



Organismo  
Argentino de  
Acreditación

---

Proveedor de Ensayos de Aptitud  
PEA 005

## **DECIMONOVENO INTERLABORATORIO DE AGUAS SUPERFICIALES POTENCIALMENTE CONTAMINADAS ORGANIZADO POR CALIBA 2021**

### **INFORME DEL ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE RESULTADOS**

Preparado por CALIBA Acreditado PEA N° 005 IRAM-ISO 17043 vigente  
Ver alcance de acreditación [aquí](#)

Fecha de Emisión: 31/07/2021

Versión 4: Final

Número de páginas: 131

Aprobado por:

Ing. Mario Ismach  
Director Técnico



INDICE	
Introducción	4
Listado de Participantes	4
Metodología de Análisis	5
Información General	5
Objetivos	5
Implementación y funcionamiento del Programa	5
Información del Proveedor	6
Actividades subcontratadas	6
Estadística aplicada a módulos con resultados numéricos	7
Generalidades	7
Glosario	7
Determinación del valor asignado y su incertidumbre	8
b) Media y desvío estándar. Análisis Robusto	8
c) Incertidumbre	11
Calculo de las estadísticas de desempeño	11
Evaluación global de los laboratorios	12
Detalles del procedimiento de análisis	13
Resultados	14
I. Analitos a investigar in situ	14
II. Analitos a investigar en el laboratorio en la muestra extraída tal cual	15
Analito: Sólidos sedimentables a 10 minutos en ml/l	15
Sólidos sedimentables a 10 minutos en ml/l	15
Analito: Sólidos sedimentables a 2 horas en ml/l	17
Sólidos sedimentables a 2 horas en ml/l	17
Analito: Sulfuros en mg/l	19
Sulfuros en mg/l	19
Analito: Sustancias solubles en éter etílico en mg/l	23
Sustancias solubles en éter etílico en mg/l	23
Analito: DQO en mg/l	27
DQO en mg/l	27
Analito: DBO5 en mg/l	31
DBO5 en mg/l	31



Analito: Coliformes totales en NMP/ 100 ml (*)	35
Analito: Coliformes fecales en NMP/ 100 ml (*)	39
Coliformes fecales en NMP/ 100 ml (*)	39
Analito: Detergentes (SAAM) en mg/l	43
Analito: Sustancias fenólicas en mg/l	47
Analito: Arsénico en mg/l	51
Analito: Cromo total en mg/l	54
Analito: Cadmio en mg/l	59
Analito: Plomo en mg/l	63
Analito: Mercurio en mg/l	67
Analito: Conductividad en $\mu\text{S}/\text{cm}$	71
Analito: Hidrocarburos en mg/l	75
Analito: Cianuro total en mg/l	80
III. Analitos a investigar en el laboratorio en la muestra adicionada con metales pesados en rango de efluentes	82
Analito: Arsénico en mg/l (en rango de efluentes)	82
Analito: Cromo total en mg/l (en rango de efluentes)	86
Analito: Cadmio en mg/l (en rango de efluentes)	90
Analito: Plomo en mg/l (en rango de efluentes)	94
Analito: Mercurio en mg/l (en rango de efluentes)	98
IV. Analitos a investigar en el laboratorio en la muestra adicionada con metales pesados en rango de potabilidad	102
Analito: Arsénico en mg/l (en rango de potabilidad)	102
Analito: Cromo total en mg/l (en rango de potabilidad)	106
Analito: Cadmio en mg/l (en rango de potabilidad)	110
Analito: Plomo en mg/l (en rango de potabilidad)	114
Analito: Mercurio en mg/l (en rango de potabilidad)	118
Resumen general del Interlaboratorio	122
Evaluación Global de los Laboratorios	124
Anexo I – Comparación entre métodos analíticos.	125
Anexo II – Ensayos de Estabilidad y Homogeneidad	128

Revisado por: Coordinación Técnica y Responsable de la Calidad

**Los parámetros marcados con (\*) no están incluidos en el alcance de la acreditación del OAA**



# Introducción

Gracias por participar en la 19° Interlaboratorio de Aguas Superficiales, potencialmente contaminadas organizado por CALIBA. Es un gran placer enviarle este informe final.

Hoy en día, la sociedad global requiere un campo de medición ambiental, técnicas más avanzadas y precisas en análisis múltiples y ultra traza. En un futuro nuevo, creemos que se exigirá a los laboratorios que alcancen la idea de "Pruebas integrales".

En 2003, CALIBA comenzó con este EAI, como la primera prueba de intercomparación del mundo en análisis químico con inclusión de muestreo y una muestra cierta a analizar. Desde entonces, hemos tenido 18 pruebas diferentes cada año, atrayendo laboratorios de todo el país.

Muchas gracias por seguir acompañándonos año a año y nos enorgullece ofrecer este servicio Acreditados por el OAA según Norma IRAM-ISO 17043 vigente PEA 005

En esta edición, debido a la situación actual (ASPO), se modificaron algunas de las condiciones para la realización. Una de ellas es que los laboratorios no realizaron el muestreo y las determinaciones in situ, las muestras fueron tomadas por un equipo de Caliba, cumpliendo con un protocolo definido específicamente para prevención sanitaria, y remitidas a los participantes.

En los términos del inciso g) del Punto 4.8.2 de la IRAM-ISO 17043 vigente - g) *declaración del alcance de la confidencialidad de los resultados*- el PEA garantiza la confidencialidad de los resultados.

Un cordial saludo

**Ing. Mario Ismach**  
*Director Técnico*

## Listado de Participantes

GRUPO INDUSER S.R.L.

LABORATORIO PRAXIS

AMBIENTAL PEHUEN SA

CROMAQUIM

LABORATORIO RAPELA

LABORATORIO DE CONTROL DE  
CALIDAD MELACROM SC

PROANALISIS S.A.

CIATI

INDUSTRIA Y AMBIENTE S.A.

ALIMENTARIA SAN MARTÍN  
S.R.L.

GODAYL DGCONTA APRA

FIX SUDAMERICANA S.A.

TERNIUM ARGENTINA

LABORATORIO BIOQUÍMICO  
MAR DEL PLATA S.A.

LADIAC



# Metodología de Análisis

## Información General

### Objetivos

1-Determinar el desempeño de los laboratorios cuando efectúan ensayos o mediciones ambientales y efectuar el seguimiento del desempeño de dichos laboratorios, proveyendo confianza adicional a los clientes de estos.

2- Aportar a la comunidad información confiable sobre el estado de la contaminación costera de la Ciudad de Buenos Aires, en un punto de la costanera norte.

### Implementación y funcionamiento del Programa

Cada laboratorio ha consignado en las planillas de resultados, y en toda comunicación, el número que le fuera asignado.

Todas las instrucciones técnicas relacionadas a la participación en el presente Ensayo de Aptitud Interlaboratorio, han sido comunicadas a cada participante en el **“Instructivo técnico ensayo de aptitud interlaboratorio de aguas superficiales potencialmente contaminadas”**. Allí se indica el cronograma de cumplimiento de entrega de resultados, métodos, formas de expresión de resultados, la garantía de confidencialidad del tratamiento de los resultados, etc.

El EAI se realizó analizando una muestra extraída en la desembocadura del arroyo Medrano al Río de la Plata, cruces de Av. Leopoldo Lugones y Av. Comodoro Rivadavia, detrás del Museo de la Memoria. Luego se realizaron agregados de soluciones con metales, en diferentes concentraciones, para obtener dos muestras adicionales. El programa de ensayo de aptitud fue diseñado y operado por miembros de CALIBA

CALIBA organizará un taller para la discusión de los resultados obtenidos y fijar los criterios para el próximo ensayo interlaboratorio.



## Información del Proveedor

### Datos de Contacto:

- **Responsable de Calidad:**  
Lic. Marta Sancho, Gerente de CALIBA, Av. de Mayo 981, Piso 2, of. 220, CABA  
interlaboratorio@caliba.org.ar
- **Coordinación Técnica:**  
Lic. Maria Eugenia Russo, Av. de Mayo 981, Piso 2, of. 220, CABA  
interlaboratorio@caliba.org.ar
- **Dirección Técnica:**  
Ing. Mario Ismach, miembro del Comité Interlaboratorio CALIBA, Av. de Mayo 981,  
Piso 2, oficina 220, CABA.  
interlaboratorio@caliba.org.ar
- **Experto Estadístico:**  
Lic. Mariano López, Av. de Mayo 981, Piso 2, of. 220, CABA.  
marianohernanlopez@gmail.com

## Actividades subcontratadas

- a) Estabilidad y Homogeneidad de la muestra

Los subcontratistas seleccionados y evaluados son los siguientes:

- Laboratorio Alimentaria San Martín.
- Laboratorio Induser.
- Laboratorio Industria y Ambiente.
- Laboratorio Dr. Rapela
- Laboratorio Científico Ambiental (Labca)

- b) Auditoría interna y evaluación de laboratorios

Ing. Griselda Kalbermatten  
Dra. Maria Laura Mari  
Lic. Paola De Felippis



# Estadística aplicada a módulos con resultados numéricos

## Generalidades

Luego de procesadas las muestras en los laboratorios, los resultados fueron cargados en la base de datos y procesados estadísticamente, calculando los parámetros indicados en el glosario siguiente:

## Glosario

**Esquema de control de calidad externo (CCE):** sigla para programa de Control de Calidad Externo

**Ensayo:** cuantificación de un grupo de muestras con un determinado análisis.

**La mediana,** que es por definición el valor cuya posición corresponde al 50% del número total de datos ordenados.

**Media aritmética:** Suma de todas las observaciones, sobre número total de datos.

**Desvío o Sesgo:** Desviación del resultado respecto del valor asignado

**Desviación del resultado:** Valor absoluto del desvío (ignorando el signo).

**Precisión:** Cercanía entre medidas repetidas. Es una medida de reproducibilidad. La precisión, o generalmente imprecisión, se expresa continuamente como la variación del resultado realizado repetitivamente dentro de un ensayo, corrimiento, variación entre ensayos y variación entre laboratorios.

**Variación entre ensayos:** Es un índice de la imprecisión que demuestra la variabilidad de los resultados de un ensayo de análisis a otro. Sólo podrá calcularse en el caso de repetición de las determinaciones en un mismo laboratorio, es decir, donde existieran no menos de 5 determinaciones para el mismo ensayo para cada laboratorio.

**Variación entre laboratorios:** Es un índice de la imprecisión que expresa la variabilidad de resultados entre laboratorios que participan en el esquema CCE.

**Parámetros estadísticos Media, desviación estándar (DE), coeficiente de variación (CV) y mediana** son los parámetros que se utilizan en la evaluación de los resultados de CCE. La media (también llamada media aritmética o promedio), DE y CV son parámetros estadísticos utilizados cuando se asume que los datos tienen una distribución normal (Gaussiana). Dicha suposición no es requerida para calcular la mediana.



**Valores atípicos:** Dato perteneciente a un grupo de valores el cual es inconsistente con otros datos del mismo grupo.

**Error obvio:** Resultado con unidades incorrectas, errores del punto decimal o correspondientes a un ítem de ensayo de aptitud diferente.

**Intervalos de confianza:** Los límites de confianza para detectar laboratorios que presenten valores fuera de rango. Los mismos se realizaron con un nivel de significación  $(1-\alpha)$  igual al 99%.

La información correspondiente a cada parámetro de análisis fue tratada como una población independiente de estudio.

## Determinación del valor asignado y su incertidumbre

### a) Tratamiento de valores atípicos:

Los valores atípicos se trataron estadísticamente según las sugerencias de la norma ISO 17043, punto B.2.5 de la siguiente manera:

- a) Los errores obvios, tales como aquellos relacionados con unidades incorrectas, errores del punto decimal y resultados correspondientes a un ítem de ensayo de aptitud diferente, se eliminaron del conjunto de datos y se trataron por separado. Estos resultados no se sometieron a ensayos de valores atípicos o métodos estadísticos robustos.
- b) Para estimar los valores asignados y minimizar la influencia de los valores atípicos, se utilizaron métodos estadísticos robustos. La Norma ISO 13528 describe un método robusto específico para determinar por consenso la media y la desviación estándar.

Identificación de outliers: la norma ISO 13528 en el Anexo D, punto D.1.2 sugiere utilizar el test de Grubb's que permite identificar uno o dos valores outliers que tienen la misma dirección. Se utilizó el programa R y la librería outliers.

### b) Media y desvío estándar. Análisis Robusto

**Estimación de los valores de consenso cuando informan 12 o más laboratorios ( $p \geq 12$ ):**

Cuando el número de laboratorios que informaron resultados numéricos fue mayor o igual a 12 se utilizó el algoritmo A de la norma ISO 13528, punto C.3.1 de la norma. Este algoritmo retorna valores robustos de la media y la desviación estándar de los datos a los cuales se aplica.

Sean los  $p$  ítems de los datos (excluyendo los errores obvios), ordenados de forma creciente, como:





$$x_{\{1\}}, x_{\{2\}}, \dots, x_{\{p\}}$$

Se denominan la media robusta y el desvío estándar robusto de estos datos como  $x^*$  y  $s^*$ .

Se calculan los valores iniciales de  $x^*$  y  $s^*$  como:

$$x^* = \text{mediana de } x_i \text{ con } i = 1, 2, \dots, p \quad (1)$$

$$s^* = 1,483 \text{ mediana de } |x_i - x^*| \text{ con } i = 1, 2, \dots, p \quad (2)$$

Se actualizan los valores de  $x^*$  y  $s^*$  de la siguiente manera. Calculando:

$$\delta = 1,5s^* \quad (3)$$

Para cada  $x_i$  ( $i = 1, 2, \dots, p$ ), se calcula:

$$x_i^* = \begin{cases} x^* - \delta & \text{si } x_i < x^* - \delta \\ x^* + \delta & \text{si } x_i > x^* + \delta \\ x_i & \text{en otro caso} \end{cases} \quad (4)$$

Luego se calculan los nuevos valores de  $x^*$  y  $s^*$ :

$$x^* = \sum_{i=1}^p x_i^* / p \quad (5)$$

$$s^* = 1,134 \sqrt{\sum_{i=1}^p (x_i^* - x^*)^2 / (p - 1)} \quad (6)$$

donde la sumatoria es sobre los  $i$ .

El estimador robusto  $x^*$  y  $s^*$  se derivan mediante un cálculo iterativo, actualizando los valores de  $x^*$  y  $s^*$  reiteradas veces usando las ecuaciones 3 a 6, hasta que el proceso converge. La convergencia debe ser asumida cuando no hay cambios desde una iteración y la siguiente en la tercer cifra significativa de la media robusta y el desvío estándar robusto ( $x^*$  y  $s^*$ ).

NOTA 1. Robustez es una propiedad de la estimación del algoritmo, no del valor estimado que produce, entonces no es estrictamente correcto llamar a la media y desviación estándar calculados como tales a un algoritmo robusto. Sin embargo, para evitar el uso de terminología excesivamente engorrosa, el término "Media robusta" y "Desvío estándar robusto", debe ser entendido en este Estándar Internacional como estimaciones de la media de la población o el desvío estándar de la población calculado usando un algoritmo robusto.

**Estimación de los valores de consenso cuando informan 4 a 11 laboratorios ( $4 \leq p < 11$ ):**

Se utilizó una variante del algoritmo A (Norma ISO 13528, punto C.3.2) dónde se utilizó la mediana como estadístico de posición:



$$x^* = \text{mediana}(x_i)$$

La desviación estándar robusta de los participantes ( $s^*$ ) fue calculada con el método  $Q_n$ . A continuación se describe la implementación para la estimación de  $Q_n$ , se incluyen correcciones para asegurar que el estimador no tenga sesgo para todos los tamaños posibles de conjuntos de datos.

Para calcular  $Q_n$  para un conjunto de datos  $(x_1, x_2, \dots, x_p)$  con  $p$  resultados reportados:

- i) Se calculan todas las diferencias absolutas  $p(p - 1)/2$ :

$$d_{ij} = |x_i - x_j| \text{ con } i = 1, 2, \dots, (p - 1) \text{ y } j = (i + 1), (i + 2), \dots, p$$

- ii) Denote las diferencias ordenadas  $d_{ij}$  como:

$$d_{\{1\}}, d_{\{2\}}, \dots, d_{\{p(p-1)/2\}}$$

- iii) Calcule:

$$k = \frac{h(h - 1)}{2}$$

es decir,  $k$  es el número de distintas parejas seleccionadas de  $h$  objetos, donde:

$$h = \begin{cases} p/2 & \text{cuando } p \text{ es par} \\ (p - 1)/2 & \text{cuando } p \text{ es impar} \end{cases}$$

- iv) El valor de  $Q_n$  es calculado con la siguiente ecuación:

$$Q_n = 2.2219 d_{\{k\}} b_p$$

donde  $b_p$  es seleccionado de la siguiente tabla:

$p$	4	5	6	7	8	9	10	11
$b_p$	0.5132	0.8440	0.6122	0.8588	0.6699	0.8734	0.7201	0.8891

### Estimación de los valores de consenso cuando informan 3 laboratorios ( $p = 3$ ):

En este caso como estadístico de posición se utilizará la media.

La norma ISO 13528 (punto D.1.4.2) recomienda la estimación de la desviación absoluta de la mediana ajustada  $MADe(x)$ , para calcular  $MADe(x)$ :

- i) Calcule las diferencias absolutas  $d_i$  (para  $i = 1$  a  $3$ ) como:

$$d_i = |x_i - \text{mediana}(x)|$$

- ii) Calcule  $MADe(x)$  como:

$$MADe(x) = 1,483 \text{ mediana}(d_i)$$

### Estimación de los valores de consenso cuando informan 2 laboratorios ( $p = 2$ ):

Para estimar el estadístico de posición ( $x^*$ ), puede utilizarse la media que es igual a la mediana.



La norma ISO 13528 (punto D.1.4.2) recomienda la estimación de la dispersión robusta para  $p = 2$  como:

$$s^* = \frac{|x_1 - x_2|}{\sqrt{2}}$$

### Estimación de los valores de consenso cuando $s^*=0$

Se utilizará la mediana como estadístico de posición:

$$x^* = \text{mediana}(x_i)$$

Acorde con los puntos C.2.2 y C.2.3 de la norma ISO 13528, como más del 50% de los resultados son iguales es necesario utilizar el rango Intercuartilo normalizado como estimador de posición:

$$nIQR(x) = 0,7423(Q_3(x) - Q_1(x))$$

donde:

$Q_1(x)$  es el percentil 25 de  $x_i(1,2, \dots, p)$

$Q_3(x)$  es el percentil 75 de  $x_i(1,2, \dots, p)$

### c) Incertidumbre

La incertidumbre del valor asignado ( $x^*$ ) para cada parámetro será estimada basado en las directivas de la norma la ISO 13528: punto 7.7.3 como:

$$u(x^*) = 1,25 \frac{s^*}{\sqrt{p}}$$

donde  $s^*$  es la desviación estándar robusta (Norma ISO 13528, ítem 7.7.3).

Si la incertidumbre del valor asignado  $u(x^*)$  es grande en comparación con el criterio de evaluación de desempeño, entonces existe un riesgo de que algunos participantes reciban señales de acción y advertencia debido a la inexactitud en la determinación del valor asignado, y no debido a cualquier causa del participante.

Si se cumple el siguiente criterio, entonces la incertidumbre del valor asignado puede considerarse despreciable y no se debe incluir en la interpretación de los resultados de la ronda del ensayo de aptitud:

$$u(x^*) < 0.3s^* \quad (\text{ISO 13528, ítem 9.2.1}).$$

### Calculo de las estadísticas de desempeño

Cuando se cumple que:  $u(x^*) < 0.3s^*$ , el puntaje  $z$  para un resultado de ensayos de aptitud  $x_i$  se calcula como:



$$z_i = \frac{(x_i - x^*)}{s^*}$$

donde:  $x^*$  es el valor asignado estimado por la media robusta,  $s^*$  es la desviación estándar del valor asignado estimado por es la desviación estándar robusta y .

Según la norma ISO 17043, ítem B.4.1.1, la interpretación convencional de los puntajes  $z$  es la siguiente:

- si el  $|z| \leq 2.0$  indica un desempeño “satisfactorio” y no genera ninguna señal.
- si  $2.0 < |z| < 3.0$  indica desempeño “cuestionable” y genera una señal de atención.
- si  $|z| \geq 3.0$  indica desempeño “insatisfactorio” y genera una señal de acción.

Cuando los laboratorios no informan valores numéricos, sino que informan el límite de cuantificación o detección la técnica, no se utiliza el z-score para la evaluación de desempeño, sino que se utiliza el siguiente criterio:

- Insatisfactorio: el límite informado es menor que  $x^*-3s^*$  o mayor que el límite legal, en caso de existir
- Cuestionable: el límite informado es menor que  $x^*-2s^*$  y menor o igual que el límite legal, en caso de existir
- Satisfactorio: el límite informado es mayor o igual que  $x^*-2s^*$  y menor o igual que el límite legal, en caso de existir

Cuando se cumple que:  $u(x^*) > 0.3s^*$ , se debe tener en cuenta la incertidumbre en el indicador de desempeño expandiendo el denominador, esta estadística se denomina puntaje  $z'$  y se calcula de la siguiente manera:

$$z'_i = \frac{(x_i - x^*)}{\sqrt{s^{*2} + u^2(x^*)}}$$

donde  $u^2(x^*)$  es la incertidumbre del valor estimado y se estima con la ecuación 1. El valor  $z'$  es interpretado con los mismos criterios que  $z$ .

OBSERVACIÓN: Como la incertidumbre  $u(x^*)$  es estimada por  $u(x^*) = 1,25 \frac{s^*}{\sqrt{p}}$ ; el uso de  $z'$  debería hacerse a partir de  $p = 25$ .

## Evaluación global de los laboratorios

A partir de los zscore obtenidos en cada ensayo y teniendo en cuenta el número total de ensayos en los que participó cada laboratorio se calcula la suma de dichos valores al cuadrado, esta suma se distribuye con una  $\chi^2$  con  $n$  grados de libertad, donde  $n$  es el número de ensayos en que participó informando resultados numéricos. Si el  $p$  calculado es:

- $pvalor > 5\%$  se considera que el desempeño ha sido satisfactorio
- $1 \leq pvalor \leq 5\%$  se considera que el desempeño ha sido cuestionable
- $pvalor < 1\%$  se considera que el desempeño ha sido no satisfactorio.



## Detalles del procedimiento de análisis

A continuación, se describe brevemente los pasos seguidos en el procedimiento de análisis para cada analito:

- 1) Identificación y descarte de resultados considerados “obvios” sobre el conjunto de datos.
- 2) Análisis de valores outliers, se utilizó el test de Grubbs sobre el promedio de las 2 muestras analizadas por cada laboratorio.
- 3) Estimación del estadístico de posición y de dispersión, se utilizaron métodos de estimación robustos sobre los promedios de las 2 muestras analizadas por cada laboratorio.
- 4) Estimación de los intervalos de confianza para la mediana robusta ( $x^*$ ), es esperable que el 95% de los resultados estén comprendidos entre  $x^* \pm 2s^*$  y que el 99% de los resultados este comprendido entre  $x^* \pm 2s^*$ . Los resultados son informados gráficamente.
- 5) Evaluación del desempeño, estimación del zscore para cada laboratorio y para cada analito. Los resultados son informados gráficamente.
- 6) Finalmente se comparan los resultados obtenidos y se concluye. Los laboratorios son clasificados en: Satisfactorio, Cuestionable e Insatisfactorio de acuerdo a los criterios descritos anteriormente.
- 7) Evaluación global de los laboratorios.

### IMPORTANTE:

El número de cifras significativas con que los laboratorios deben consignar sus resultados queda determinado por la incertidumbre de medición del parámetro en cuestión. La incertidumbre de medición depende del método, del procedimiento y de las condiciones en que fue realizada la medición en cada laboratorio. Por este motivo, es importante que cada laboratorio evalúe sus propias fuentes de incertidumbre y realice el cálculo de la misma. Los datos enviados por los participantes que figuran en las tablas tienen el número de cifras significativas tal como fueron informadas por los participantes.

Para la estimación de la media y desviación standard robusta se utilizaron los valores con la misma cantidad de dígitos que han sido informados por los participantes. El algoritmo A para la estimación de la media y la desviación estándar robusta fue implementado en Excell, se conservaron la cantidad de los dígitos informado por los participantes en todos los cálculos y se redondeó al final. El z score siempre será informado con dos decimales.



# Resultados

En las siguientes tablas se muestran, para cada parámetro, los resultados del tratamiento estadístico de los datos.

## I. Analitos a investigar in situ

Tal como se explicó en la introducción debido a la situación de Aislamiento social preventivo optativo, fueron modificadas algunas de las condiciones para la realización del 19° Ensayo de Aptitud Interlaboratorio de Aguas Superficiales Potencialmente Contaminadas. Una de ellas es que los laboratorios no realizaron el muestreo y las determinaciones in situ, dado que las muestras fueron recolectadas por un equipo de Caliba.



## II. Analitos a investigar en el laboratorio en la muestra extraída tal cual

### Analito: Sólidos sedimentables a 10 minutos en ml/l

Participantes: 20 de 21 laboratorios.

