78,8	58,75	21,3	40		
3			25		4	5,3
4	3,8	36,25	97,5			
5	53,8	16,25	67,5			
6	40					
7	1,3	18,75	13,8			
8	18,8	72,5	57,5			
9	8,8	93,5		98	22	16,1
10	46,3	76,25	36,3			
11			78,8			41,1
12	73,8	26,25	86,3			
13					3	29,3
14	76,3	40				
15	28,8	68,75	3,8	2	2	1,7
16	88,8	56,25	63,8			
17				86	19,5	98,3
18	98,8	83,75	73,8	14		91,4
19	36,3	8,75	40,0			
20	61,3	50	97,5	40	9	25,9
21	23,8	86,25	48,8	90	11	74,2
22	61,3	13,75	43,8	85	26	53,5
23		31,25	91,3			
24			8,8			
25	93,8	6,25	81,3	74		8,6
26	81,3	81,25	51,3			
27				10	8	38,0
28	26,3	91,25	57,5			
29					12	67,3
30				34	7	50,0
31	33,8	72,5	71,3		25	15,5
32				6	19,5	81,1
33	56,3	46,25		64	21	46,6
34	71,3	45	16,3			
35	66,3		67,5			
36	83,8	66,25	18,8			
38	46,3	45	83,8			
39				18	10	91,4
40	11,3	1,25	88,8			
41				58	23	77,6
42	31,3	28,75	46,3	50	27	84,5
43	46,3	23,75	40	30	16,5	60,4
44	68,8	11,25	13,8	22	6	5,2
45			31,3			
46	18,8	53,75	6,3	46	16,5	38,0
47	86,3	21,25				
48	41,3	50	93,8		24	56,9
49	13,8	88,75		94	15	32,8
50	91,3	3,75	76,3		1	63,8
51	61,3	78,75	25			
52	6,3	62,5	57,5			
53	96,3	33,75				
54			28,8	82		
55				26	1	12,1
56	18,8	40	57,5	70	18	
58	40	62,5	33,8	54	13	22,4

Vale la pena destacar que en el ranking % (R%), los laboratorios idealmente deberían rondar el 50%. Este valor sería concordante con los Z entre -2 y 2.

Un valor "outlier" resulta con un R% bien alejado del valor 50. Este es el caso de los datos informados para cloruro: los laboratorios 7, 18, 25, 50 y 53 presentan "outliers" con los parámetros estadísticos Z y R% que se detallan a continuación: (Z=-5.40 y R%=1.25), (10.37;98.75%), (-5.86;93.75%), (-5.86;91.25%), (7.06;96.25%).

Ningún laboratorio obtuvo todos sus resultados en las proximidades del 50% del R%.

Si analizamos para cada analito los laboratorios con mejor desempeño, resulta:

Para el análisis de cloruro: los laboratorios número: 5, 10, 38 y 43, seguidos por los laboratorios 6, 20, 22, 33, 48, 51 y 57.

En el caso del sulfato, el mejor desempeño se registra para los laboratorios 2, 14, 16, 20, 33, 34, 38, 46, 48, y 56 mientras que la performance intermedia la presentan los laboratorios 4, 52, y 58.

Para el calcio, el mejor desempeño lo presentan los laboratorios 8, 19, 21, 22, 26, 28, 43 y 52; con una performance menor aparecen los laboratorios 10 y 16.

En el arsénico las mejores performances las tienen los laboratorios 1, 20, 41, 42, 46 y 58 seguidos por el 2, el 30 y el 33.

Con el plomo se destacan con mejor desempeño los laboratorios 22, 30 33 y 48 mientras que con algo menor performance aparecen los laboratorios 27, 29, 43, 46, y 50.

## Reflexiones finales

La metodología aplicada en el presente trabajo muestra un aspecto importante dentro de los tópicos de la actividad profesional de un Licenciado en Química, donde se deben tomar decisiones basadas en los resultados analíticos.

El desarrollo de la metrología y la creciente necesidad de contar con métodos validados a fin de proporcionar resultados confiables, son aspectos en los que el profesional químico debe incursionar indefectiblemente para llevar a cabo sus estudios científicos y tecnológicos.

En el presente trabajo se ha intentado demostrar el uso de los ejercicios interlaboratorios como parte de los programas de garantía de calidad, a fin de evaluar la capacidad de un laboratorio para dar resultados confiables.

Luego se enunció la riqueza del trabajo compartido en este tipo de ensayos, como fundamental para la mejora de la calidad.