Los valores informados por los laboratorios son los siguientes:

LABORATORIO	Sólidos sedimentables a 10 minutos en ml/l	
	Valor 1	Valor 2
2KEP	<0.1	<0.1
3JHQ	0	0
4M9Y	<0.1	<0.1
6GUB		
8UET	<0.1	<0.1
87N8	<0,1	<0,1
369G	Ausencia	Ausencia
DJGS	<0.1	<0.1
DV8U	0	0
FK66	<0.1	<0.1
FMVC	<0.1	<0.1
FNWW	<0.1	<0.1
HRJW	<0.1	<0.1
KC7Q	<0.1	<0.1
KNSN	<0.1	<0.1
M85A	menor a 0,1	
NSRW	<0.1	<0.1
R6GT	0	0
UW5K	<0.1	<0.1
Y3LT	0,1	0,1
YQ3L	<0.1	<0.1

#### Observaciones:

- El laboratorio **6GUB** no presentó resultados.
- El laboratorio **369G** informó "Ausencia" y no informó el LC del método, será excluido del análisis estadístico.



- El laboratorio **M85A** informó un solo valor: "menor a 0,1" y no informó LC, será excluido del análisis estadístico.
- Los laboratorios **3JHQ** y **R6GT** informaron: 0 y un LC=0,1 mg/l este será el valor considerado para el análisis estadístico.
- El laboratorio **DVU8** informaron: 0 y no informó el LC del método, será excluido del análisis estadístico.
- Catorce laboratorios informaron: "< 0.1" se considerará el valor "=" para el análisis estadístico.
- El laboratorio **Y3LT** informó 0,1 mg/l.

Al tener la mayoría de los laboratorios valores de medición por debajo del límite de cuantificación del método y ser todos iguales no pueden ser tratados con estadística paramétrica. El valor de consenso se establece en  $\leq 0,1$  ml/l.

Por lo anteriormente expuesto se considera la siguiente clasificación:

<b>Laboratorios Satisfactorios</b>	<b>2KEP 3JHQ 4M9Y 8UET 87N8 DJGS FK66 FMVC FNWW HRJW KC7Q KNSN NSRW R6GT UW5K Y3LT YQ3L</b>
<b>Laboratorios Cuestionables</b>	<b>Ninguno</b>
<b>Laboratorios Insatisfactorios</b>	<b>Ninguno</b>





## Analito: Sólidos sedimentables a 2 horas en ml/l

Participantes: 20 de 21 laboratorios.

Los valores informados por los laboratorios son los siguientes:

LABORATORIO	Sólidos sedimentables a 2 horas en ml/l	
	Valor 1	Valor 2
2KEP	0,1	0,1
3JHQ	0	0
4M9Y	<0.1	<0.1
6GUB		
8UET	<0.1	<0.1
87N8	<0,1	<0,1
369G	<0,1	<0.1
DJGS	<0,1	<0.1
DV8U	0	0
FK66	<0.1	<0.1
FMVC	<0.1	<0.1
FNWW	<0.1	<0.1
HRJW	0,1	0,1
KC7Q	<0,1	<0.1
KNSN	<0.1	<0.1
M85A	menor a 0,1	
NSRW	0,1	0,1
R6GT	0	0
UW5K	<0.1	<0.1
Y3LT	0,1	0,1
YQ3L	<0.1	<0.1

### Observaciones:

- El laboratorio **6GUB** no presentó resultados.
- El laboratorio **M85A** informó un solo valor: "menor a 0,1" y no informó LC, será excluido del análisis estadístico.
- Los laboratorios **3JHQ** y **R6GT** informaron: 0 y un LC=0,1 mg/l este será el valor considerado para el análisis estadístico.



- El laboratorio **DVU8** informaron: 0 y no informó el LC del método, será excluido del análisis estadístico.
- Once laboratorios informaron: “< 0.1”, con un LC=0,1 mg/l, se considerará el valor “=” para el análisis estadístico.
- El laboratorio **Y3LT** informó 0,1 mg/l y no informó el LC.
- El laboratorio **FMVC** informó “<0,1 mg/l” y no informó el LC, por lo que será excluido del análisis estadístico.

Al tener la mayoría de los laboratorios valores de medición por debajo del límite de cuantificación del método y ser todos iguales no pueden ser tratados con estadística paramétrica. El valor de consenso se establece en  $\leq 0,1$  ml/l.

Por lo anteriormente expuesto se considera la siguiente clasificación:

<b>Laboratorios Satisfactorios</b>	2KEP 3JHQ 4M9Y 8UET 87N8 369G DJGS FK66 FNWW HRJW KC7Q KNSN NSRW R6GT UW5K Y3LT YQ3L
<b>Laboratorios Cuestionables</b>	Ninguno
<b>Laboratorios Insatisfactorios</b>	Ninguno



## Analito: Sulfuros en mg/l

Participantes: 18 de 21 laboratorios.

Los resultados se presentan en la siguiente tabla:

LABORATORIO	Sulfuros en mg/l		
	Valor 1	Valor 2	Promedio
KC7Q	<1		<1
FK66	<0,1	<0,1	<0,1
DJGS	<0,05	<0,05	<0,05
KNSN	<0,05	<0,05	<0,05
UW5K	<0,05	<0,05	<0,05
369G	<0,02	<0,02	<0,02
DV8U	0,5	6	3,250
M85A	1,1		1,100
2KEP	0,6	0,546	0,573
R6GT	0,4	0,4	0,400
FMVC	0,40	0,32	0,360
FNWW	0,24	0,24	0,240
8UET	0,13	0,13	0,130
HRJW	0,12	0,12	0,120
4M9Y	0,1	0,1	0,100
3JHQ	0,11	0,08	0,095
NSRW	0,04	0,04	0,040
YQ3L	0,02	0,02	0,020
6GUB			
87N8			
Y3LT			

### Observaciones:

- Tres laboratorios: **6GUB**, **87N8** y **Y3LT** no informaron resultados
- Dos laboratorios informaron un solo valor: **KC7Q** y **M85A**.
- Cinco laboratorios informaron valores "<" y se encuentran por debajo del límite de cuantificación del método: **KC7Q**, **FK66**, **DJGS**, **UW5K** y **369G**; será considerado el valor "=" para el análisis estadístico.
- El laboratorio **KNSN** informó. "<0,05" con un LC=0,1mg/l y un LD=0,05 mg/l; debería haber informado "<0,1", para el análisis estadístico se considerará 0,1 mg/l.



- Once laboratorios informaron 2 valores numéricos: **DV8U, 2KEP, R6GT, FMVC, FNWW, 8UET, HRJW, 4M9Y, 3JHQ, NSRW y YQ3L**, se tomará el promedio para el análisis estadístico.
- El laboratorio **M85A** no informó el LC del método.

### Análisis de outliers:

Se realizó el test de Grubbs sobre los valores promedios se planteó la hipótesis alternativa si los valores extremos: 0,02 y 3,25 son outliers, como se obtuvo un valor del estadístico  $G = 4,17182$  y  $U = 0,16776$  con un  $p$ -valor = 0.129 no existe evidencia suficiente para rechazar la hipótesis nula y se concluye que los valores extremos no son outliers.

### Estimación de los valores asignados:

Sobre el promedio de los valores obtenidos por los 18 laboratorios se aplicó el algoritmo A.

Sulfuros en mg/l	*x-x	Iteración							
		1	2	3	13	14	15		
KNSN	0,1	0,0100	0,1000	0,1000	0,1000	0,1000	0,1000	0,1000	0,1000
UW5K	0,05	0,0600	0,0500	0,0500	0,0500	0,0500	0,0500	0,0500	0,0500
KC7Q	1	0,8900	0,2880	0,3394	0,3953	0,6360	0,6385	0,6402	0,6402
FK66	0,1	0,0100	0,1000	0,1000	0,1000	0,1000	0,1000	0,1000	0,1000
DJGS	0,05	0,0600	0,0500	0,0500	0,0500	0,0500	0,0500	0,0500	0,0500
369G	0,02	0,0900	0,0200	0,0200	0,0200	0,0200	0,0200	0,0200	0,0200
DV8U	3,2765	3,1665	0,2880	0,3394	0,3953	0,6360	0,6385	0,6402	0,6402
M85A	1,1	0,9900	0,2880	0,3394	0,3953	0,6360	0,6385	0,6402	0,6402
2KEP	0,573	0,4630	0,2880	0,3394	0,3953	0,5730	0,5730	0,5730	0,5730
R6GT	0,4	0,2900	0,2880	0,3394	0,3953	0,4000	0,4000	0,4000	0,4000
FMVC	0,36	0,2500	0,2880	0,3394	0,3600	0,3600	0,3600	0,3600	0,3600
FNWW	0,24	0,1300	0,2400	0,2400	0,2400	0,2400	0,2400	0,2400	0,2400
8UET	0,13	0,0200	0,1300	0,1300	0,1300	0,1300	0,1300	0,1300	0,1300
HRJW	0,12	0,0100	0,1200	0,1200	0,1200	0,1200	0,1200	0,1200	0,1200
4M9Y	0,1	0,0100	0,1000	0,1000	0,1000	0,1000	0,1000	0,1000	0,1000
3JHQ	0,095	0,0150	0,0950	0,0950	0,0950	0,0950	0,0950	0,0950	0,0950
NSRW	0,04	0,0700	0,0400	0,0400	0,0400	0,0400	0,0400	0,0400	0,0400
YQ3L	0,02	0,0900	0,0200	0,0200	0,0200	0,0200	0,0200	0,0200	0,0200
<b>X*</b>	0,110	0,0800	0,1552	0,1723	0,1890	0,2392	<b>0,2396</b>	<b>0,2399</b>	<b>0,2399</b>
<b>S*</b>	0,1186		0,1229	0,1487	0,1747	0,2662	<b>0,2670</b>	<b>0,2676</b>	<b>0,2676</b>
<b>d</b>	0,1780		0,1843	0,2230	0,2621	0,3993	0,4005	0,4014	0,4014
<b>x - d</b>	-0,0680		-0,0291	-0,0507	-0,0731	-0,1601	-0,1609	-0,1615	-0,1615
<b>x + d</b>	0,2880		0,3394	0,3953	0,4510	0,6385	0,6402	0,6413	0,6413
<b>Cantidad de laboratorios</b>	18								

### Estimación de los valores asignados

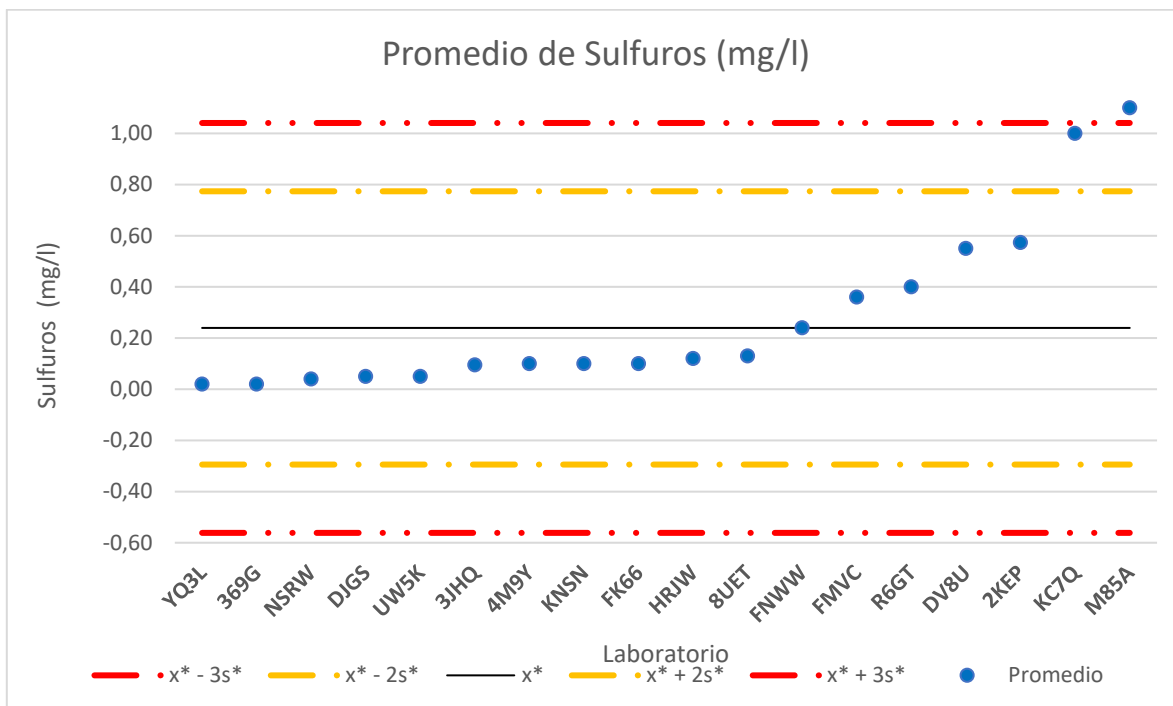
Cantidad de laboratorios	$x^*$	$s^*$
--------------------------	-------	-------



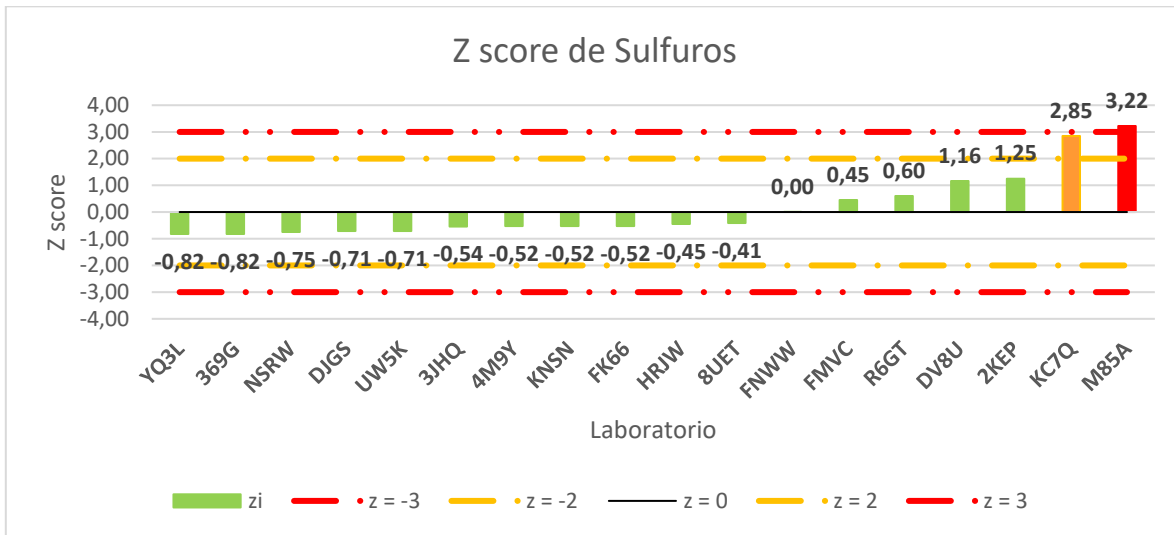
n=18	0.240	0.267
------	-------	-------

### Intervalos de confianza

Analito	Banda inferior Media -3*DS	Banda inferior Media -2*DS	Media Robusta	Banda superior Media + 2*DS	Banda superior Media + 3*DS
Sulfuros en mg/l, n=18	-0.561	-0.294	0.240	0.774	1.041



### Z-Score



Los resultados obtenidos serían los siguientes:

Laboratorios satisfactorios	<b>YQ3L</b> <b>NSRW</b> <b>3JHQ</b> <b>4M9Y</b> <b>HRJW</b> <b>8UET</b> <b>FNWW</b> <b>FMVC</b> <b>R6GT</b> <b>DV8U</b> <b>2KEP</b> <b>KC7Q</b> <b>DJGS</b> <b>KNSN</b> <b>UW5K</b> <b>369G</b>
Laboratorios Cuestionables	
Laboratorios Insatisfactorios	



## Analito: Sustancias solubles en éter etílico en mg/l

Participantes: 19 de 21 laboratorios.

Los resultados obtenidos por laboratorio son los siguientes:

LABORATORIO	Sustancias solubles en éter etílico en mg/l	
	Valor 1	Valor 2
2KEP	14	13
3JHQ	10,8	12
4M9Y	<1	<1
6GUB		
8UET	40	40
87N8	6	6
369G	<5,0	5,8
DJGS	7,2	8,4
DV8U		
FK66	4	2
FMVC	<1	<1
FNWW	25	25
HRJW	1,4	1,2
KC7Q	<100	<100
KNSN	19	17
M85A	10	
NSRW	37,0	39,0
R6GT	9	5
UW5K	10	12
Y3LT	33	40
YQ3L	16	16

### Observaciones:

- Dos laboratorios: **6GUB** y **DV8U** no presentaron resultados.
- Cuatro laboratorios **4M9Y**, **FMVC** y **KC7Q** informaron "<" que el límite de cuantificación del método, se considerará el valor "=" para el análisis estadístico.
- El laboratorio **FMVC** informó "<LD" y no informó el LC del método, será excluido del análisis estadístico.
- El laboratorio **M85A** informó un solo valor y no informó el LC del método, el valor informado supera el LD=2mg/l.



- El laboratorio **369G** informó un valor numérico y un valor “<LC” este será considerado como “=” para el análisis estadístico.
- Quince laboratorios informaron uno o dos valores numéricos

### Análisis de outliers:

Se realizó el test de Grubbs sobre los 18 valores promedios se planteó la hipótesis alternativa si los valores extremos: 1 y 100 son outliers, como se obtuvo un valor del estadístico  $G = 4.19911$  y  $U = 0.25282$  con un  $p$ -valor = 0.1149 no existe evidencia suficiente para rechazar la hipótesis nula y se concluye que los valores extremos no son outliers.

### Estimación de los valores asignados:

Sobre el promedio de los valores obtenidos por los 18 laboratorios se aplicó el algoritmo A.

Sustancias solubles en éter etílico en mg/l		$ *x-x $	1	2	3	15	16	17
KC7Q	100	88,8000	25,2144	28,2867	30,7017	39,0744	39,0769	39,0780
8UET	40	28,8000	25,2144	28,2867	30,7017	39,0744	39,0769	39,0780
NSRW	38	26,8000	25,2144	28,2867	30,7017	38,0000	38,0000	38,0000
Y3LT	36,5	25,3000	25,2144	28,2867	30,7017	36,5000	36,5000	36,5000
FNWW	25	13,8000	25,0000	25,0000	25,0000	25,0000	25,0000	25,0000
KNSN	18	6,8000	18,0000	18,0000	18,0000	18,0000	18,0000	18,0000
YQ3L	16	4,8000	16,0000	16,0000	16,0000	16,0000	16,0000	16,0000
2KEP	13,5	2,3000	13,5000	13,5000	13,5000	13,5000	13,5000	13,5000
3JHQ	11,4	0,2000	11,4000	11,4000	11,4000	11,4000	11,4000	11,4000
UW5K	11	0,2000	11,0000	11,0000	11,0000	11,0000	11,0000	11,0000
M85A	10	1,2000	10,0000	10,0000	10,0000	10,0000	10,0000	10,0000
DJGS	7,8	3,4000	7,8000	7,8000	7,8000	7,8000	7,8000	7,8000
R6GT	7	4,2000	7,0000	7,0000	7,0000	7,0000	7,0000	7,0000
87N8	6	5,2000	6,0000	6,0000	6,0000	6,0000	6,0000	6,0000
369G	5,4	5,8000	5,4000	5,4000	5,4000	5,4000	5,4000	5,4000
FK66	3	8,2000	3,0000	3,0000	3,0000	3,0000	3,0000	3,0000
HRJW	1,3	9,9000	1,3000	1,3000	1,3000	1,3000	1,3000	1,3000
4M9Y	1	10,2000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
<b>X*</b>	11,200	6,3000	13,1810	13,8637	14,4004	16,0583	<b>16,0585</b>	<b>16,0587</b>
<b>S*</b>	9,3429		10,0705	11,2254	12,1844	15,3457	<b>15,3463</b>	<b>15,3466</b>
<b>d</b>	14,0144		15,1057	16,8380	18,2767	23,0186	23,0195	23,0199
<b>x - d</b>	-2,8144		-1,9247	-2,9743	-3,8763	-6,9604	-6,9609	-6,9612
<b>x + d</b>	25,2144		28,2867	30,7017	32,6770	39,0769	39,0780	39,0785
<b>Cantidad de laboratorios</b>	18							

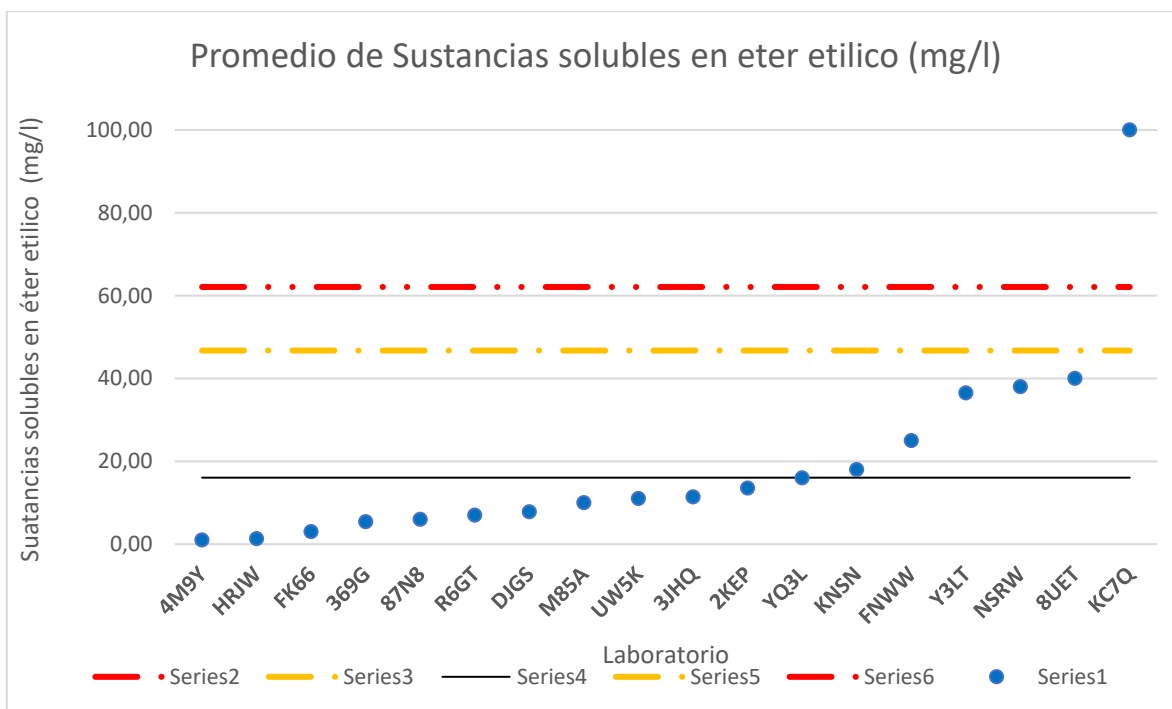




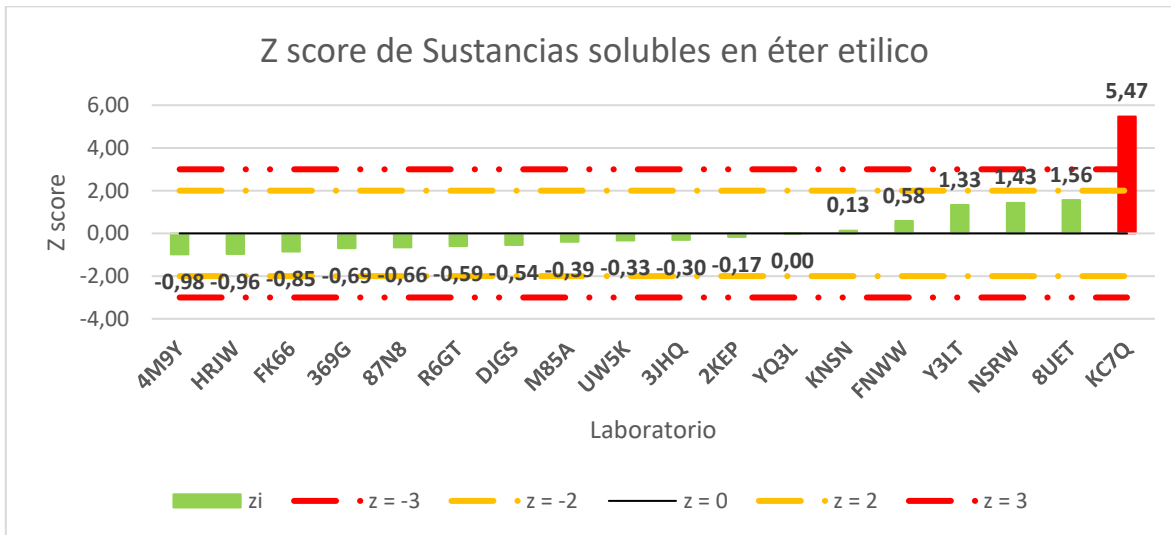
Cantidad de laboratorios	$x^*$	$s^*$
n=18	16,06	15,35

### Intervalos de confianza

Analito	Banda inferior Media -3*DS	Banda inferior Media -2*DS	Media Robusta	Banda superior Media + 2*DS	Banda superior Media + 3*DS
Sustancias solubles en éter etílico en mg/l	-29,98	-14,63	16,05	46,75	62,10



### Z-Score



Los resultados obtenidos serían los siguientes:

Laboratorios Satisfactorios	<b>HRJW</b> <b>FK66</b> <b>369G</b> <b>87N8</b> <b>R6GT</b> <b>DJGS</b> <b>UW5K</b> <b>3JHQ</b> <b>2KEP</b> <b>YQ3L</b> <b>KNSN</b> <b>FNWW</b> <b>Y3LT</b> <b>NSRW</b> <b>8UET</b> <b>4M9Y</b> <b>KC7Q</b>
Laboratorios Cuestionables	Ninguno
Laboratorios Insatisfactorios	Ninguno

Al laboratorio **M85A** no se le evaluará el desempeño, se le solicita informar el LC del método utilizado



## Analito: DQO en mg/l

Participantes: 18 de 21 laboratorios.

Los valores informados son los siguientes:

Laboratorio	DQO en mg/l	
	Valor 1	Valor 2
UW5K	218	212
NSRW	178	172
DJGS	163	172
FK66	160	165
FMVC	147	153
M85A	150	
369G	138	154
DV8U	153	134,3
FNWW	142	140
4M9Y	139	139
8UET	119	125
2KEP	117	121
KNSN	106	124
YQ3L	112	112
HRJW	108	
3JHQ	95	100
KC7Q	95,06	110,0.3
R6GT	76	87
6GUB		
87N8		
Y3LT		

### Observaciones:

- Los laboratorios **6GUB**, **87N8** y **Y3LT** no presentaron resultados.
- Los laboratorios: **Y3LT**, **HRJW** y **M85A** informaron un solo valor y este será considerado para el análisis estadístico.
- El laboratorio **KC7Q** informó "110,0.3" tiene un error obvio de tipeo y no será considerado para el análisis estadístico; se tomará el valor 95,06 como promedio.
- Quince laboratorios informaron dos valores numéricos y su promedio se utilizará en el análisis estadístico.

### Análisis de outliers:



Se realizó el test de Grubbs sobre los 18 valores promedios se planteó la hipótesis alternativa si los valores extremos: 81.5 y 215 son outliers, como se obtuvo un valor del estadístico  $G = 4.05216$  y  $U = 0.49736$  con un  $p\text{-value} = 0.2095$  no existe evidencia suficiente para rechazar la hipótesis nula y se concluye que los valores extremos no son outliers.

### Estimación de los valores asignados:

Sobre el promedio de los valores obtenidos por los 18 laboratorios se aplicó el algoritmo A.

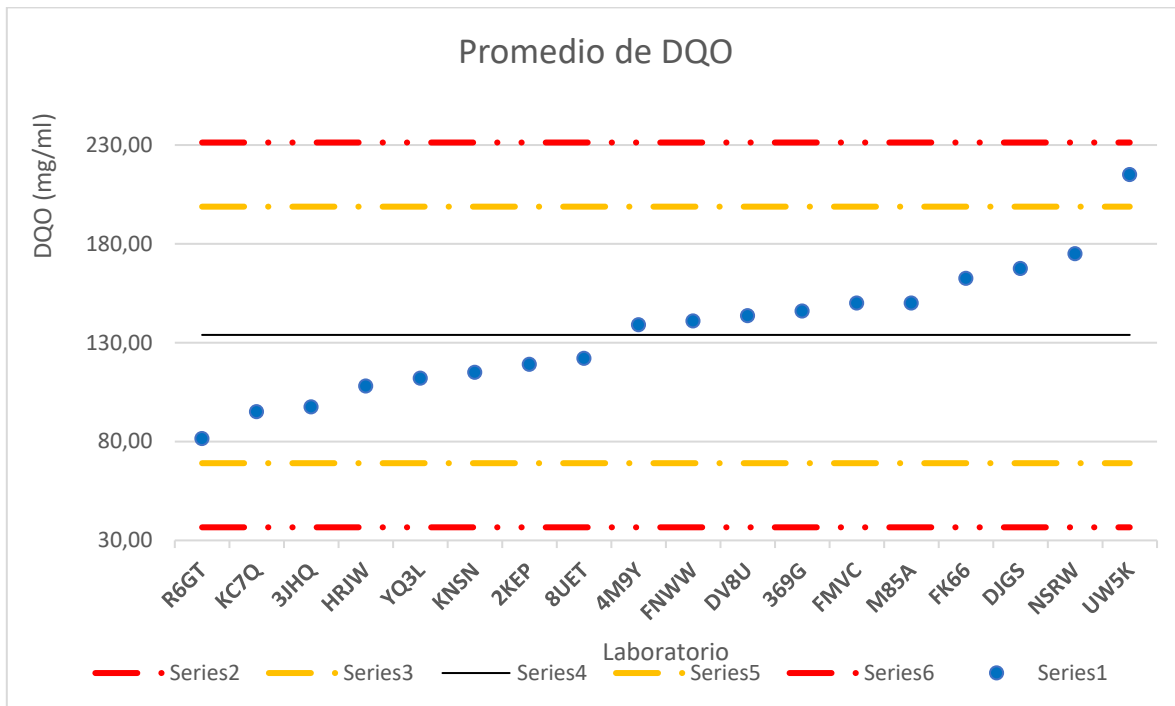
DQO en mg/l		$ *x-x $	1	2	3	8	9	10
UW5K	215	75,0000	192,8319	184,8538	183,2287	182,6155	182,6139	182,6133
NSRW	175	35,0000	175,0000	175,0000	175,0000	175,0000	175,0000	175,0000
DJGS	167,5	27,5000	167,5000	167,5000	167,5000	167,5000	167,5000	167,5000
FK66	162,5	22,5000	162,5000	162,5000	162,5000	162,5000	162,5000	162,5000
FMVC	150	10,0000	150,0000	150,0000	150,0000	150,0000	150,0000	150,0000
M85A	150	10,0000	150,0000	150,0000	150,0000	150,0000	150,0000	150,0000
369G	146	6,0000	146,0000	146,0000	146,0000	146,0000	146,0000	146,0000
DV8U	143,65	3,6500	143,6500	143,6500	143,6500	143,6500	143,6500	143,6500
FNWW	141	1,0000	141,0000	141,0000	141,0000	141,0000	141,0000	141,0000
4M9Y	139	1,0000	139,0000	139,0000	139,0000	139,0000	139,0000	139,0000
8UET	122	18,0000	122,0000	122,0000	122,0000	122,0000	122,0000	122,0000
2KEP	119	21,0000	119,0000	119,0000	119,0000	119,0000	119,0000	119,0000
KNSN	115	25,0000	115,0000	115,0000	115,0000	115,0000	115,0000	115,0000
YQ3L	112	28,0000	112,0000	112,0000	112,0000	112,0000	112,0000	112,0000
HRJW	108	32,0000	108,0000	108,0000	108,0000	108,0000	108,0000	108,0000
3JHQ	97,5	42,5000	97,5000	97,5000	97,5000	97,5000	97,5000	97,5000
KC7Q	95,06	44,9400	95,0600	95,0600	95,0600	95,0600	95,0600	95,0600
R6GT	81,5	58,5000	87,1681	84,3918	84,8219	85,2857	85,2874	85,2879
<b><math>x^*</math></b>	140,000	23,7500	134,6228	134,0253	133,9589	133,9506	<b>133,9506</b>	<b>133,9506</b>
<b><math>s^*</math></b>	35,2213		33,4873	32,8022	32,5648	32,4422	<b>32,4418</b>	<b>32,4417</b>
<b>d</b>	52,8319		50,2310	49,2034	48,8472	48,6633	48,6627	48,6625
<b><math>x - d</math></b>	87,1681		84,3918	84,8219	85,1117	85,2874	85,2879	85,2881
<b><math>x + d</math></b>	192,8319		184,8538	183,2287	182,8062	182,6139	182,6133	182,6131
<b>Cantidad de laboratorios</b>	18							

Cantidad de laboratorios	$x^*$	$s^*$
n=18	133.95	32.44

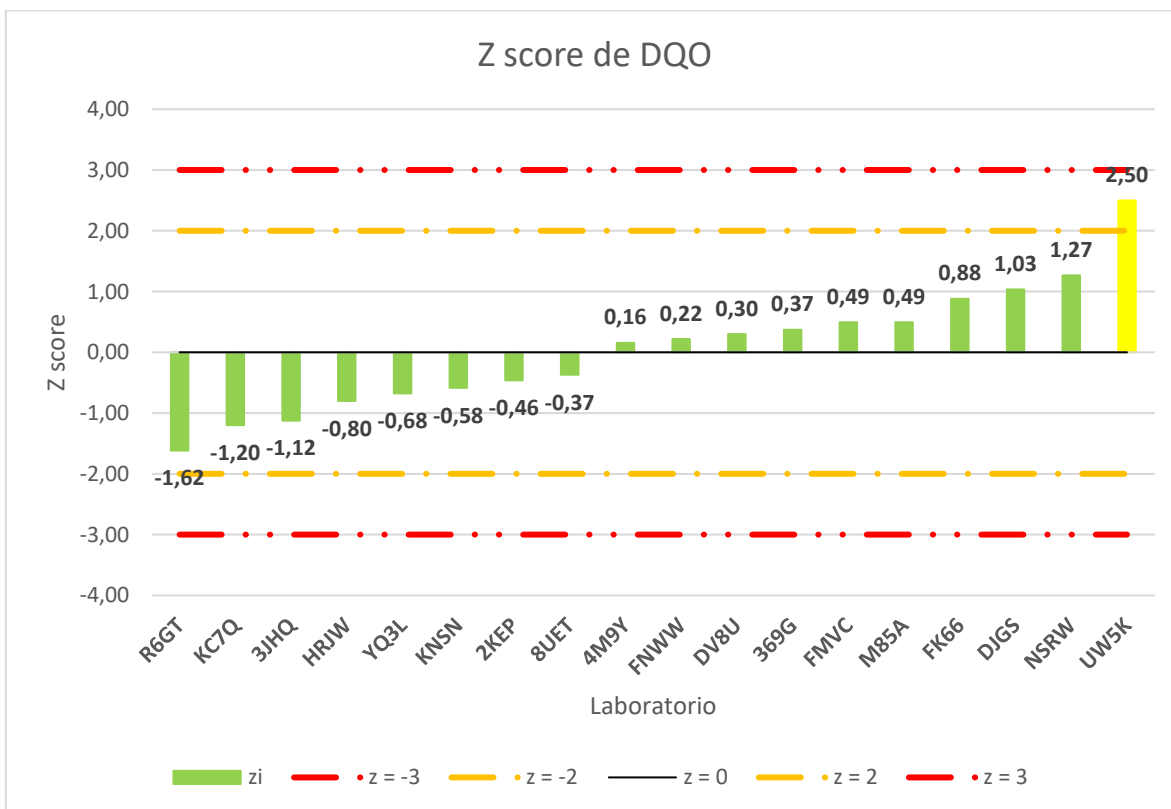
### Intervalos de confianza



Analito	Banda inferior Media -3*DS	Banda inferior Media -2*DS	Media Robusta	Banda superior Media + 2*DS	Banda superior Media + 3*DS
DQO en mg/l	36.63	69.07	133.95	198.83	231.28



### Z-Score



Laboratorios Satisfactorios	R6GT KC7Q 3JHQ HRJW YQ3L KNSN 2KEP 8UET 4M9Y FNWW DV8U 369G FMVC M85A FK66 DJGS NSRW
Laboratorios Cuestionables	UW5K (z=2.50)
Laboratorios Insatisfactorios	Ninguno

Al laboratorio **M85A** se le sugiere informar el LC del método utilizado, informó LD=10mg/l.



## Analito: DBO5 en mg/l

Participantes: 17 de 21 laboratorios.

Los valores informados son los siguientes:

Laboratorio	DBO5 en mg/l	
	Valor 1	Valor 2
2KEP	36,5	34,9
3JHQ	28	30
4M9Y	59	59
6GUB		
8UET	70	72
87N8		
369G	94	97
DJGS	61,2	58,4
DV8U	57	98
FK66	65	60
FMVC	50	55
FNWW	58	58
HRJW	29,2	
KC7Q	49,5	52,44
KNSN	28	22
M85A	62	
NSRW	54	54
R6GT		
UW5K	71	69
Y3LT		
YQ3L	45	45

### Observaciones:

- Cuatro laboratorios: **6GUB, 87N8, R6GT y Y3LT** no presentaron resultados.
- Dos laboratorios: **M85A y HRJW** informaron un solo valor y este será tomado como promedio para el análisis estadístico.
- Quince laboratorios informaron dos valores, estos se promediarán para el análisis estadístico.

### Análisis de outliers:

Se realizó el test de Grubbs sobre los 17 valores promedios se planteó la hipótesis alternativa si los valores extremos: 25 y 95.35 son outliers, como se obtuvo un valor del estadístico  $G = 3.79228$  y  $U = 0.53994$  con un  $p\text{-value} = 0.4392$  no existe evidencia



suficiente para rechazar la hipótesis nula y se concluye que los valores extremos no son outliers.

### Estimación de los valores asignados

Sobre el promedio de los valores obtenidos por los 17 laboratorios se aplicó el algoritmo A.

DBO5 en mg/l		$ *x-x $	1	2	3	8	9	10
369G	95,35	37,3500	84,6940	82,6600	82,9981	83,4296	83,4316	83,4323
DV8U	77,5	19,5000	77,5000	77,5000	77,5000	77,5000	77,5000	77,5000
8UET	71	13,0000	71,0000	71,0000	71,0000	71,0000	71,0000	71,0000
UW5K	70	12,0000	70,0000	70,0000	70,0000	70,0000	70,0000	70,0000
FK66	62,5	4,5000	62,5000	62,5000	62,5000	62,5000	62,5000	62,5000
M85A	62	4,0000	62,0000	62,0000	62,0000	62,0000	62,0000	62,0000
DJGS	59,8	1,8000	59,8000	59,8000	59,8000	59,8000	59,8000	59,8000
4M9Y	59	1,0000	59,0000	59,0000	59,0000	59,0000	59,0000	59,0000
FNWW	58	0,0000	58,0000	58,0000	58,0000	58,0000	58,0000	58,0000
NSRW	54	4,0000	54,0000	54,0000	54,0000	54,0000	54,0000	54,0000
FMVC	52,5	5,5000	52,5000	52,5000	52,5000	52,5000	52,5000	52,5000
KC7Q	50,97	7,0300	50,9700	50,9700	50,9700	50,9700	50,9700	50,9700
YQ3L	45	13,0000	45,0000	45,0000	45,0000	45,0000	45,0000	45,0000
2KEP	35,7	22,3000	35,7000	35,7000	35,7000	35,7000	35,7000	35,7000
HRJW	29,2	28,8000	31,3060	29,2000	29,2000	29,2000	29,2000	29,2000
3JHQ	29	29,0000	31,3060	29,0000	29,0000	29,0000	29,0000	29,0000
KNSN	25	33,0000	31,3060	27,5261	25,9850	25,3931	25,3911	25,3904
<b><math>x^*</math></b>	58,000	12,0000	55,0931	54,4915	54,4208	54,4113	<b>54,4113</b>	<b>54,4113</b>
<b><math>s^*</math></b>	17,7960		18,3780	19,0044	19,2242	19,3468	<b>19,3473</b>	<b>19,3475</b>
<b>d</b>	26,6940		27,5670	28,5065	28,8363	29,0202	29,0210	29,0212
<b><math>x - d</math></b>	31,3060		27,5261	25,9850	25,5845	25,3911	25,3904	25,3901
<b><math>x + d</math></b>	84,6940		82,6600	82,9981	83,2570	83,4316	83,4323	83,4326
<b>Cantidad de laboratorios</b>	17							

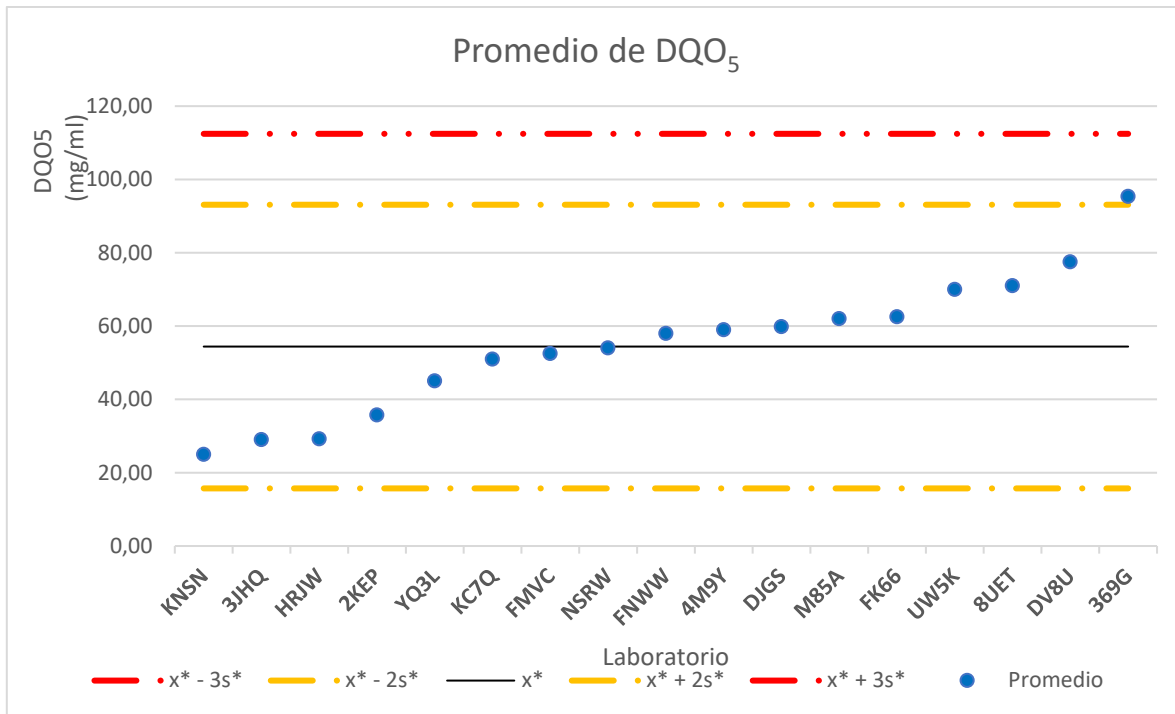
Cantidad de laboratorios	$x^*$	$s^*$
n=17	54.4	19.3

### Intervalos de confianza

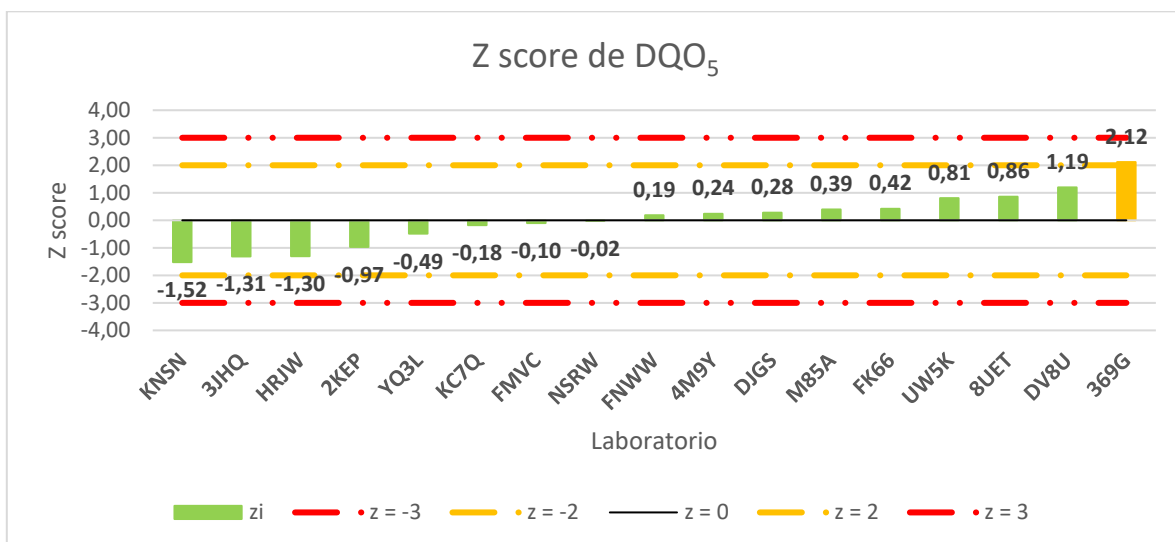




Analito	Banda inferior Media -3*DS	Banda inferior Media -2*DS	Media Robusta	Banda superior Media + 2*DS	Banda superior Media + 3*DS
DBO5 en mg/l	-3.6	15.7	54.41	93.1	112.5



## Z-Score





Laboratorios satisfactorios	KNSN 3JHQ HRJW 2KEP YQ3L KC7Q FMVC NSRW FNWW 4M9Y DJGS M85A FK66 UW5K 8UET DV8U
Laboratorios Cuestionables	369G (z=2.12)
Laboratorios Insatisfactorios	Ninguno

Al laboratorio **M85A** se le sugiere informar el LC del método utilizado, informó LD=1mg/l.



## Analito: Coliformes totales en NMP/ 100 ml (\*)

Participantes: 12 de 21 laboratorios.

Los resultados son presentados en la siguiente tabla:

Laboratorio	Coliformes totales (NMP /100 ml) I (*)	
	Valor 1	Valor 2
<b>2KEP</b>	170	140
<b>3JHQ</b>	78000	80000
<b>4M9Y</b>	4100000	4100000
<b>6GUB</b>		
<b>8UET</b>	>39	>39
<b>87N8</b>		
<b>369G</b>		
<b>DJGS</b>	>11000000	>11000000
<b>DV8U</b>		
<b>FK66</b>	46000000	12000000
<b>FMVC</b>		
<b>FNWW</b>		
<b>HRJW</b>	35000	92000
<b>KC7Q</b>		
<b>KNSN</b>	7900000	6800000
<b>M85A</b>	2400000	
<b>NSRW</b>	240000000	240000000
<b>R6GT</b>	<1100	<1100
<b>UW5K</b>	9000000	
<b>Y3LT</b>		
<b>YQ3L</b>		

### Observaciones:

- Nueve laboratorios no informaron resultados: **87N8, 369G, 6GUB, DV8U, FMVC, FNWW, KC7Q, Y3LT y YQ3L**
- Dos laboratorios informaron valores mayores “>”: **DJGS y 8UET** y serán excluidos del análisis estadístico.
- Dos laboratorios informaron un solo valor: **UW5K y M85A** y este valor será incluido en el análisis como el promedio
- Siete laboratorios informaron 2 valores: **NSRW, KNSN, FK66, 4M9Y, 3JHQ, HRJW, 2KEP.**



- Un laboratorio: **R6GT** informó menor “<” y su valor será considerado en el análisis estadístico tomando su valor como igual a “=”.

Dado el orden de magnitud de las determinaciones se decidió utilizar logaritmo en base 10 para efectuar el análisis.

### Análisis de outliers:

Se realizó el test de Grubbs sobre los 10 promedios de los valores transformados por el logaritmo en base 10, promedios se planteó la hipótesis alternativa si los valores extremos: 2.188 y 8.380 son outliers, como se obtuvo un valor del estadístico  $G = 3.1344$  y  $U = 0.4391$  con un  $p\text{-value} = 0.6594$  no existe evidencia suficiente para rechazar la hipótesis nula y se concluye que los valores extremos no son outliers.