Las reuniones de discusión entre los integrantes de un ensayo de este tipo, suelen ser muy provechosas, ya que se discuten los resultados obtenidos, y se trata de mejorar las posibles fallas, atendiendo a la experiencia de otros profesionales.

Como resultado los laboratorios pueden identificar sus problemas, tomar acciones correctivas como mejorar la calibración de equipos, elegir métodos analíticos más apropiados, capacitar mejor al personal y globalmente optimizar su desempeño, a partir del trabajo colaborativo.

Estos ensayos no son tomados como pruebas absolutas de rendimiento, sino como una forma de evaluarse a sí mismos, de corroborar si realmente los resultados emitidos son válidos y de corregir errores, entendiendo que los mismos a veces no pueden ser detectados únicamente por una evaluación interna.

Si bien el presente trabajo no explora las acciones correctivas o la mejora de los métodos analíticos, se ha intentado demostrar la importancia de aplicar la metodología más moderna utilizada en la actualidad para el análisis de los datos.

Se ha ejemplificado en este trabajo cómo esta actividad puede demostrar a los laboratorios intervinientes, cuál es su situación en cuanto a la calidad de datos, abriendo así la posibilidad de una mejora permanente, exigencia impostergable para nuestros días.

## 5. Bibliografía y fuentes de información consultadas

### Bibliografía básica

- Miller J.N. y Miller J.C. *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*. 4a. Ed. Pearson Educación S.A., Madrid, 2002.
- Juran, J.M y Gryna, F. M. *Manual de control de calidad*. (2 tomos.) España: McGraw-Hill, 1997.
- Ramis G. Ramos y M.C. García Álvarez-Coque. *Quimiometría*. Ed. Síntesis, Madrid, 2001.
- *The international harmonized protocol for the proficiency testing of (chemical) analytical laboratories*. Pure & Appl. Chem., Vol. 67, 2, 331 – 343, 1995.
- Valcárcel, M., Ríos, A., *La calidad en los laboratorios analíticos*. Ed. Reverté, 1992.
- Garfield, F.M. *Principios de garantía de calidad para laboratorios analíticos*. Segunda edición. España: AOAC. 1985.
- Youden, W. J. *The Sample, the Procedure, and The Laboratory*, Analytical Chemistry, Vol. 32 N° 13, Dec., 1960.
- Youden, W. J. *Graphical Diagnosis of Interlaboratory Test Results*. Industrial Quality Control, Vol. XV, N° 11, May 1959.

### Bibliografía específica

- Eurchem Nederland, task group. *Selection, use and interpretation of proficiency testing (PT) schemes by laboratories 1999*, Proficiency testing schemes.
- Horwitz et al: J. Assoc. Off. Anal. Chem. Vol. 63, N° 6, 1980.
- Manual de Erdas. Erdas INC. *ERDAS Field Guide. Version 7.4*, 1990,
- *Proficiency testing schemes , Selection, use and interpretation of proficiency testing (PT) schemes, by laboratories 1999*. Eurachem Nederland, task group.
- Taylor J. K. *Validation of Analytical Methods. Analytical Chemistry*. Vol. 55, N° 6, May 1983.