### Estimación de los valores asignados

Se utilizó la mediana como estadístico de posición:

$$x^* = \text{mediana}(x_i)$$

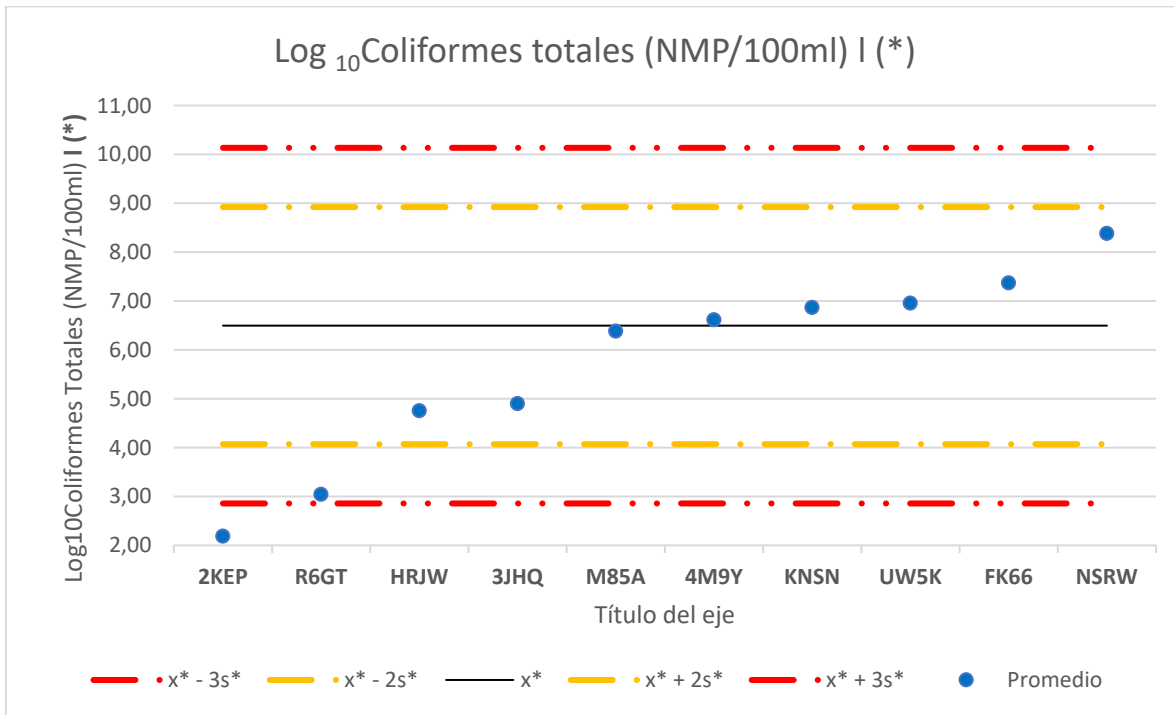
La desviación estándar robusta de los participantes ( $s^*$ ) fue calculada con el método  $Q_n$ .

Cantidad de laboratorios	$x^*$	$s^*$
n=10	6.497	1.213

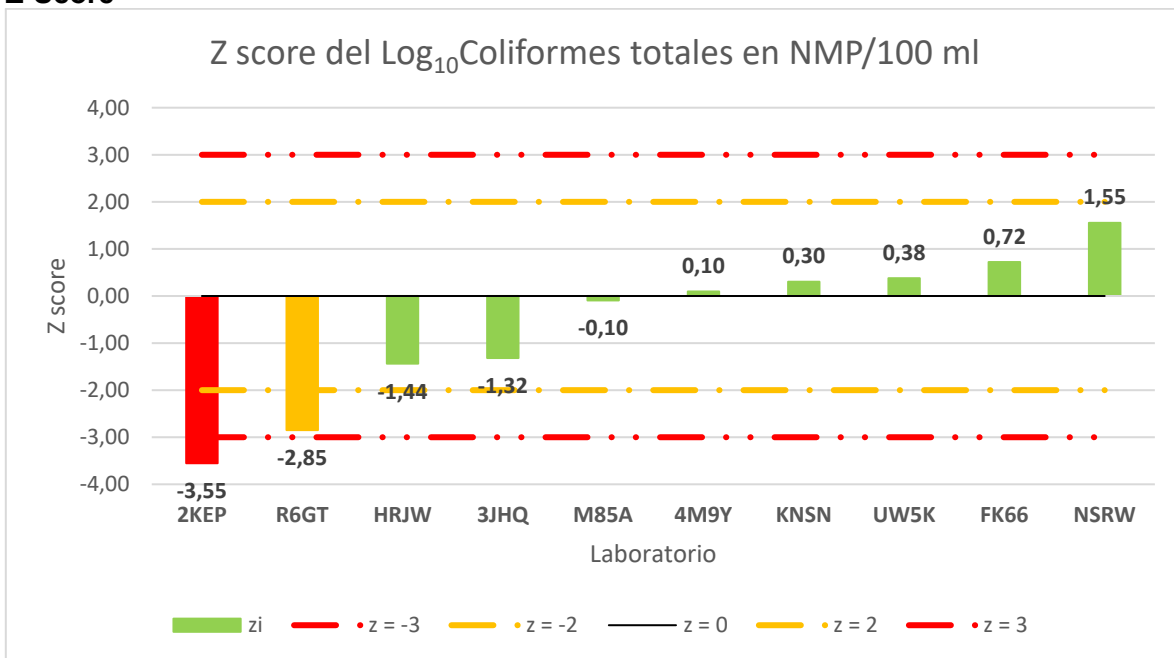
Los participantes que reportan valores mayores (>) o menores (<) a un determinado valor, se considera cuestionable por hallarse dentro de dicho intervalo de confianza.

### .Intervalos de confianza

Analito	Banda inferior Media -3*DS	Banda inferior Media -2*DS	Media Robusta	Banda superior Media + 2*DS	Banda superior Media + 3*DS
Coliformes totales en NMP/ 100 ml (*) (log base 10), n=10	2.858	4,071	6.497	8,922	10.135



### Z-Score





Los resultados obtenidos serían los siguientes:

Laboratorios Satisfactorios	HRJW 3JHQ M85A 4M9Y KNSN UW5K FK66 NSRW
Laboratorios Cuestionables	R6GT
Laboratorios Insatisfactorios	2KEP (z= -3.55)

Al laboratorio **M85A** se le sugiere informar el LC del método utilizado, informó LD=1,1 NMP/100ml.



## Analito: Coliformes fecales en NMP/ 100 ml (\*)

**Participantes:** 12 de 21 laboratorios.

Los resultados informados son presentados en la siguiente tabla:

Laboratorio	Coliformes fecales en NMP/ 100 ml (*)	
	Valor 1	Valor 2
2KEP	21	24
3JHQ	13000	13000
4M9Y	1400000	1400000
6GUB		
8UET	>39	>39
87N8		
369G	—	—
DJGS	>11000000	>11000000
DV8U		
FK66	46000000	2300000
FMVC		
FNWW		
HRJW	9200	9200
KC7Q		
KNSN	1300000	1500000
M85A	2400000	
NSRW	9200000	9200000
R6GT	<1100	<1100
UW5K	2400000	
Y3LT		
YQ3L	—	—

### Observaciones:

- Nueve 9 laboratorios no informaron resultados: **87N8, 369G, 6GUB, DV8U, FMVC, FNWW, KC7Q, Y3LT y YQ3L**
- Dos laboratorios informaron valores mayores “>” (**DJGS y 8UET**) y serán excluidos del análisis estadístico.
- Dos laboratorios informaron un solo valor (**UW5K y M85A**) y este valor será incluido en el análisis como el promedio
- Siete laboratorios informaron 2 valores: **NSRW, KNSN, FK66, 4M9Y, 3JHQ, HRJW y 2KEP**.
- Un laboratorio: **R6GT** informó menor “<” y su valor será considerado en el análisis estadístico tomando su valor como igual a “=”.



Dado el orden de magnitud de las determinaciones se decidió utilizar logaritmo en base 10 para efectuar el análisis.

### Análisis de outliers:

Se realizó el test de Grubbs sobre los 10 promedios de los valores transformados por el logaritmo en base 10, promedios se planteó la hipótesis alternativa si los valores extremos 1.351 y 7.012 son outliers, como se obtuvo un valor del estadístico  $G = 2.95075$  y  $U = 0.44554$  con un p-valor = 1, no existe evidencia suficiente para rechazar la hipótesis nula y se concluye que los valores extremos no son outliers.

### Estimación de los valores asignados

Se utilizó la mediana como estadístico de posición:

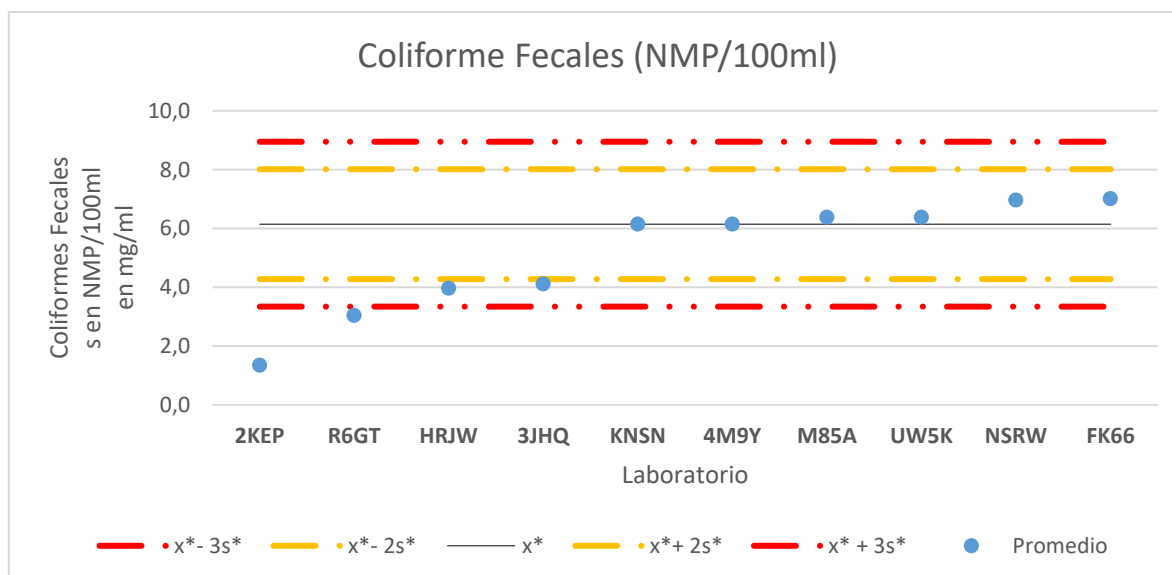
$$x^* = \text{mediana}(x_i)$$

La desviación estándar robusta de los participantes ( $s^*$ ) fue calculada con el método  $Q_n$ .

Cantidad de laboratorios	$x^*$	$s^*$
n=10	6.146	0.934

### Intervalos de confianza

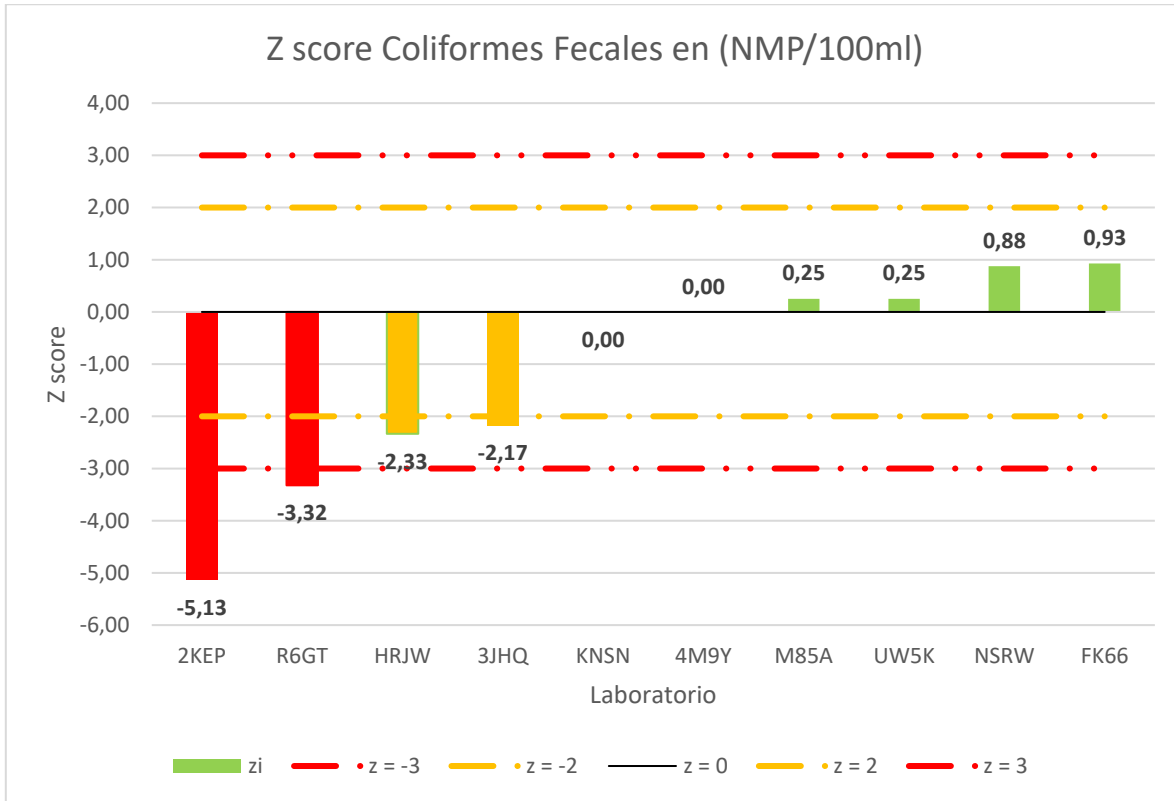
Analito	Banda inferior Media -3*DS	Banda inferior Media -2*DS	Media Robusta	Banda superior Media + 2*DS	Banda superior Media + 3*DS
Coliformes fecales en NMP /100 ml I (*) (log base 10), n=10	3.342	4.277	6.146	8.014	8.949







### Z-Score



Los resultados obtenidos serían los siguientes:

<b>Laboratorios Satisfactorios</b>	<b>KNSN 4M9Y M85A UW5K NSRW FK66</b>
<b>Laboratorios Cuestionables</b>	<b>HRJW (z=-2.33) 3JHQ (z=-2.17)</b>
<b>Laboratorios Insatisfactorios</b>	<b>2KEP (z= -5.13) R6GT</b>



Organismo  
Argentino de  
Acreditación

Proveedor de Ensayos de Aptitud  
PEA 005

Al laboratorio **M85A** se le sugiere informar el LC del método utilizado, informó LD=1,1 NMP/100ml.



## Analito: Detergentes (SAAM) en mg/l

**Participantes:** 17 de 21 laboratorios.

Los resultados se presentan en la siguiente tabla:

Laboratorio	Detergentes SAAM (mg/l)	
	Valor 1	Valor 2
2KEP	1,25	1,31
3JHQ	0,86	0,84
4M9Y	0,3	0,3
6GUB		
8UET	1,06	1,06
87N8		
369G	0,97	1,05
DJGS	<0,5	<0,5
DV8U		
FK66	0,7	0,5
FMVC	0,99	1,06
FNWW	0,08	0,08
HRJW	0,96	
KC7Q	0,808	0,865
KNSN	0,53	0,56
M85A	0,7	
NSRW	<0,1	<0,1
R6GT	0,3	0,3
UW5K	0,7	0,6
Y3LT		
YQ3L	0,568	0,568

### Observaciones:

- Cuatro laboratorios no informaron resultados: **6GUB, 87N8, DV8U y Y3LT**.
- Dos laboratorios informaron valores “<” al LC del método: **DJGS** (LC=0,5 mg/l) y **NSRW** (LC=0,1 mg/l) y el valor “=” será incluidos en el análisis estadístico.
- Dos laboratorios informaron un solo valor: **HRJW y M85A** y este valor será incluido en el análisis como el promedio.
- Trece laboratorios informaron 2 valores numéricos: **2KEP, 8UET, FMVC, 369G, 3JHQ, KC7Q, UW5K, FK66, YQ3L, KNSN, 4M9Y, R6GT y FNWW**, se considerará el promedio para el análisis estadístico.



### Análisis de outliers:

Se realizó el test de Grubbs los 17 promedios, se planteó la hipótesis alternativa si los valores extremos 0.08 y 1.28 son outliers, como se obtuvo un valor del estadístico  $G = 3.46596$  y  $U = 0.62444$  con un  $p$ -valor = 1, no existe evidencia suficiente para rechazar la hipótesis nula y se concluye que los valores extremos no son outliers.

### Aplicación del Algoritmo A

Se aplicó el algoritmo A sobre los 17 valores promedio:

Detergentes (SAAM) en mg/l		$ *x-x $	1	2	3	4
DJGS	0,5	0,1500	0,5000	0,5000	0,5000	0,5000
NSRW	0,1	0,5500	0,1000	0,1000	0,1000	0,1000
2KEP	1,28	0,6300	1,2800	1,2574	1,2519	1,2503
8UET	1,06	0,4100	1,0600	1,0600	1,0600	1,0600
FMVC	1,025	0,3750	1,0250	1,0250	1,0250	1,0250
369G	1,01	0,3600	1,0100	1,0100	1,0100	1,0100
HRJW	0,96	0,3100	0,9600	0,9600	0,9600	0,9600
3JHQ	0,85	0,2000	0,8500	0,8500	0,8500	0,8500
KC7Q	0,8365	0,1865	0,8365	0,8365	0,8365	0,8365
M85A	0,7	0,0500	0,7000	0,7000	0,7000	0,7000
UW5K	0,65	0,0000	0,6500	0,6500	0,6500	0,6500
FK66	0,6	0,0500	0,6000	0,6000	0,6000	0,6000
YQ3L	0,568	0,0820	0,5680	0,5680	0,5680	0,5680
KNSN	0,545	0,1050	0,5450	0,5450	0,5450	0,5450
4M9Y	0,3	0,3500	0,3000	0,3000	0,3000	0,3000
R6GT	0,3	0,3500	0,3000	0,3000	0,3000	0,3000
FNWW	0,08	0,5700	0,0800	0,0800	0,0824	0,0837
<b><math>x^*</math></b>	0,650	0,3100	0,6685	0,6672	<b>0,6670</b>	<b>0,6670</b>
<b><math>s^*</math></b>	0,4597		0,3926	0,3898	<b>0,3889</b>	<b>0,3885</b>
<b>d</b>	0,6896		0,5889	0,5847	0,5833	0,5828
<b><math>x - d</math></b>	-0,0396		0,0796	0,0824	0,0837	0,0842
<b><math>x + d</math></b>	1,3396		1,2574	1,2519	1,2503	1,2498
<b>Cantidad de laboratorios</b>	17					

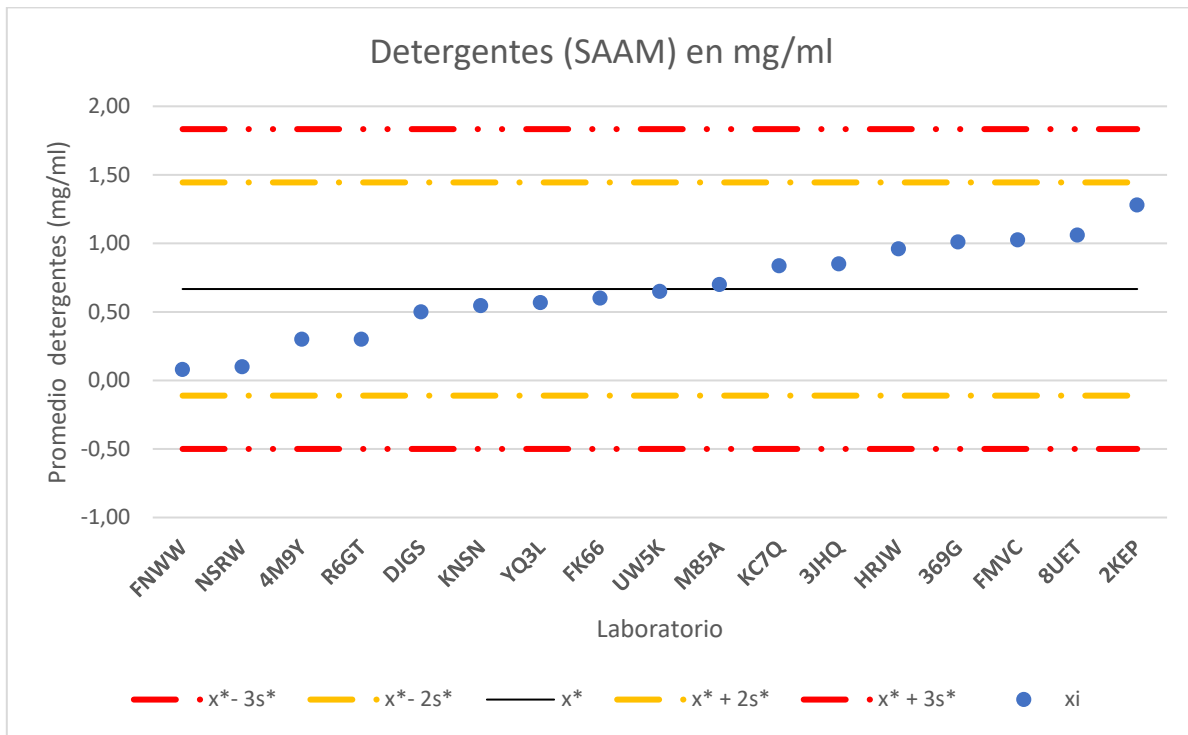
### Estimación de los valores asignados

Cantidad de laboratorios	$x^*$	$s^*$
n=17	0.7	0.4

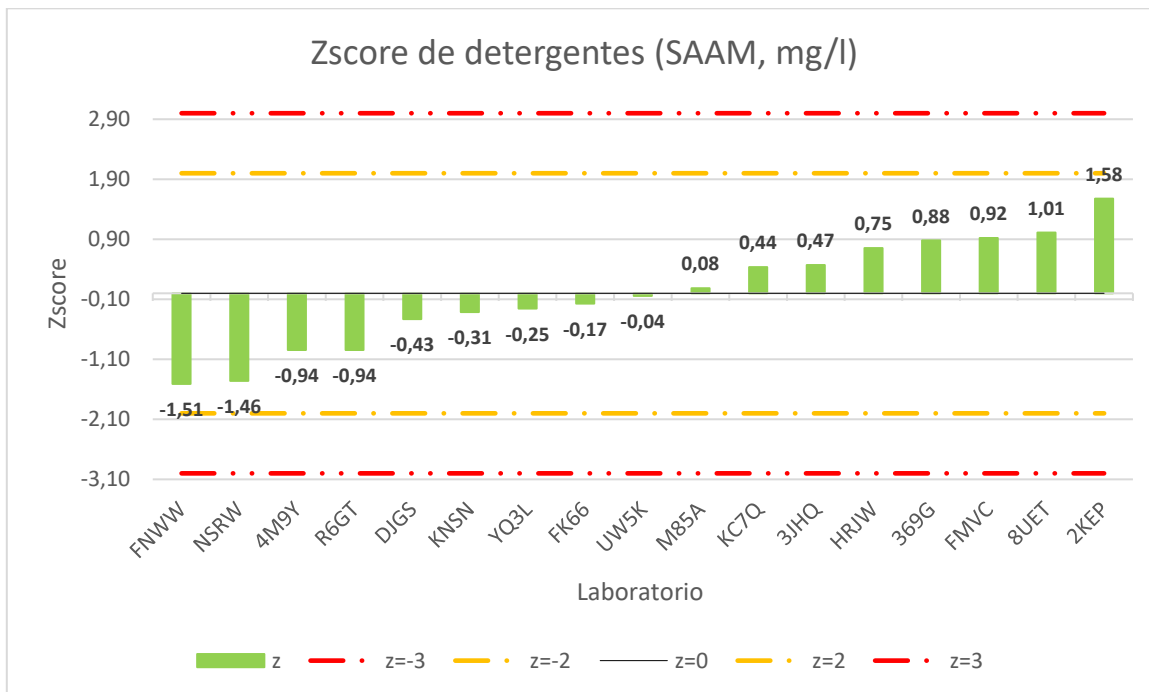
### Intervalos de confianza



Analito	Banda inferior Media -3*DS	Banda inferior Media -2*DS	Media Robusta	Banda superior Media + 2*DS	Banda superior Media + 3*DS
Detergentes (SAAM) en mg/l, n=17	-0.5	-0.1	0.7	1.4	1.8



### Z-Score



La clasificación es la siguiente:

Laboratorios satisfactorios	<b>FNWW</b> <b>4M9Y</b> <b>R6GT</b> <b>KNSN</b> <b>YQ3L</b> <b>FK66</b> <b>UW5K</b> <b>M85A</b> <b>KC7Q</b> <b>3JHQ</b> <b>HRJW</b> <b>369G</b> <b>FMVC</b> <b>8UET</b> <b>2KEP</b> <b>DJGS</b> <b>NSRW</b>
Laboratorios cuestionables	<b>Ninguno</b>
Laboratorios insatisfactorios	<b>Ninguno</b>

Al laboratorio **M85A** se le sugiere informar el LC del método utilizado, informó LD=0,1 mg/l.



## Analito: Sustancias fenólicas en mg/l

Participantes: 17 de 21 laboratorios.

Los valores informados se detallan en la siguiente tabla:

Laboratorio	Sustancias fenólicas en mg/l	
	Valor 1	Valor 2
2KEP	<1	<1
4M9Y	<0,1	<0,1
3JHQ	0,61	0,68
FNWW	0,6	0,6
HRJW	0,45	0,42
NSRW	0,27	0,27
FMVC	0,226	0,225
369G	0,19	0,24
R6GT	0,17	0,25
M85A	0,2	
UW5K	0,13	0,12
8UET	0,102	0,102
DJGS	0,1	0,1
KNSN	0,044	0,049
YQ3L	0,043	0,043
KC7Q	0,033	0,0402
FK66	0,02	0,01
6GUB		
87N8		
DV8U		
Y3LT		

### Observaciones:

- Cuatro laboratorios que no presentaron resultados: **6GUB, 87N8, DV8U y Y3LT**.
- Dos laboratorios informaron "<": **2KEP** que informó "<1" con un LC=1mg/l y **4M9Y** que informó "<0,1" con un LC=0,1 mg/l; en ambos casos se tomará el valor "=" para el análisis estadístico.
- Un laboratorio informó un único valor: **M85A**.
- Catorce laboratorios restantes informaron 2 valores: **3JHQ, FNWW, HRJW, NSRW, FMVC, 369G, R6GT, UW5K, 8UET, DJGS, KNSN, YQ3L, KC7Q y FK66**.

### Análisis de outliers:



Se realizó el test de Grubbs los 17 promedios, se planteó la hipótesis alternativa si los valores extremos 0.015 y 1 son outliers, como se obtuvo un valor del estadístico  $G = 3.67678$  y  $U = 0.45365$  con un  $p$ -valor = 0.6442, no existe evidencia suficiente para rechazar la hipótesis nula y se concluye que los valores extremos no son outliers.

### Aplicación del algoritmo A

Sustancias fenólicas en mg/l		$ *x-x $	1	2	3	10	11	12
2KEP	1	0,8000	0,4225	0,4496	0,4706	0,5146	0,5159	0,5168
4M9Y	0,1	0,1000	0,1000	0,1000	0,1000	0,1000	0,1000	0,1000
8UET	0,102	0,0980	0,1020	0,1020	0,1020	0,1020	0,1020	0,1020
3JHQ	0,645	0,4450	0,4225	0,4496	0,4706	0,5146	0,5159	0,5168
FNWW	0,6	0,4000	0,4225	0,4496	0,4706	0,5146	0,5159	0,5168
HRJW	0,435	0,2350	0,4225	0,4350	0,4350	0,4350	0,4350	0,4350
NSRW	0,27	0,0700	0,2700	0,2700	0,2700	0,2700	0,2700	0,2700
FMVC	0,2255	0,0255	0,2255	0,2255	0,2255	0,2255	0,2255	0,2255
369G	0,215	0,0150	0,2150	0,2150	0,2150	0,2150	0,2150	0,2150
R6GT	0,21	0,0100	0,2100	0,2100	0,2100	0,2100	0,2100	0,2100
M85A	0,2	0,0000	0,2000	0,2000	0,2000	0,2000	0,2000	0,2000
UW5K	0,125	0,0750	0,1250	0,1250	0,1250	0,1250	0,1250	0,1250
DJGS	0,1	0,1000	0,1000	0,1000	0,1000	0,1000	0,1000	0,1000
KNSN	0,0465	0,1535	0,0465	0,0465	0,0465	0,0465	0,0465	0,0465
YQ3L	0,043	0,1570	0,0430	0,0430	0,0430	0,0430	0,0430	0,0430
KC7Q	0,0366	0,1634	0,0366	0,0366	0,0366	0,0366	0,0366	0,0366
FK66	0,015	0,1850	0,0150	0,0150	0,0150	0,0150	0,0150	0,0150
<b><math>x^*</math></b>	0,200	0,1000	0,1987	0,2043	0,2080	0,2157	<b>0,2160</b>	<b>0,2161</b>
<b><math>s^*</math></b>	0,1483		0,1673	0,1775	0,1846	0,2001	<b>0,2006</b>	<b>0,2009</b>
<b>d</b>	0,2225		0,2509	0,2663	0,2769	0,3001	0,3008	0,3013
<b><math>x - d</math></b>	-0,0225		-0,0522	-0,0620	-0,0689	-0,0844	-0,0849	-0,0852
<b><math>x + d</math></b>	0,4225		0,4496	0,4706	0,4849	0,5159	0,5168	0,5174
<b>Cantidad de laboratorios</b>	17							

### Estimación de los valores asignados

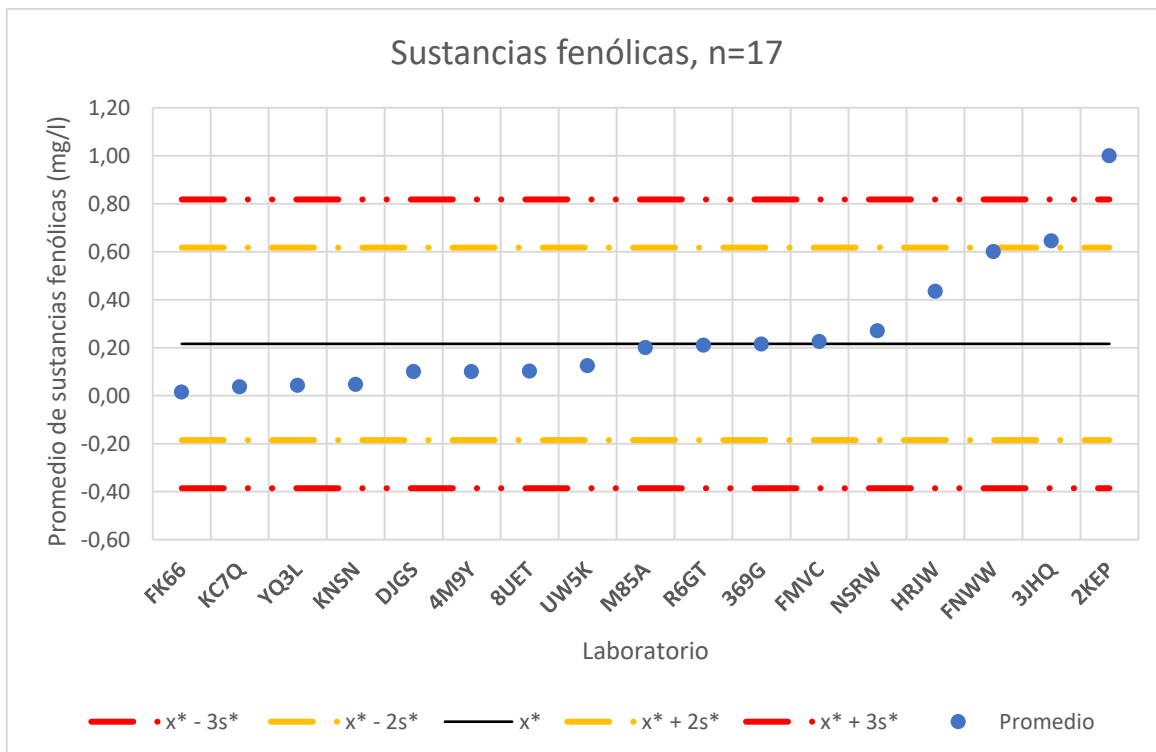
Cantidad de laboratorios	$x^*$	$s^*$
n=17	0.22	0.20

### Intervalos de confianza

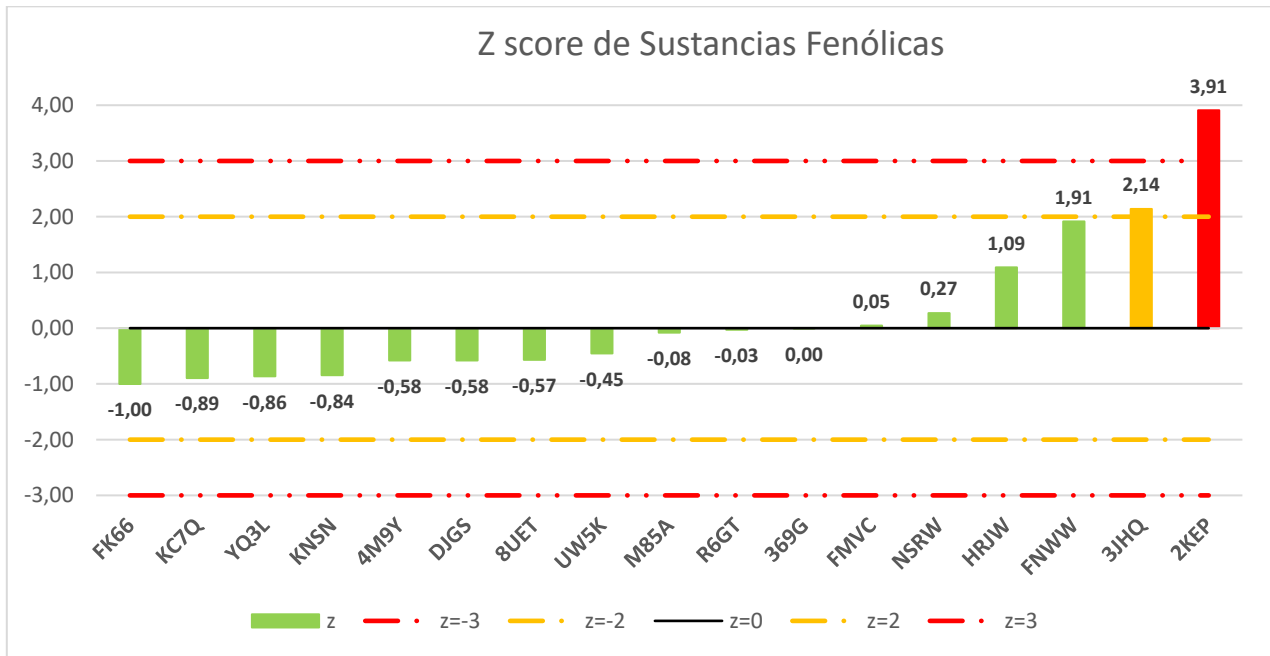




Analito	Banda inferior Media -3*DS	Banda inferior Media -2*DS	Media Robusta	Banda superior Media + 2*DS	Banda superior Media + 3*DS
Sustancias fenólicas en mg/l, N=17	-0.39	-0.19	0.22	0.62	0.82



### Z-Score



Los resultados obtenidos serían los siguientes:

<b>Laboratorios Satisfactorios</b>	<b>FK66</b> <b>KC7Q</b> <b>YQ3L</b> <b>KNSN</b> <b>DJGS</b> <b>8UET</b> <b>UW5K</b> <b>M85A</b> <b>R6GT</b> <b>369G</b> <b>FMVC</b> <b>NSRW</b> <b>HRJW</b> <b>FNWW</b> <b>4M9Y</b>
<b>Laboratorios Cuestionables</b>	<b>3JHQ (z=2.14)</b>
<b>Laboratorios Insatisfactorios</b>	<b>2KEP</b>

Al laboratorio **M85A** se le sugiere informar el LC del método utilizado, informó LD=0,1 mg/l. El laboratorio 2KEP informó <1mg/l, cuando el límite legal para sustancias fenólicas es de 0.5mg/l. Se le recomienda mejorar su LC y debido a esto se lo clasificó como insatisfactorio.



## Analito: Arsénico en mg/l

Participantes: 18 de 21 laboratorios.

Los resultados obtenidos se informan en la siguiente tabla:

Laboratorio	Arsénico (mg/l)	
	Valor 1	Valor 2
2KEP		
3JHQ	<0,005	<0,005
4M9Y	0,02	0,028
6GUB		
8UET	0,0113	0,0112
87N8	0,010	0,013
369G	0,0108	0,0106
DJGS	0,011	0,01
DV8U		
FK66	0,018	0,016
FMVC	0,012	0,012
FNWW	0,02	0,02
HRJW	0,01398	
KC7Q	0,011	0,0105
KNSN	0,0122	0,0129
M85A	0,04	
NSRW	0,021	0,019
R6GT	0,05	0,06
UW5K	<0,01	<0,01
Y3LT	0,01	0,01
YQ3L	0,017	0,017

### Observaciones:

- Tres laboratorios no presentaron resultados: **2KEP, 6GUB y DV8U**
- Dos laboratorios informaron debajo del Límite de cuantificación del método: **UW5K** (LC=0,01 mg/l) y **3JHQ** (LC=0,005 mg/l), se incluirán en el análisis estadístico considerando el valor “=”.
- Dos laboratorios informaron un solo valor: **M85A** y **HRJW**, este valor se tomará como promedio en el análisis estadístico.
- Catorce laboratorios informaron 2 valores: **R6GT, 4M9Y, FNWW, NSRW, FK66, YQ3L, KNSN, FMVC, 87N8, 8UET, KC7Q, 369G, DJGS** y **Y3LT**.



### Análisis de outliers:

Se realizó el test de Grubbs los 18 promedios, se planteó la hipótesis alternativa si los valores extremos 0.005 y 0.055 son outliers, como se obtuvo un valor del estadístico  $G = 4.10776$  y  $U = 0.35942$  con un  $p$ -valor = 0.168, no existe evidencia suficiente para rechazar la hipótesis nula y se concluye que los valores extremos no son outliers.

### Aplicación del algoritmo A

Arsénico en mg/l		$ *x-x $	1	2	3	11	12	13
UW5K	0,01	0,0023	0,0100	0,0100	0,0100	0,0100	0,0100	0,0100
3JHQ	0,005	0,0073	0,0072	0,0076	0,0071	0,0050	0,0050	0,0050
87N8	0,012	0,0003	0,0120	0,0120	0,0120	0,0120	0,0120	0,0120
369G	0,0107	0,0016	0,0107	0,0107	0,0107	0,0107	0,0107	0,0107
R6GT	0,055	0,0427	0,0173	0,0192	0,0209	0,0246	0,0246	0,0246
M85A	0,04	0,0277	0,0173	0,0192	0,0209	0,0246	0,0246	0,0246
4M9Y	0,024	0,0117	0,0173	0,0192	0,0209	0,0240	0,0240	0,0240
FNWW	0,02	0,0077	0,0173	0,0192	0,0200	0,0200	0,0200	0,0200
NSRW	0,02	0,0077	0,0173	0,0192	0,0200	0,0200	0,0200	0,0200
FK66	0,017	0,0047	0,0170	0,0170	0,0170	0,0170	0,0170	0,0170
YQ3L	0,017	0,0047	0,0170	0,0170	0,0170	0,0170	0,0170	0,0170
HRJW	0,01398	0,0017	0,0140	0,0140	0,0140	0,0140	0,0140	0,0140
KNSN	0,01255	0,0003	0,0126	0,0126	0,0126	0,0126	0,0126	0,0126
FMVC	0,012	0,0003	0,0120	0,0120	0,0120	0,0120	0,0120	0,0120
8UET	0,01125	0,0010	0,0113	0,0113	0,0113	0,0113	0,0113	0,0113
KC7Q	0,01065	0,0016	0,0107	0,0107	0,0107	0,0107	0,0107	0,0107
DJGS	0,0105	0,0018	0,0105	0,0105	0,0105	0,0105	0,0105	0,0105
Y3LT	0,01	0,0023	0,0100	0,0100	0,0100	0,0100	0,0100	0,0100
$x^*$	0,012	0,0023	0,01342	0,01396	0,01429	0,01477	<b>0,01477</b>	<b>0,01477</b>
$s^*$	0,0034		0,003866	0,004593	0,005228	0,006558	<b>0,006562</b>	<b>0,006564</b>
$d$	0,0051		0,00580	0,00689	0,00784	0,009837	0,009843	0,009846
$x - d$	0,0072		0,00762	0,00707	0,00645	0,004930	0,004925	0,004924
$x + d$	0,0173		0,01922	0,02085	0,02213	0,024604	0,024612	0,024616
<i>Cantidad de laboratorios</i>	18							

### Estimación de los valores asignados

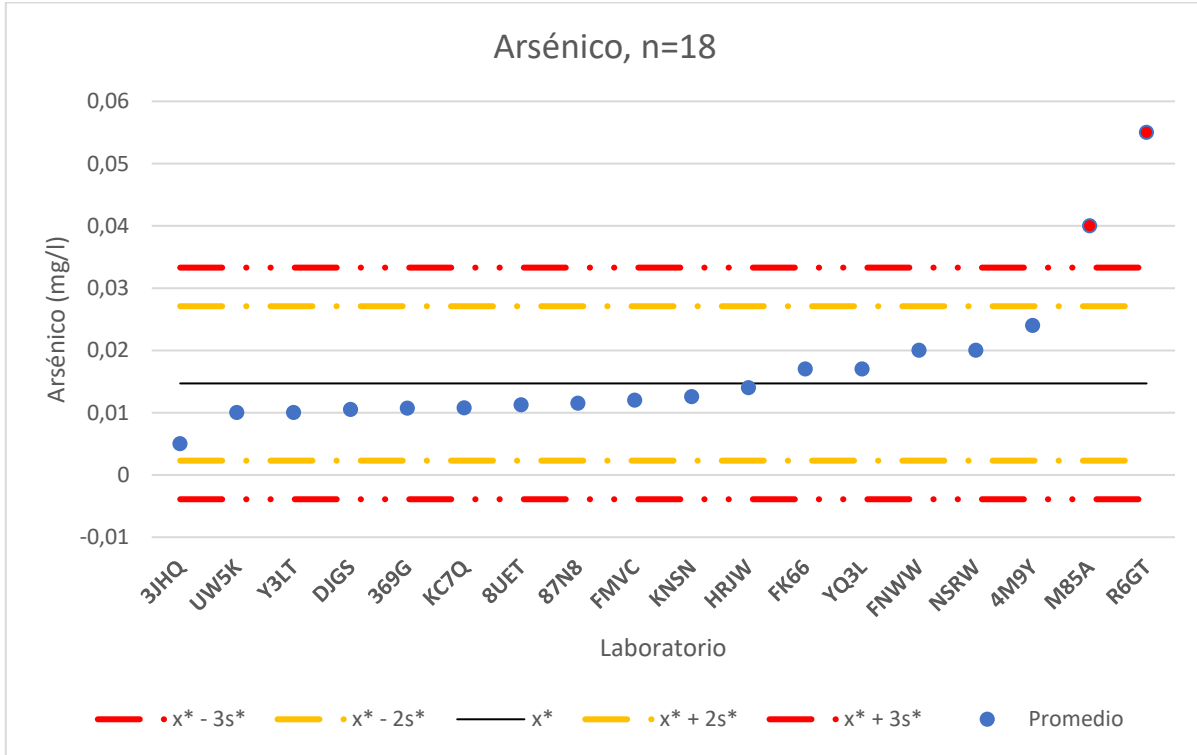
Cantidad de laboratorios	$x^*$	$s^*$
n=18	0.015	0.007

### Intervalos de confianza

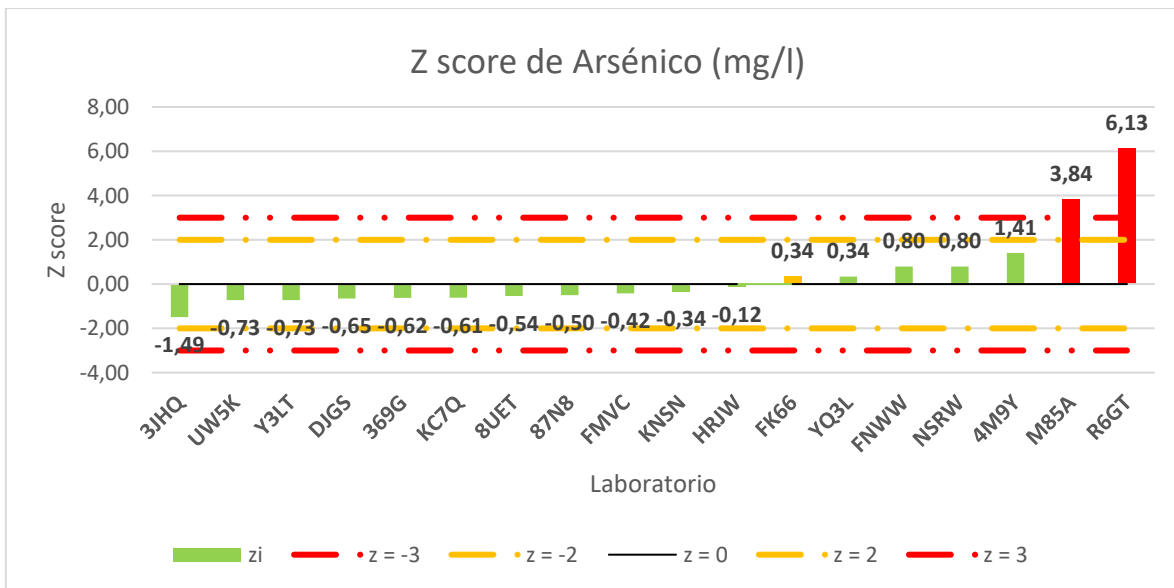
Analito	Banda inferior Media -3*DS	Banda inferior Media -2*DS	Media Robusta	Banda superior Media + 2*DS	Banda superior Media + 3*DS
---------	-------------------------------	-------------------------------	---------------	--------------------------------	--------------------------------



<b>Arsénico en mg/l, n=18</b>	<b>-0,005</b>	<b>0,002</b>	<b>0,0148</b>	<b>0,028</b>	<b>0,0345</b>
-------------------------------	---------------	--------------	---------------	--------------	---------------



## Z-Score





Los resultados obtenidos serían los siguientes:

Laboratorios Satisfactorios	<b>Y3LT</b> <b>DJGS</b> <b>369G</b> <b>KC7Q</b> <b>8UET</b> <b>87N8</b> <b>FMVC</b> <b>KNSN</b> <b>HRJW</b> <b>FK66</b> <b>YQ3L</b> <b>FNWW</b> <b>NSRW</b> <b>4M9Y</b> <b>3JHQ</b> <b>UW5K</b>
Laboratorios Cuestionables	<b>Ninguno</b>
Laboratorios Insatisfactorios	<b>M85A (z=3,84)</b> <b>R6GT (z=6,13)</b>

Al laboratorio **M85A** se le sugiere informar el LC del método utilizado, informó LD=0,01 mg/l:  
El laboratorio Y3LT no informó LD, ni LC.

## Analito: Cromo total en mg/l

**Participantes:** 18 de 21 laboratorios.

Laboratorio	Cromo total (mg/l)	
	Valor 1	Valor 2
<b>2KEP</b>	<0,02	<0,02
<b>3JHQ</b>	<0,10	<0,10
<b>4M9Y</b>	<0,005	<0,005
<b>6GUB</b>		
<b>8UET</b>	<0,010	<0,010
<b>87N8</b>	0,017	0,017
<b>369G</b>	0,0065	0,0068
<b>DJGS</b>	0,006	0,006
<b>DV8U</b>		
<b>FK66</b>	0,006	0,006

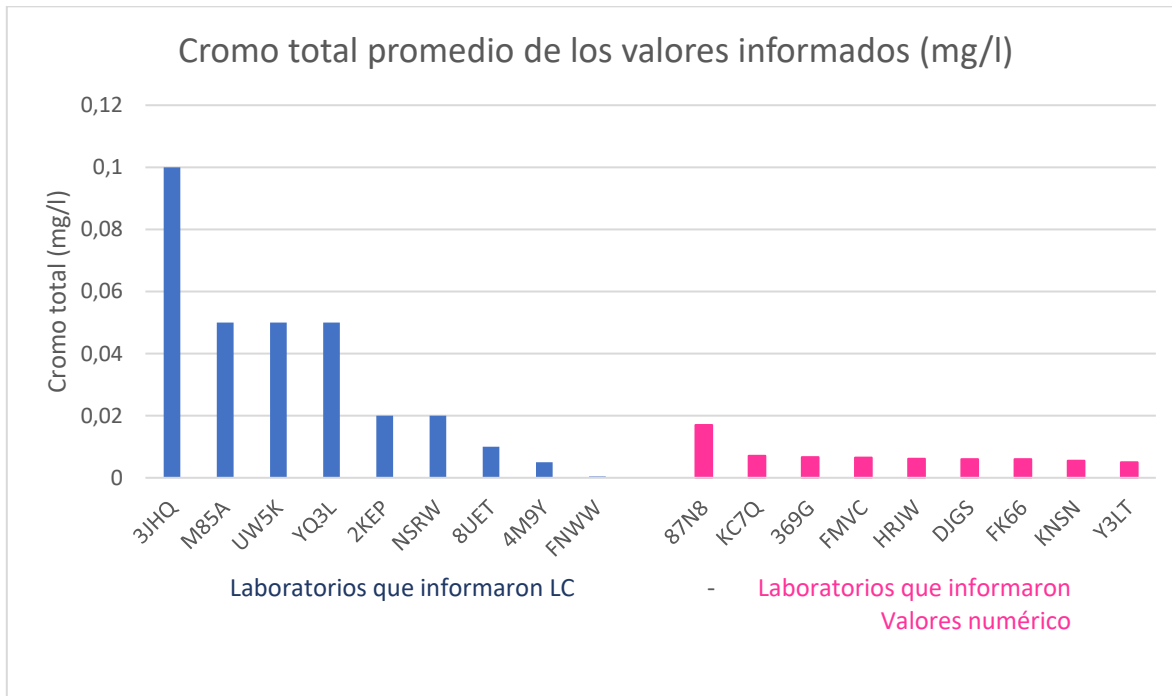


<b>FMVC</b>	0,007	0,006
<b>FNWW</b>	<0,0004	<0,0004
<b>HRJW</b>	0,00613	
<b>KC7Q</b>	0,007	0,00717
<b>KNSN</b>	0,006	0,005
<b>M85A</b>	menor a 0,05	
<b>NSRW</b>	<0,02	<0,02
<b>R6GT</b>		
<b>UW5K</b>	<0,05	<0,05
<b>Y3LT</b>	0,005	0,005
<b>YQ3L</b>	<0,05	<0,05

**Observaciones:**

- Tres laboratorios no informaron resultados: **6GUB**, **DV8U** y **R6GT**.
- Un laboratorio informó un solo valor numérico: **HRJW** (este será tomado como promedio en el análisis estadístico).
- Un laboratorio: **M85A** informó “menor a 0,05” y no informó LC, será excluido del análisis estadístico porque el LD informado es igual a 0,05 mg/l.
- Ocho laboratorios informaron “<LC”: **3JHQ**, **UW5K**, **YQ3L**, **2KEP**, **NSRW**, **8UET**, **4M9Y** y **FNWW**.
- Ocho laboratorios informaron 2 resultados numéricos: **87N8**, **KC7Q**, **369G**, **FMVC**, **DJGS**, **FK66**, **KNSN** y **Y3LT**.