### Normas y guías relacionadas

- ASTM E 691 – 79. *Standard practice for conducting an interlaboratory test program to determine the precision of test methods*.
- COGUANOR NGO 4013:1999 *Vocabulario Internacional de Términos Generales y fundamentales de Metrología*.
- DAR-ATF. *Validation in Testing. Recommendation for Testing Laboratories and Assessors*. 26.03.1996.
- *Guide to the expression of uncertainty in measurement*, First Edition, 1993. (publicada por ISO en nombre de BIPM / IEC / IFCC / ISO / IUPAC / IUPAP / OIML.)
- ICH. *International Conference on Harmonisation process Validation of Analytical Procedures*, 1994.
- *International vocabulary of basic and general terms in metrology (VIM)*, Second Edition 1993, (publicada por ISO en nombre de BIPM/IEC/IFCC/ISO/IUPAC/IUPAP/OIML.)
- IRAM 305 – 1: 1998. *Ensayos de aptitud por comparaciones interlaboratorios*.
- ISO Guide 30:1992.- *Terms and definitions used in connection with reference materials*.
- ISO Guide 31:2000.- *Reference materials - Contents of certificates and labels*.
- ISO Guide 32:1997.- *Calibration of chemical analysis and use of certified reference materials*.
- ISO Guide 33:2000.- *Uses of certified reference materials*.
- ISO Guide 34:2000.- *General requirements for the competence of reference material producers*.
- ISO Guide 35:1989.- *Certification of reference materials - General and statistical principles*.
- ISO Guide 43-1:1997.- *Proficiency testing by interlaboratory comparisons. Part 1: Development and operation of proficiency testing schemes*.
- ISO Guide 43-2:1997.- *Proficiency testing by interlaboratory comparisons. Part 2: Selection and use of proficiency testing schemes by laboratory accreditation bodies*.
- ISO/REMCO Document N 330. *List of producers of certified reference materials. Information by Task Group 3 "Promotion"*.
- Ministerio de Fomento. Centro Español de Metrología. *Guía para la expresión de la incertidumbre de medida. Versión española*. 2ª Ed. Marzo, 2000.
- NC-ISO/GUIA 43-1:2000. *Ensayos de Aptitud por comparaciones interlaboratorios Parte 1: Desarrollo y funcionamiento de programas de ensayos de aptitud*.
- *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*. Eurochem, Second Edition, 2000.
- *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 17 Edition, 1989.
- *UNE EN 30012-1:1993.- Requisitos de aseguramiento de la calidad de los equipos de medida. Parte 1: Sistemas de confirmación metrológica de los equipos de medida (ISO 10012-1:1992.)*

- UNE 82009-1:1998.- *Exactitud (veracidad y precisión) de resultados y métodos de medición. Parte 1: Principios generales y definiciones.*
- *Vocabulario Internacional de Términos Fundamentales y Generales de Metrología*: 1994.

#### Otros documentos

- AACR (*Anglo-American cataloguing rules.*)
- Barry N Taylor and Chris E. Kuyatt NIST Technical Note 1297, 1994 Edition. "Guideline for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Result".
- Commission of the European Communities (III/5626/94Final.) *Text on Validation of Analytical Procedures.*
- Dieter Kind. *Nuevas tareas para la convención del Metro y los Institutos Nacionales de Metrología.*
- ENAC, G-CSQ-02, 1996, *Guía para los laboratorios que realizan validaciones de métodos de análisis químico.*
- ENAC, SG-CSQ-01 *Guía para la acreditación de laboratorios que realizan ensayos químicos*, Rev. 1, abril 1994.
- ENAC, CGA-ENAC-LE *Criterios generales de acreditación. Competencia técnica de los laboratorios de ensayo* REV. 4 Mod. 1, octubre 1996.
- European cooperation for Accreditation of Laboratories EAL -R2. *Expression of the Uncertainty of Measurement in Calibration.*
- FDA. *Guidance for industry validation of analytical procedures: methodology* .US. Department of health and human Services. Noviembre de 1996.
- Guidelines for the production and certification of BCR reference materials. Doc BCR/48/93, 15 December 1994.
- Huber, L. *Validación y validación de métodos. En "Buenas prácticas de Laboratorio y buenas prácticas de fabricación actuales. Conceptos básicos"*. Hewlett Packard. Holanda 1995. pp. 30-40 54-67.
- ILAC Comité 3, WG6. *Report on the Validation and Verification of Test Methods*. Hong Kong 1994.
- ILAC P10:2002. *ILAC Política sobre la trazabilidad de los resultados de las mediciones.*
- ILAC G2:1994 *Traceability of Measurement.*
- ILAC G9:1996 *Guidelines for the Selection and Use of Certified Reference Materials.*
- ISO 9000 *Sistemas de gestión de la calidad - Fundamentos y vocabulario*, Suiza 2000.
- ISBD (*International Standard Bibliographic Description.*)
- ISO 4787: 1983 *Cristalería volumétrica. Métodos de uso y comprobación de la capacidad.*
- ISO/DIS 13528:2000 *Métodos estadísticos utilizados en los ensayos de aptitud mediante comparaciones interlaboratorios.*
- NC/ISO/IEC 17025: 2000, *Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración.*
- *Reconocimiento mutuo de patrones nacionales de medición y certificados de calibración emitidos por los Institutos Nacionales de Metrología*. Proyecto A de 25 de febrero de 1998, editado el 15 de mayo de 1998
- Z. Dobkowski. ICRI. Industrial Chemistry Research Institute. *Validation of Computerized Instruments for Accredited Chemical Laboratories*. Abstract EUROLAB 96.