Puede observarse en la siguiente grafica que 6 de los 9 valores promedio de los laboratorios que informaron “<” se encuentran por encima que los valores numéricos.



Los 9 laboratorios que informaron uno o dos valores numéricos: 87N8, KC7Q, 369G, FMVC, HRJW, DJGS, FK66, KNSN y Y3LT fueron analizados estadísticamente, sobre el promedio de los valores informados y utilizados para la determinación de los estadísticos de consenso.

### Análisis de outliers:

Se realizó el test de Grubbs los 9 promedios, se planteó la hipótesis alternativa si los valores extremos son outliers: 0.005 y 0.017 como se obtuvo un valor del estadístico  $G = 3.258834$  y  $U = 0.014932$  con un  $p$ -valor = 0.2694, no existe evidencia suficiente para rechazar la hipótesis nula y se concluye que los valores extremos no son outliers.

Se utilizó la mediana como estadístico de posición:

$$x^* = \text{mediana}(x_i)$$

La desviación estándar robusta de los participantes ( $s^*$ ) fue calculada con el método  $Q_n$ .

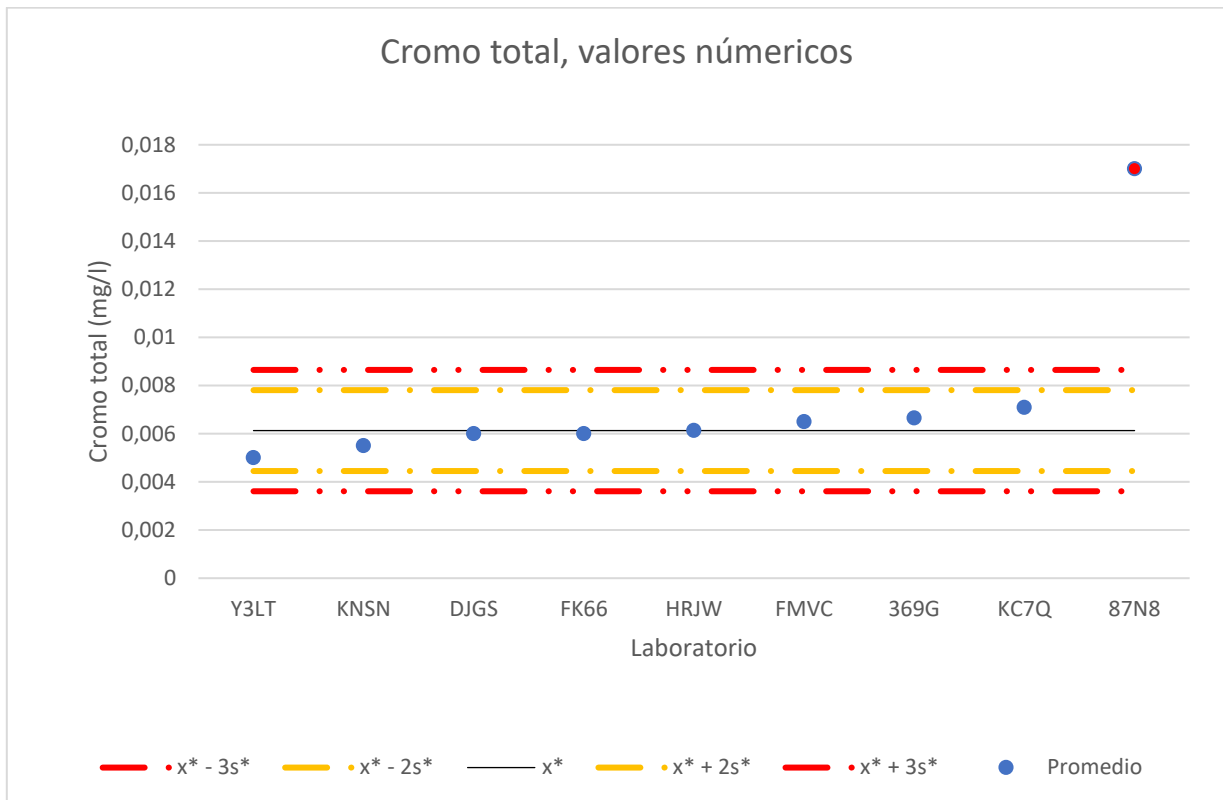
Cantidad de laboratorios	$x^*$	$s^*$
n=9	0,00613	0,0084

### Intervalos de confianza

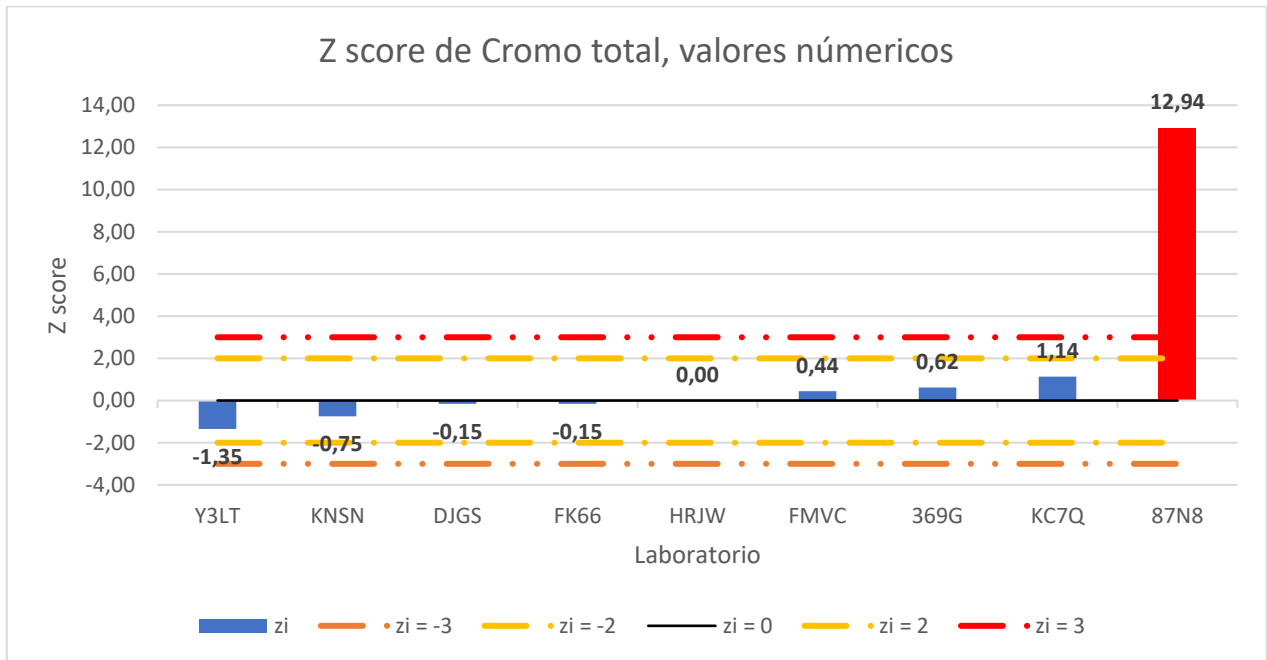




Analito	Banda inferior Media -3*DS	Banda inferior Media -2*DS	Media Robusta	Banda superior Media + 2*DS	Banda superior Media + 3*DS
Cromo total en mg/l, tipo 1	0,00361	0,00445	0,00613	0,00781	0,00865



## Z-Score



Si se considera, los resultados numéricos informados, la clasificación para los laboratorios sería la siguiente:

<b>Laboratorios Satisfactorios</b>	<b>Y3LT</b> <b>KNSN</b> <b>DJGS</b> <b>FK66</b> <b>HRJW</b> <b>FMVC</b> <b>369G</b> <b>KC7Q</b> <b>2KEP</b> <b>3JHQ</b> <b>4M9Y</b> <b>8UET</b> <b>NSRW</b> <b>UW5K</b> <b>YQ3L</b>
<b>Laboratorios Cuestionables</b>	<b>Ninguno</b>
<b>Laboratorios Insatisfactorios</b>	<b>87N8 (z=12.04)</b> <b>FNWW</b>

A los siguientes laboratorios no se les asignará un valor de z score:

- El laboratorio **M85A**, no informó el LC del método.



## Analito: Cadmio en mg/l

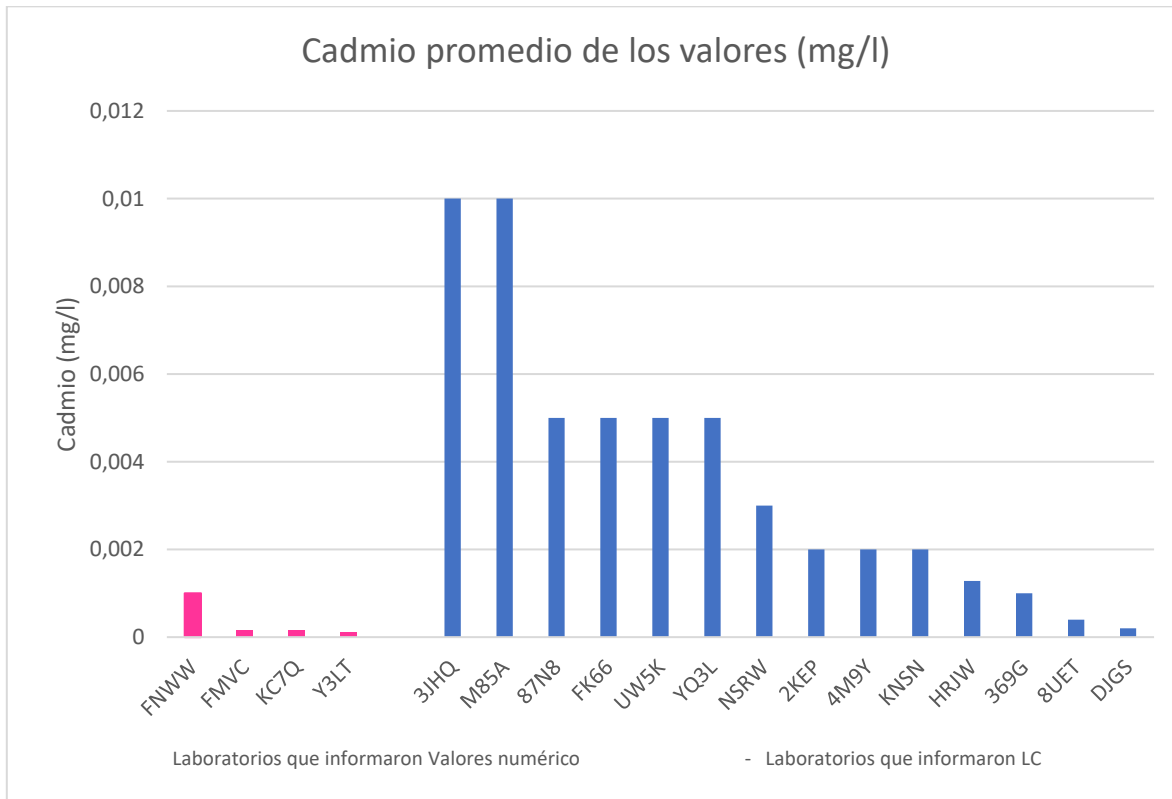
Participantes: 18 de 21 laboratorios.

Laboratorio	Cadmio (mg/l)	
	Valor 1	Valor 2
2KEP	<0,002	<0,002
3JHQ	<0,01	<0,01
4M9Y	<0,002	<0,002
6GUB		
8UET	<0,0004	<0,0004
87N8	0,005	<0,005
369G	<0,001	<0,001
DJGS	<0,0002	<0,0002
DV8U		
FK66	<0,005	<0,005
FMVC	0,00017	0,00015
FNWW	0,001	0,001
HRJW	<0,00128	
KC7Q	0,00015	0,00016
KNSN	<0,002	<0,002
M85A	menor a 0,01	
NSRW	<0,003	<0,003
R6GT		
UW5K	<0,005	<0,005
Y3LT	0,0001	0,0001
YQ3L	<0,005	<0,005

### Observaciones:

- Tres laboratorios no presentaron resultados: **6GUB, DV8U y R6GT**.
- Cuatro laboratorios presentaron 2 valores numéricos: **FNWW, FMVC, KC7Q y Y3LT**;
- Doce laboratorios informaron "<": **3JHQ, FK66, UW5K, YQ3L, NSRW, 2KEP, 4M9Y, KNSN, HRJW, 369G, 8UET y DJGS**.
- El laboratorio **87N8** informó un valor numérico y otro "<", siendo el LC=0,005 mg/l.
- Dos laboratorios: **M85A y HRJW** informaron un solo valor y como "<".

Los datos obtenidos fueron divididos en dos grupos: los que informaron valores "<" en uno o en ambos resultados (n=14) y los que informaron valores numéricos (n=4).



### Análisis de outliers:

Se realizó el test de Grubbs los 4 promedios de los laboratorios que informaron valores numericos, se planteó la hipótesis alternativa si los valores extremos son outliers: 0.0001 y 0.001 como se obtuvo un valor del estadístico  $G = 2.0848e+00$  y  $U = 2.2359e-05$  con un p-valor = 0.8932, no existe evidencia suficiente para rechazar la hipótesis nula y se concluye que los valores extremos no son outliers.

### Estimación de los valores asignados:

Para los 4 laboratorios que informaron valores numéricos se utilizó la mediana como estadístico de posición:

$$x^* = \text{mediana}(x_i)$$

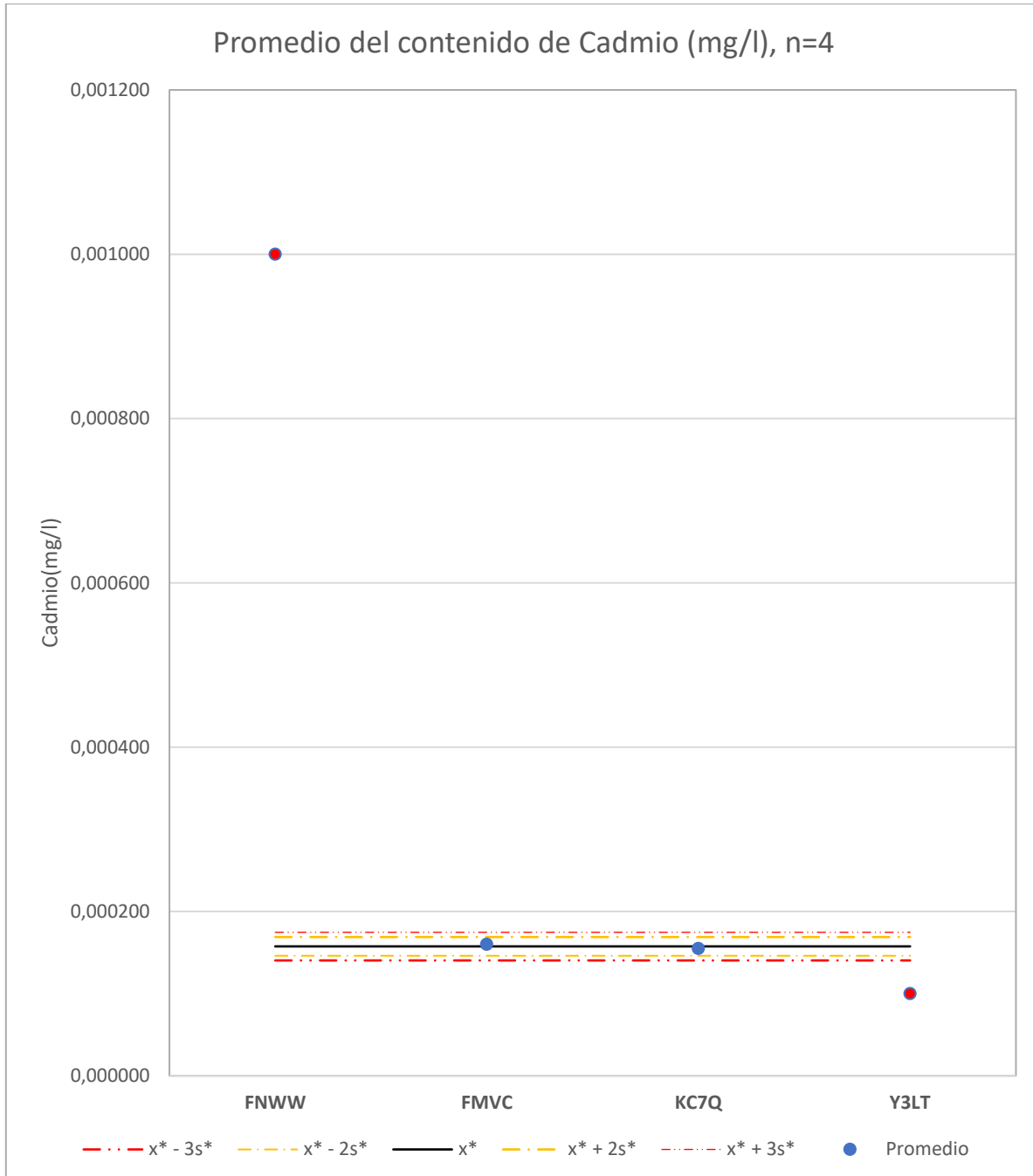
La desviación estándar robusta de los participantes ( $s^*$ ) fue calculada con el método  $Q_n$ . Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla:

Cantidad de laboratorios	$x^*$	$s^*$
n=4	0,0001575	$5.70 \times 10^{-6}$



### Intervalos de confianza

Analito	Banda inferior Media -3*DS	Banda inferior Media -2*DS	Media Robusta	Banda superior Media + 2*DS	Banda superior Media + 3*DS
Cadmio total en mg/l, n=4	0.000140	0.000146	0.000158	0.000169	0.000175





Considerando los 4 laboratorios, los resultados obtenidos son los siguientes:

Laboratorios Satisfactorios	FMVC (z= 0.44) KC7Q (z=-0.44) 3JHQ 87N8 FK66 UW5K YQ3L NSRW 2KEP 4M9Y HRJW 369G 8UET
Laboratorios Cuestionables	Ninguno
Laboratorios Insatisfactorios	FNWW (z=147.78) Y3LT (z=-10.09)

A los 14 laboratorios que informaron “<” o “menor” no se les asignará el z score porque el valor informado está acorde a su LD:

- Los laboratorios: **3JHQ, 87N8, FK66, UW5K, YQ3L, NSRW, 2KEP, 4M9Y, HRJW, 369G y 8UET** informaron <LC.
- El laboratorio **KNSN** informó “<0,002”, siendo 0,002 el LD y no el LC, debería haber informado <LC, o sea <0,004 mg/l.
- El laboratorio **DJGS** informó “<0,002”, siendo LD=0,001mg/l con un LD=0,00001 mg/l.

Al laboratorio **M85A** se le solicita informar el LC.



## Analito: Plomo en mg/l

Participantes: 17 de 21 laboratorios.

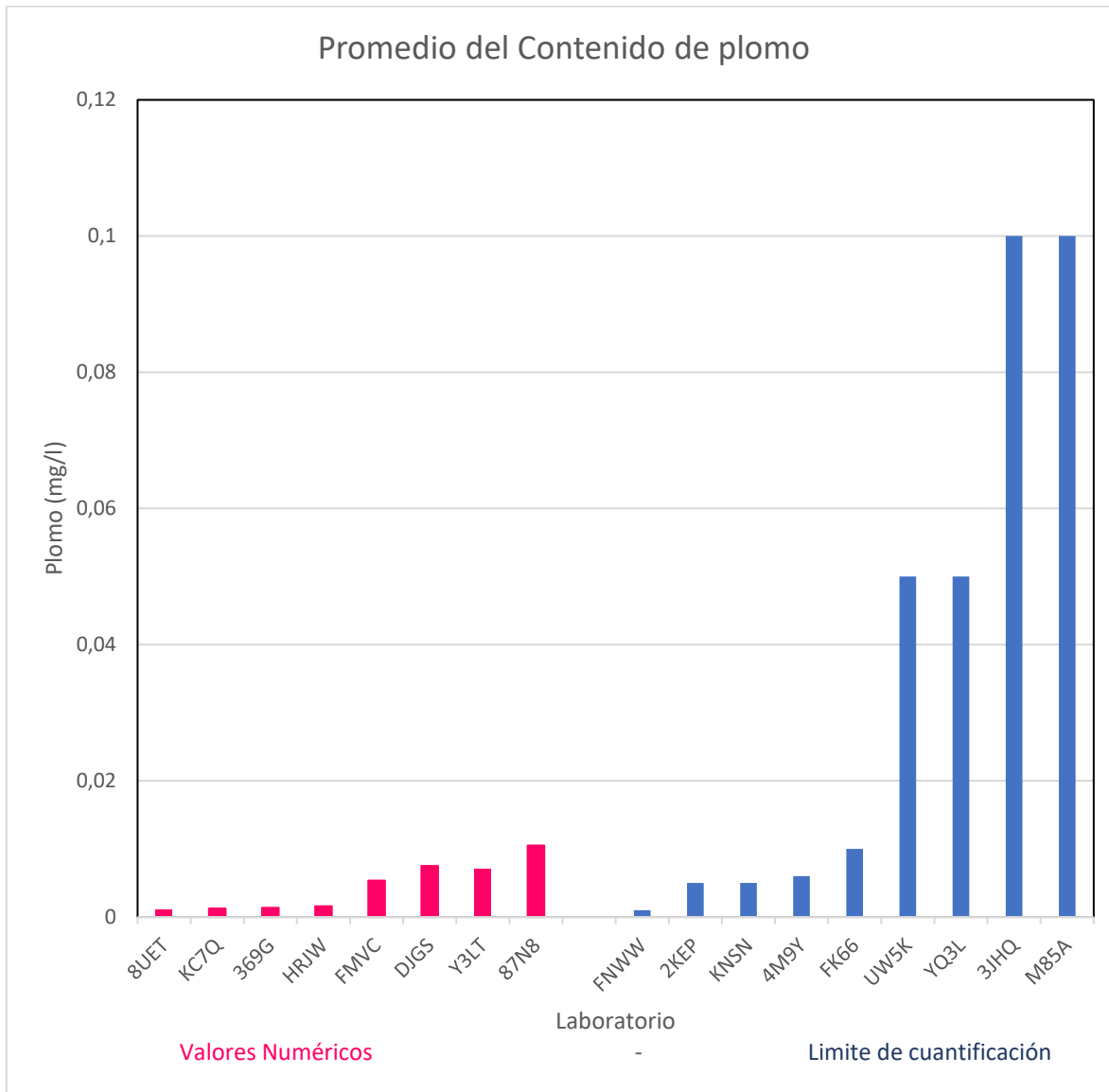
Los valores informados son los siguientes:

Laboratorio	Plomo (mg/l)	
	Valor 1	Valor 2
2KEP	<0,005	<0,005
3JHQ	<0,10	<0,10
4M9Y	<0,006	<0,006
6GUB		
8UET	0,0011	0,001
87N8	0,012	0,009
369G	0,0015	0,0012
DJGS	0,007	0,008
DV8U		
FK66	<0,01	<0,01
FMVC	0,0053	0,0054
FNWW	<0,001	<0,001
HRJW	0,00158	
KC7Q	0,00130	0,0012
KNSN	<0,005	<0,005
M85A	menor a 0,1	
NSRW	–	–
R6GT		
UW5K	<0,05	<0,05
Y3LT	0,007	0,007
YQ3L	<0,05	<0,05

### Observaciones:

- El laboratorio NSRW informó “-”, se considerará que no realizó el análisis.
- Tres laboratorios que no informaron resultados: **6GUB, DV8U y R6GT**.
- Un laboratorio informó un solo valor numérico: **HRJW**, este será incluido como promedio en el análisis estadístico.
- El laboratorio **M85A** informó “menor 0.1” y no informó el LC del método.
- Siete laboratorios informaron valores “<”: **FNWW** (LC=0,001 mg/l), **2KEP** (LC=0,005 mg/l), **4M9Y** (LC=0,006 mg/l), **FK66** (LC=0,01 mg/l), **UW5K** (LC=0,05 mg/l), **YQ3L** (LC=0,05 mg/l) y **3JHQ** (LC=0,1 mg/l).
- El laboratorio **KNSN** informó <0,005, siendo su LD=0,005 mg/l y LC=0,01 mg/l, debería haber informado menor a este último.
- Ocho laboratorios informaron valores numéricos: **8UET, KC7Q, 369G, HRJW, FMVC, Y3LT, DJGS y 87N8**.

En el siguiente grafico puede observarse que dentro de los laboratorios que informaron el LC, 4 valores son muy altos y 5 más bajos. Se utilizarán los promedios de los laboratorios que informaron valores numéricos par estimar  $x^*$  y  $s^*$ .



### Análisis de outliers:

Se realizó el test de Grubbs los promedios de los 8 laboratorios que informaron valores numéricos, se planteó la hipótesis alternativa si los valores extremos son outliers: 0.00105 y 0.0105, como se obtuvo un valor del estadístico  $G = 2.59452$  y  $U = 0.46857$  con un  $p$ -valor = 1, no existe evidencia suficiente para rechazar la hipótesis nula y se concluye que los valores extremos no son outliers.





## Estimación de los valores asignados

Se utilizó la mediana como estadístico de posición:

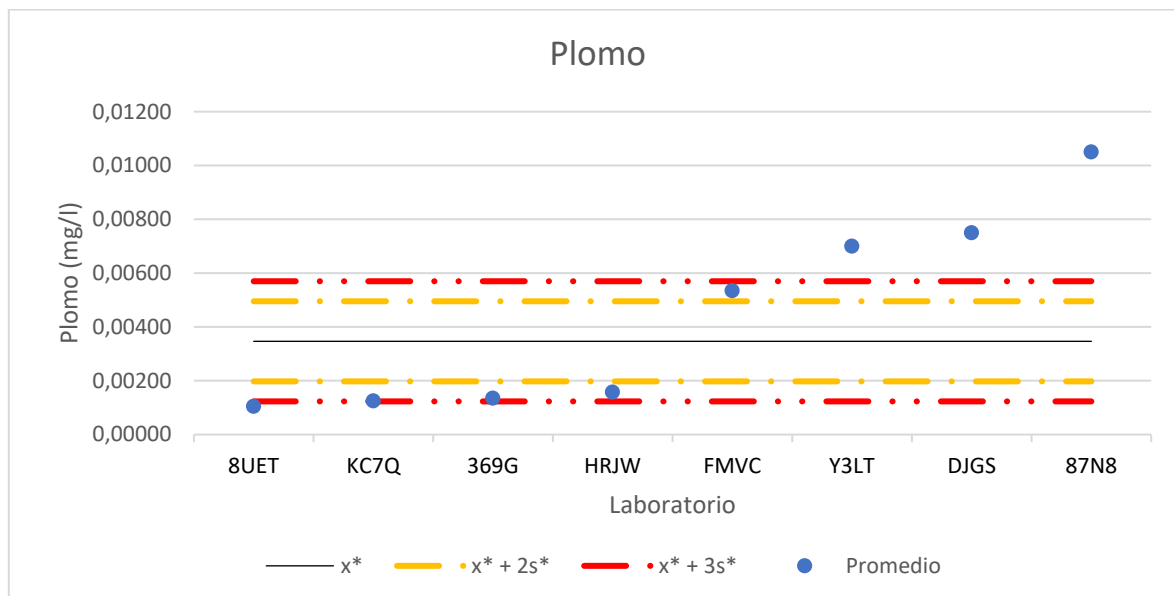
$$x^* = \text{mediana}(x_i)$$

La desviación estándar robusta de los participantes ( $s^*$ ) fue calculada con el método  $Q_n$ . Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla:

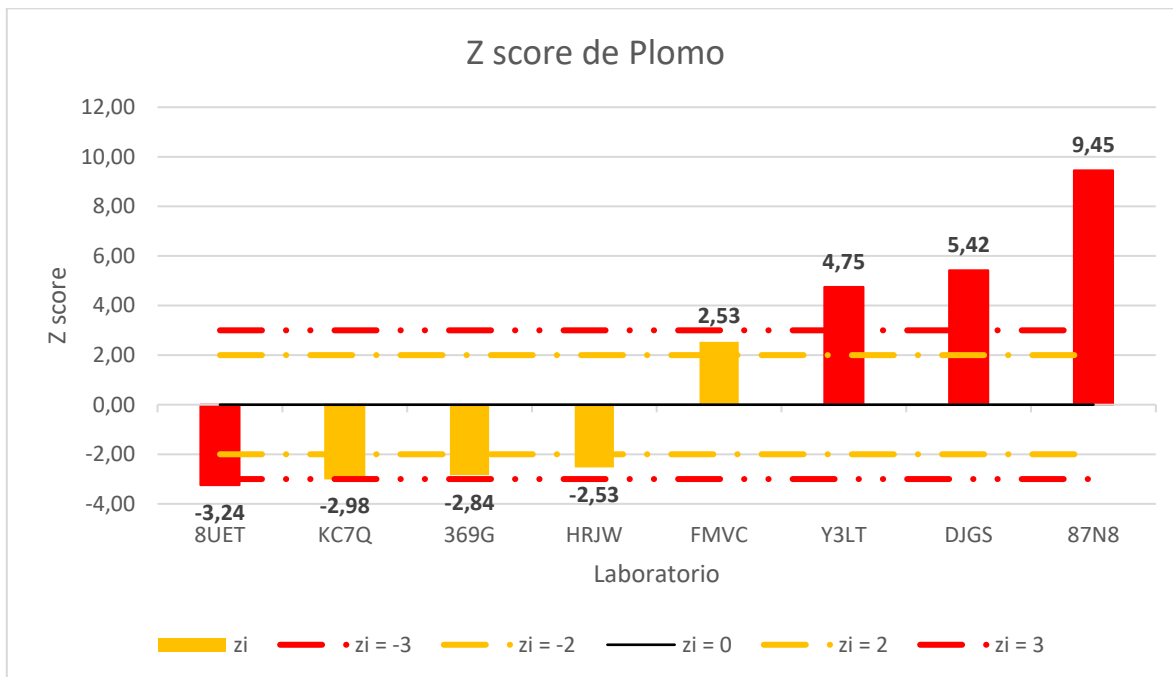
Cantidad de laboratorios	$x^*$	$s^*$
n=8	0.0035	0.0007

## Intervalos de confianza

Analito	Banda inferior Media -3*DS	Banda inferior Media -2*DS	Media Robusta	Banda superior Media + 2*DS	Banda superior Media + 3*DS
Plomo total en mg/l	0,0012	0,0020	0,0035	0.0050	0.0057



## Z-Score



Los resultados obtenidos son los siguientes:

Laboratorios Satisfactorios	<b>2KEP</b> <b>KNSN</b> <b>4M9Y</b> <b>FK66</b> <b>UW5K</b> <b>YQ3L</b> <b>3JHQ</b>
Laboratorios Cuestionables	<b>KC7Q (z=-2,98)</b> <b>369G (z=-2,84)</b> <b>HRJW (z=-2,53)</b> <b>FMVC(z=2,53)</b>
Laboratorios Insatisfactorios	<b>8UET (z=-3,24)</b> <b>Y3LT (z=4,75)</b> <b>DJGS (z=5,42)</b> <b>87N8 (z=9,45)</b> <b>FNWW</b>

**Observaciones:**

- El laboratorio **M85A** no informó el LC del método.



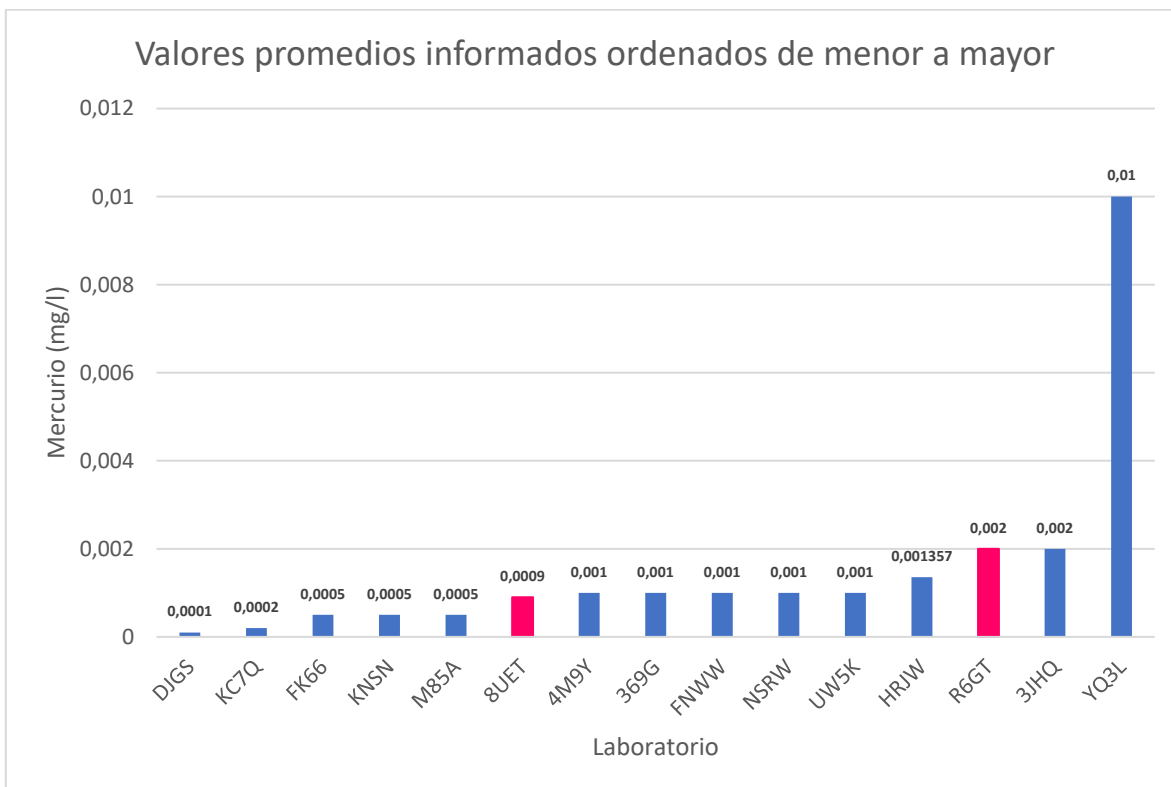
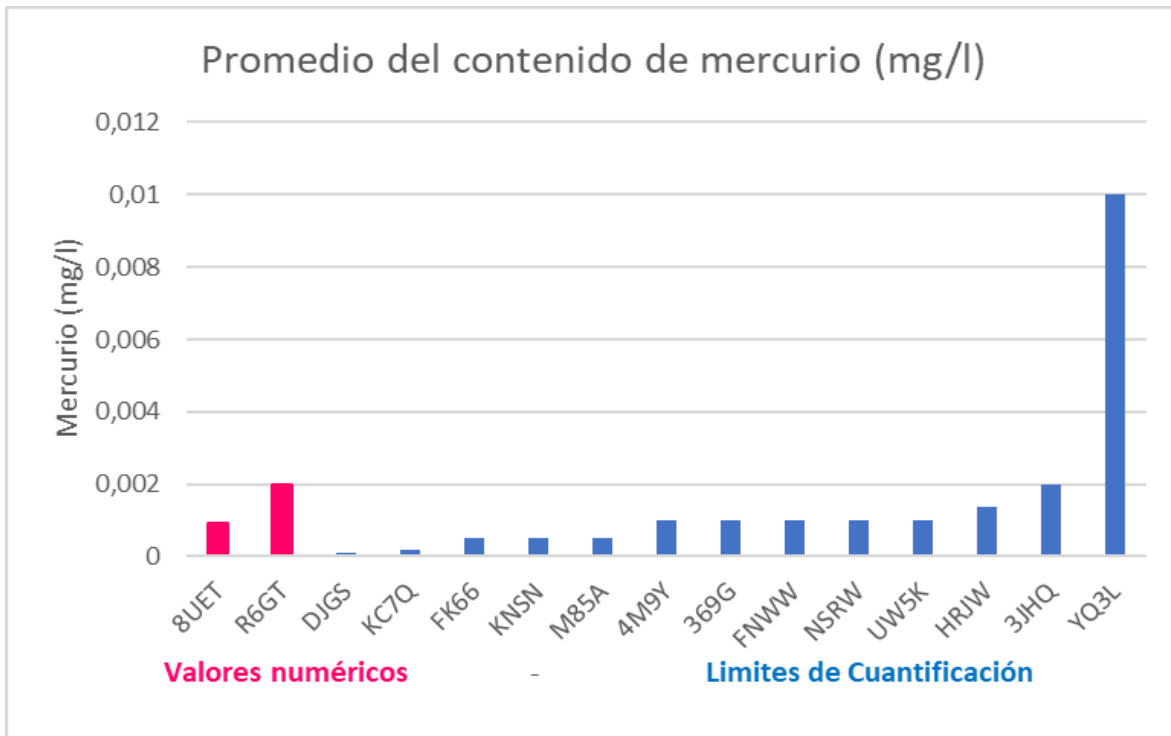
## Analito: Mercurio en mg/l

Participantes: 15 de 21 laboratorios.

Laboratorio	Mercurio (mg/l)	
	Valor 1	Valor 2
2KEP		
3JHQ	<0,002	<0,002
4M9Y	<0,001	<0,001
6GUB		
8UET	0,0009	0,0009
87N8		
369G	<0,001	<0,001
DJGS	<0,0001	<0,0001
DV8U		
FK66	<0,0005	<0,0005
FMVC		
FNWW	<0,001	<0,001
HRJW	<0,001357	
KC7Q	<0,0002	<0,0002
KNSN	<0,0005	<0,0005
M85A	menor a 0,0005	
NSRW	<0,001	<0,001
R6GT	0,002	0,002
UW5K	<0,001	<0,001
Y3LT		
YQ3L	<0,01	<0,001

### Observaciones:

- Seis laboratorios no presentaron resultados: **6GUB, 2KEP, 87N8, DV8U, FMVC y Y3LT.**
- Dos laboratorios informaron valores numéricos: **8UET y R6GT.**
- Trece laboratorios informaron “< o menor”: **3JHQ, 4M9Y, 369G, DJGS, FK66, FNWW, KC7Q, KNSN, M85A, NSRW, UW5K, YQ3L y HRJW**, de este grupo solamente 2 laboratorios informaron un solo valor: HRJW y M85A.





### Análisis de outliers:

Si bien puede observarse que el valor informado por el laboratorio YQ3L es muy alto con respecto al resto, se realizó el test de Grubbs sobre los promedios de los 15 laboratorios considerando los valores numéricos y los valores “<” como iguales, se planteó la hipótesis alternativa si los valores extremos son outliers: 0,0001 and 0.01, como se obtuvo un valor del estadístico  $G = 4.115575$  y  $U = 0.043542$  con un  $p$ -valor = 0.0673, no existe evidencia suficiente para rechazar la hipótesis nula y se concluye que los valores extremos no son outliers.

### Estimación de los valores asignados

Para la estimación de los valores asignados se utilizaron los dos valores numéricos informados por el laboratorio **8UET** 0,0009 mg/l (LC=0,0007 mg/l) y **R6GT** 0,002 mg/l (LC=0,001 mg/l). Se utilizó la media para estimar el estadístico de posición ( $x^*$ ). La norma ISO 13528 (punto D.1.4.2) recomienda la estimación de la dispersión robusta para  $p = 2$  como:

$$s^* = \frac{|x_1 - x_2|}{\sqrt{2}}$$

Cantidad de laboratorios	$x^*$	$s^*$
n=2	0.0015	0.0008

### Intervalos de confianza

Analito	Banda inferior Media -3*DS	Banda inferior Media -2*DS	Media Robusta	Banda superior Media + 2*DS	Banda superior Media + 3*DS
Mercurio total en mg/l	-0.0009	-0.0001	0.0015	0.0030	0.0038

No se evaluó el desempeño de los siguientes laboratorios:

**KNSN** porque informo “<LD” siendo su LC=0,001 mg/l.

**M85A** porque no informó el LC del método solamente el LD=0,0005 mg/l.

El LC informado por **YQ3L** (LC=0,01mg/l) está muy por encima de los LC y los valores reportados por el resto de los participantes, además de encontrarse por encima del límite legal para mercurio, igual a 0.05mg/l. Por esto último se clasificará su desempeño como insatisfactorio.



Con respecto a los laboratorios: 4M9Y,369G, FNWW, NSRW, UW5K y HRJW; la media robusta estimada supera su LC, pero como está ha sido determinada con dos valores y los valores obtenidos entran dentro del intervalo de confianza estimado; puede observarse que si el valor fuera 0,0009 mg/l el valor informado es correcto, pero si se considera el promedio de los valores numéricos deberían haber informado un valor numérico porque su LC es menor a  $x^*$ .

Los resultados obtenidos son los siguientes:

Laboratorios Satisfactorios	<b>8UET (z=-0.04)</b> <b>R6GT (z= 0,04)</b> <b>DJGS</b> <b>KC7Q</b> <b>FK66</b> <b>4M9Y</b> <b>369G</b> <b>FNWW</b> <b>NSRW</b> <b>UW5K</b> <b>HRJW</b>
Laboratorios Cuestionables	
Laboratorios Insatisfactorios	<b>YQ3L</b>



## Analito: Conductividad en $\mu\text{S}/\text{cm}$

Participantes: 20 de 21 laboratorios.

Los resultados obtenidos se presentan en la siguiente tabla:

Laboratorio	Conductividad ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	
	Valor 1	Valor 2
2KEP	1371	1373
3JHQ	1549	1550
4M9Y	1500	1500
6GUB		
8UET	1580	1596
87N8	1550	1563
369G	1573	1577
DJGS	1650	1642
DV8U	1350	1360
FK66	1568	1593
FMVC	1588	1596
FNWW	1590	1590
HRJW	1586	
KC7Q	1632	1688
KNSN	1330	1317
M85A	1562	
NSRW	1567	1564
R6GT	1,57	1,57
UW5K	1370	1367
Y3LT	1548	1554
YQ3L	1519	1519

### Observaciones:

- Un solo laboratorio no presentó resultados: **6GUB**.
- Un laboratorio parece haber informado en otras unidades: **R6GT** (será considerado como un error obvio y no se incluirá en el análisis estadístico).
- Dos laboratorios informaron 1 solo valor: **M85A y HRJW** (ese valor será considerado como el promedio en el análisis estadístico).
- Dieciséis laboratorios informaron 2 valores: KNSN, UW5K, 2KEP, 4M9Y, YQ3L, 3JHQ, Y3LT, 87N8, NSRW, FK66, 369G, 8UET, FNWW, FMVC, DJGS y KC7Q, el promedio de sus valores será considerado para el análisis estadístico.

### Análisis de outliers:

Se realizó el test de Grubbs sobre los promedios de los 19 laboratorios, se planteó la hipótesis alternativa si los valores extremos son outliers: 1323.5 y 1660, como se obtuvo un valor del estadístico  $G = 3.38414$  y  $U = 0.66499$  con un p-valor = 1, no existe evidencia



suficiente para rechazar la hipótesis nula y se concluye que los valores extremos no son outliers.

### Aplicación del algoritmo A

		Iteración						
Conductividad en $\mu\text{S/cm}$	$ *x-x $	1	2	3	28	29	30	
KC7Q	1660	98,0	1660,00	1660,00	1660,00	1660,00	1660,00	1660,00
DJGS	1646	84,0	1646,00	1646,00	1646,00	1646,00	1646,00	1646,00
4M9Y	1500	62,0	1500,00	1500,00	1500,00	1500,00	1500,00	1500,00
8UET	1588	26,0	1588,00	1588,00	1588,00	1588,00	1588,00	1588,00
FMVC	1592	30,0	1592,00	1592,00	1592,00	1592,00	1592,00	1592,00
FNWW	1590	28,0	1590,00	1590,00	1590,00	1590,00	1590,00	1590,00
HRJW	1586	24,0	1586,00	1586,00	1586,00	1586,00	1586,00	1586,00
FK66	1580,5	18,5	1580,50	1580,50	1580,50	1580,50	1580,50	1580,50
369G	1575	13,0	1575,00	1575,00	1575,00	1575,00	1575,00	1575,00
NSRW	1565,5	3,5	1565,50	1565,50	1565,50	1565,50	1565,50	1565,50
M85A	1562	0,0	1562,00	1562,00	1562,00	1562,00	1562,00	1562,00
87N8	1556,5	5,5	1556,50	1556,50	1556,50	1556,50	1556,50	1556,50
Y3LT	1551	11,0	1551,00	1551,00	1551,00	1551,00	1551,00	1551,00
3JHQ	1549,5	12,5	1549,50	1549,50	1549,50	1549,50	1549,50	1549,50
YQ3L	1519	43,0	1519,00	1519,00	1519,00	1519,00	1519,00	1519,00
2KEP	1372	190,0	1500,00	1477,50	1461,49	1394,36	1394,20	1394,06
UW5K	1368,5	193,5	1500,00	1477,50	1461,49	1394,36	1394,20	1394,06
DV8U	1351	211,0	1500,00	1477,50	1461,49	1394,36	1394,20	1394,06
KNSN	1323,5	238,5	1500,00	1477,50	1461,49	1394,36	1394,20	1394,06
R6GT	>1,57							
<b><math>x^*</math></b>	1562,000	28,0000	1559,00	1554,26	1550,89	1536,76	<b>1536,73</b>	<b>1536,70</b>
<b><math>s^*</math></b>	41,5240		54,34	61,85	67,72	95,04	<b>95,11</b>	<b>95,16</b>
<b>d</b>	62,2860		81,50	92,77	101,58	142,56	142,66	142,75
<b><math>x - d</math></b>	1499,7140		1477,50	1461,49	1449,32	1394,20	1394,06	1393,95
<b><math>x + d</math></b>	1624,2860		1640,50	1647,04	1652,47	1679,32	1679,39	1679,45
<b>Cantidad de laboratorios</b>	19							

En la tabla anterior los cálculos son mostrados con 5 cifras significativas para  $x^*$  y 4 cifras significativas para  $s^*$ ; la convergencia se consideró cuando la desviación estándar robusta coincidía en su tercera cifra significativa al pasar de una iteración a la siguiente y para la media se consideraron 5 cifras significativas al pasar de una iteración a la siguiente.

### Estimación de los valores asignados

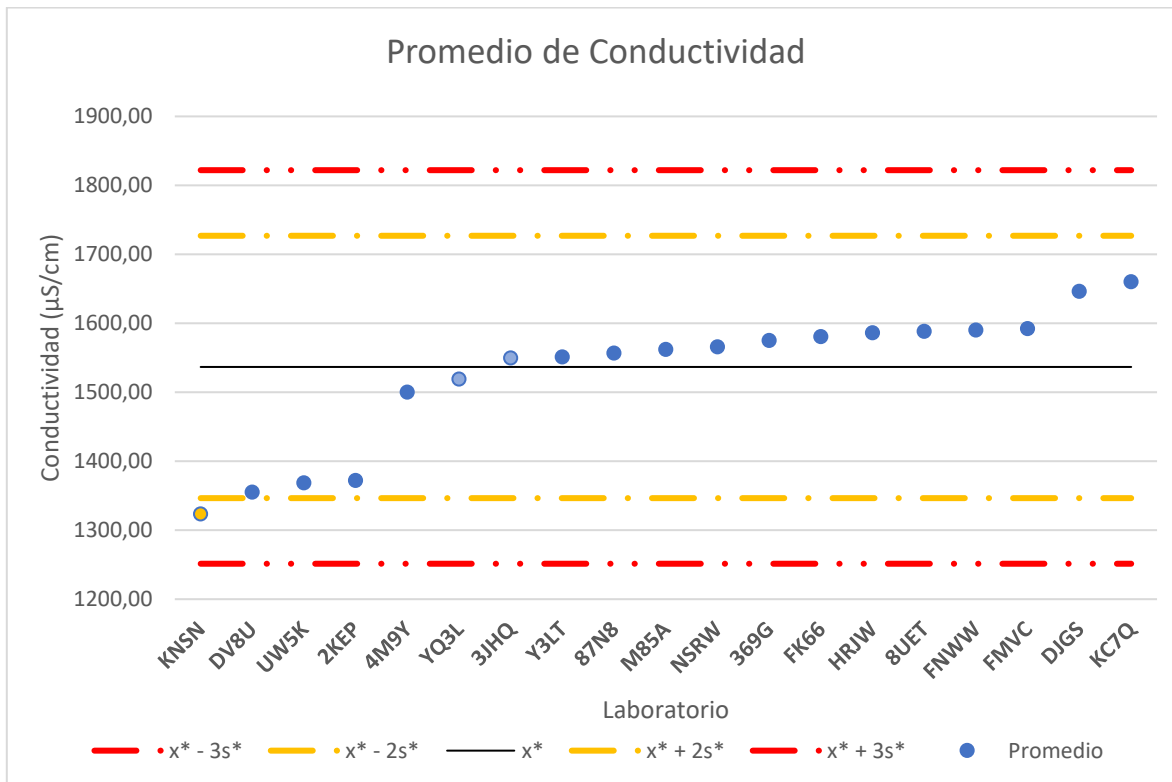
Cantidad de laboratorios	$x^*$	$s^*$
n=19	1536	95



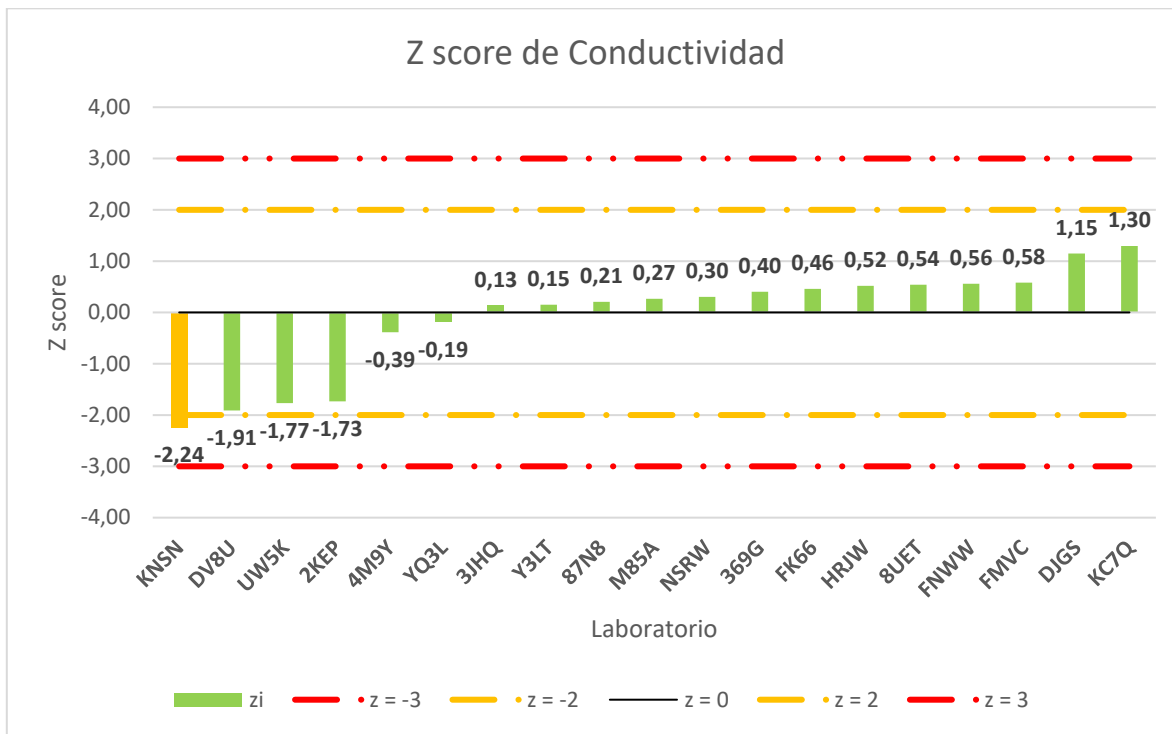


## Intervalos de confianza

Analito	Banda inferior Media -3*DS	Banda inferior Media -2*DS	Media Robusta	Banda superior Media + 2*DS	Banda superior Media + 3*DS
Conductividad en $\mu\text{S}/\text{cm}$	1251	1347	1537	1727	1822



## Z-Score



Los resultados obtenidos son los siguientes:

Laboratorios Satisfactorios	<b>KC7Q</b> <b>DJGS</b> <b>FMVC</b> <b>FNWW</b> <b>8UET</b> <b>HRJW</b> <b>FK66</b> <b>369G</b> <b>NSRW</b> <b>M85A</b> <b>87N8</b> <b>Y3LT</b> <b>3JHQ</b> <b>YQ3L</b> <b>4M9Y</b> <b>2KEP</b> <b>UW5K</b> <b>DV8U</b>
Laboratorios Cuestionables	<b>KNSN ( = -2.24)</b>
Laboratorios Insatisfactorios	<b>Ninguno</b>

Al laboratorio M85A se le sugiere informar el LC del método utilizado.



## Analito: Hidrocarburos en mg/l

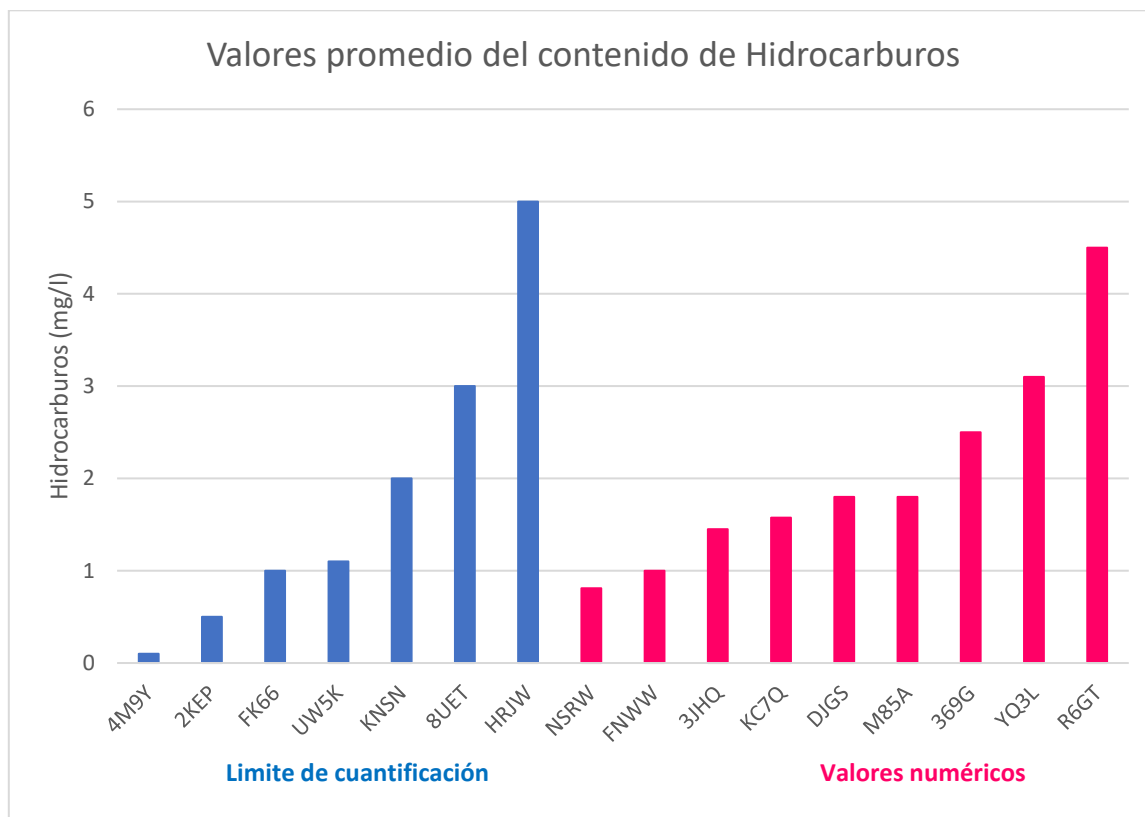
Participantes: 16 de 21 laboratorios.

Los resultados informados son los siguientes:

Laboratorio	Hidrocarburos (mg/l)	
	Valor 1	Valor 2
2KEP	<0,5	<0,5
3JHQ	1,4	1,5
4M9Y	<0,1	<0,1
6GUB		
8UET	<3	<3
87N8		
369G	2,6	2,4
DJGS	1,9	1,7
DV8U		
FK66	<1	<1
FMVC		
FNWW	1	1
HRJW	<5,0	<5,0
KC7Q	1,87	1,28
KNSN	<1	<1
M85A	1,8	
NSRW	0,79	0,83
R6GT	3	6
UW5K	<1,0	<1,0
Y3LT		
YQ3L	3	3,2

### Observaciones:

- Cinco 5 laboratorios no presentaron resultados: **6GUB, 87N8, DV8U, FMVC y Y3LT**;
- Siete laboratorios informaron "<": **HRJW, 8UET, UW5K, FK66, KNSN, 2KEP y 4M9Y** (para el análisis estadístico se considerará su valor como "=")
- Nueve laboratorios informaron 2 valores numéricos: **R6GT, YQ3L, 369G, M85A, DJGS, KC7Q, 3JHQ, FNWW y NSRW**.



En el grafico anterior puede observarse que los laboratorios 4M9Y y 2KEP informaron en el LC y valores relativamente bajos con respecto a los valores informados numéricamente. El LC del laboratorio HRJW es el valor más alto informado considerando el valor “=LC”. SE realizó un test de Grubbs para detectar valores extremos outliers.

### Análisis de outliers:

Se realizó el test de Grubbs sobre los promedios de los 9 laboratorios que informaron valores numéricos y los 7 que informaron “<” considerando el valor “=”, se planteó la hipótesis alternativa si los valores extremos son outliers: 0.1 y 5, como se obtuvo un valor del estadístico  $G = 3.56595$  y  $U = 0.54729$  con un  $p\text{-valor} = 0.7563$ , no existe evidencia suficiente para rechazar la hipótesis nula y se concluye que los valores extremos no son outliers.

### Aplicación del algoritmo A

Se aplicó el algoritmo A sobre sobre los promedios de los 9 laboratorios que informaron valores numéricos y los 5 que informaron “<” considerando el valor “=”.



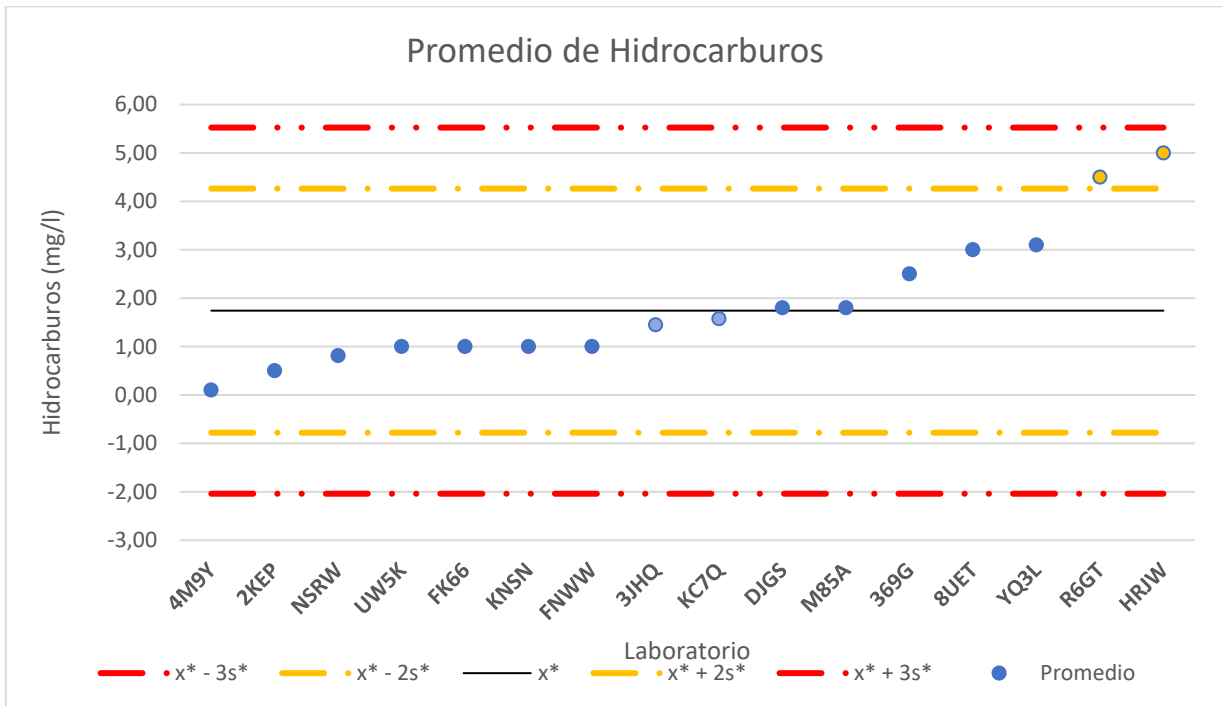
Hidrocarburos mg/l		$ *x-d $	1	2	3	8	9	10
8UET	3	1,4875	2,8639	3,0000	3,0000	3,0000	3,0000	3,0000
UW5K	1	0,5125	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
KNSN	1	0,5125	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
2KEP	0,5	1,0125	0,5000	0,5000	0,5000	0,5000	0,5000	0,5000
HRJW	5	3,4875	2,8639	3,1894	3,4216	3,6340	3,6376	3,6394
FK66	1	0,5125	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
4M9Y	0,1	1,4125	0,1611	0,1000	0,1000	0,1000	0,1000	0,1000
R6GT	4,5	2,9875	2,8639	3,1894	3,4216	3,6340	3,6376	3,6394
YQ3L	3,1	1,5875	2,8639	3,1000	3,1000	3,1000	3,1000	3,1000
369G	2,5	0,9875	2,5000	2,5000	2,5000	2,5000	2,5000	2,5000
M85A	1,8	0,2875	1,8000	1,8000	1,8000	1,8000	1,8000	1,8000
DJGS	1,8	0,2875	1,8000	1,8000	1,8000	1,8000	1,8000	1,8000
KC7Q	1,58	0,0625	1,5750	1,5750	1,5750	1,5750	1,5750	1,5750
3JHQ	1,45	0,0625	1,4500	1,4500	1,4500	1,4500	1,4500	1,4500
FNWW	1	0,5125	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
NSRW	0,81	0,7025	0,8100	0,8100	0,8100	0,8100	0,8100	0,8100
<b><math>\bar{x}^*</math></b>	1,513	0,6075	1,6282	1,6884	1,7174	1,7439	<b>1,7444</b>	<b>1,7446</b>
<b><math>s^*</math></b>	0,9009		1,0407	1,1555	1,2095	1,2624	<b>1,2634</b>	<b>1,2638</b>
<b>d</b>	1,3514		1,5611	1,7333	1,8142	1,8936	1,8950	1,8957
<b><math>x - d</math></b>	0,1611		0,0671	-0,0449	-0,0968	-0,1497	-0,1506	-0,1511
<b><math>x + d</math></b>	2,8639		3,1894	3,4216	3,5316	3,6376	3,6394	3,6403
<b>Cantidad de laboratorios</b>	16							

### Estimación de los valores asignados

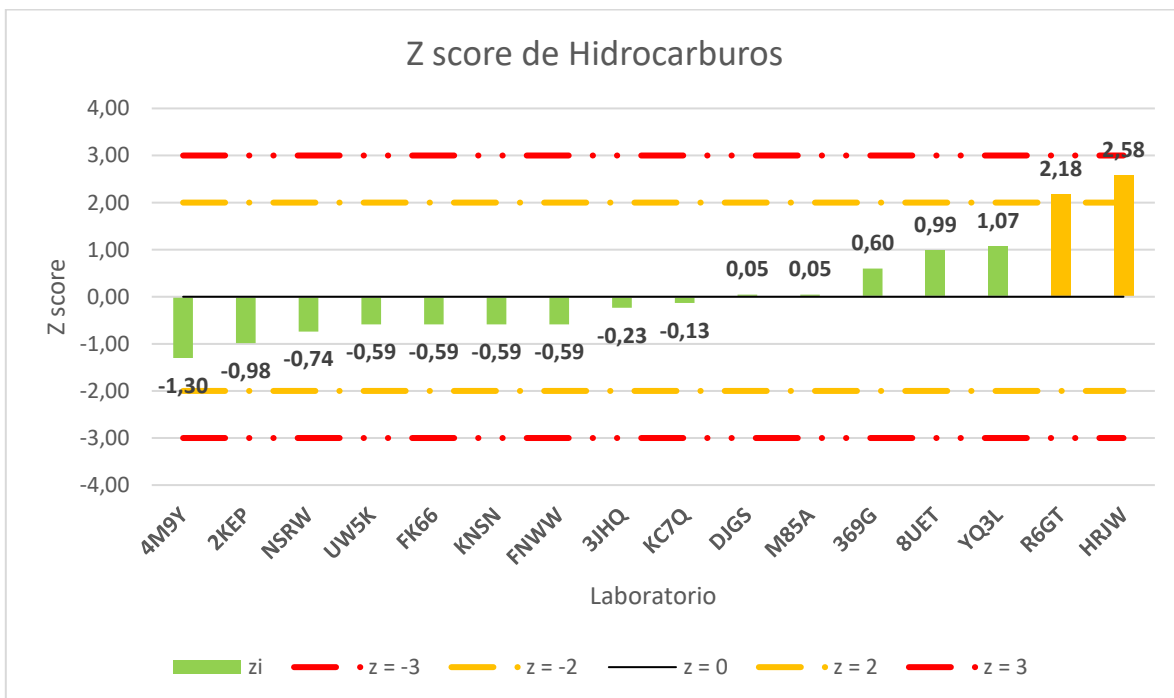
Cantidad de laboratorios	$\bar{x}^*$	$s^*$
n=16	1,7	1,3

### Intervalos de confianza

Analito	Banda inferior Media -3*DS	Banda inferior Media -2*DS	Media Robusta	Banda superior Media + 2*DS	Banda superior Media + 3*DS
Hidrocarburos mg/l	-2, 0	-0,8	1.74	4.3	5.5



### Z-Score





Los resultados obtenidos son los siguientes:

Laboratorios Satisfactorios	NSRW FNWW 3JHQ KC7Q DJGS M85A 369G YQ3L HRJW 8UET KNSN UW5K FK66 4M9Y
Laboratorios Cuestionables	R6GT (z=2,18)
Laboratorios Insatisfactorios	Ninguno



## Analito: Cianuro total en mg/l

Participantes: 16 de 21 laboratorios.

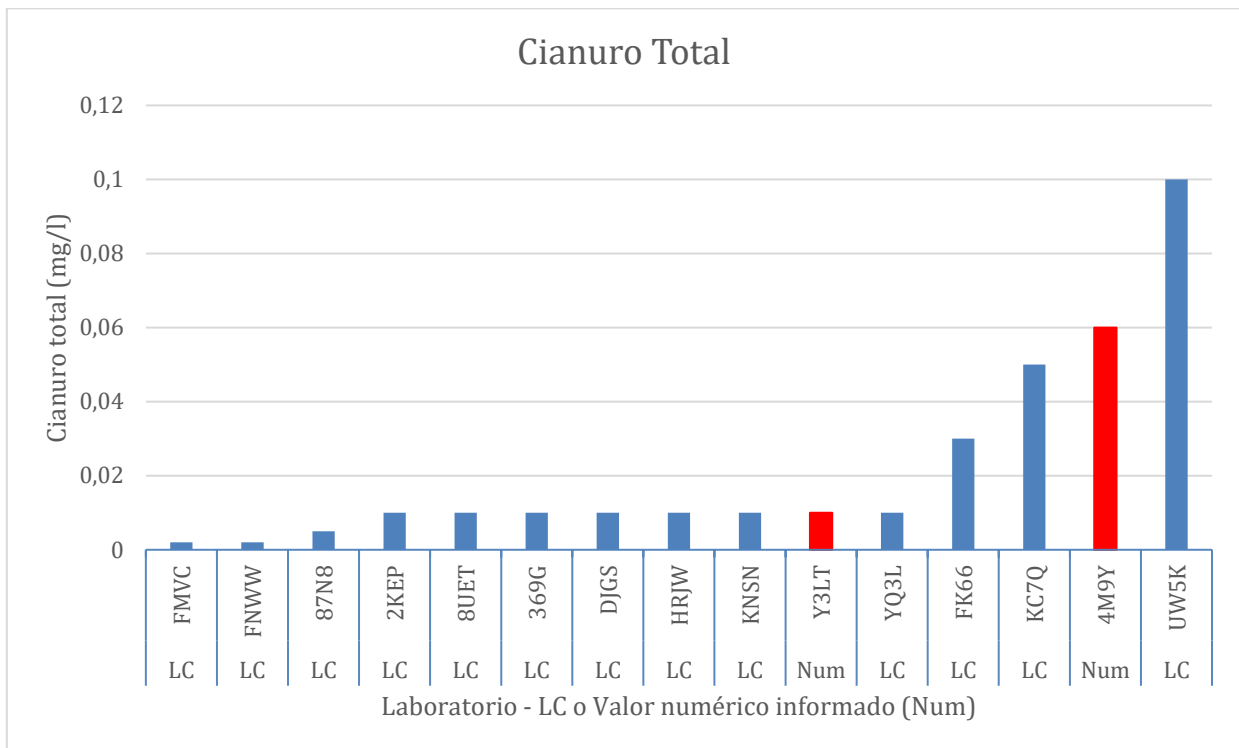
Los resultados informados se presentan en la siguiente tabla:

Laboratorio	Cianuro (mg/l)	
	Valor 1	Valor 2
2KEP	<0,01	<0,01
3JHQ		
4M9Y	0,06	0,06
6GUB		
8UET	<0,01	<0,01
87N8	<0,005	<0,005
369G	<0,01	<0,01
DJGS	<0,010	<0,010
DV8U		
FK66	<0,03	<0,03
FMVC	<0,002	<0,002
FNWW	<0,002	<0,002
HRJW	<0,01	<0,01
KC7Q	nd	nd
KNSN	<0,01	<0,01
M85A	menor a 0,02	
NSRW	—	—
R6GT		
UW5K	<0,1	<0,1
Y3LT	0,01	0,01
YQ3L	<0,01	<0,01

### Observaciones:

- El laboratorio **KC7Q** informó nd cuando debería haber informado el menor al LC del método, LC= 0,05 mg/l.
- El laboratorio **NSRW** informó “-” .
- Cuatro laboratorios no informaron resultados: **3JHQ, 6GUB, DV8U y R6GT**.
- Dos laboratorios informaron dos resultados numéricos: **4M9Y y Y3LT**;
- Doce laboratorios informaron valores “<”: **UW5K, FK66, DJGS, 2KEP, 8UET, 369G, HRJW, KNSN, YQ3L, 87N8, FMVC y FNWW**.
- El laboratorio **M85A** informó un solo valor “menor a 0.02”.





#### Estimación de los valores asignados:

Los únicos laboratorios que informaron valores numéricos son: **Y3LT** y **4M9Y**. El laboratorio **Y3LT** informó 0,01 mg/l pero no informó LC por lo que este valor no puede utilizarse para el análisis estadístico. El laboratorio **4M9Y** informó 0,06 mg/l (con un LC=0,05 mg/l).

No se evaluará el desempeño a ninguno de los laboratorios.

Observación: a los laboratorios: M85A, KC7Q y NSRW se les sugiere informar el límite de cuantificación del método para poder ser incluidos en el análisis estadístico



### III. Analitos a investigar en el laboratorio en la muestra adicionada con metales pesados en rango de efluentes

#### Analito: Arsénico en mg/l (en rango de efluentes)

Participantes: 15 de 21 laboratorios.

Los resultados informados se muestran en la siguiente tabla:

Laboratorio	Arsenico rango de efluentes (mg/l)	
	Valor 1	Valor 2
2KEP		
3JHQ	0,6	0,59
4M9Y	0,47	0,48
6GUB		
8UET	0,546	0,552
87N8	0,585	0,571
369G	0,493	0,497
DJGS	0,51	0,52
DV8U		
FK66	0,626	0,683
FMVC		
FNWW	0,6	0,59
HRJW		
KC7Q		
KNSN	0,5725	0,5821
M85A	0,51	
NSRW	0,36	0,37
R6GT	0,05	0,05
UW5K	0,51	0,52
Y3LT	0,53	0,53
YQ3L	0,52	0,52

#### Observaciones:

- Seis laboratorios no informaron resultados: **2KEP**, **6GUB**, **DV8U**, **FMVC**, **HRJW** y **KC7Q**;
- Un solo laboratorio informó un único valor: **M85A**, este será considerado como el valor promedio para el análisis estadístico.
- Catorce laboratorios informaron 2 valores numéricos: **FK66**, **3JHQ**, **FNWW**, **87N8**, **KNSN**, **8UET**, **Y3LT**, **YQ3L**, **DJGS**, **UW5K**, **369G**, **4M9Y**, **NSRW** y **R6GT**.

#### Análisis de outliers:



Se realizó el test de Grubbs sobre los promedios de los 15 laboratorios, se planteó la hipótesis alternativa si los valores extremos: 0.05 y 0,6545 son outliers, como se obtuvo un valor del estadístico  $G = 4.27776$  y  $U = 0.16237$  con un  $p$ -valor= 0.02778, existe evidencia suficiente para rechazar la hipótesis nula y se concluye que los valores extremos son outliers.

Se realizó un test de Grobbs para los 2 valores extremos superiores e inferiores:

- los valores 0.595 y 0.6545 no son valores outliers ( $U=0.86845$  con un  $p$ -valor=1)
- los valores 0.05 , 0.365 son outliers (  $U = 0.10863$  con un  $p$ -valor <  $2.2e-16$ ).

Se eliminaron los valores outliers inferiores y se realizó un nuevos test de Grubbs, se planteó la hipótesis alternativa si los valores extremos: 0.475 y 0.6545 son outliers, como se obtuvo un valor del estadístico  $G = 3.56807$  y  $U = 0.44455$  con un  $p$ -valor = 0.3708 ,no existe evidencia suficiente para rechazar la hipótesis nula y se concluye que los valores extremos [no son outliers.

Los valores outliers inferiores representan el 13,33% de los datos, se aplicará el algoritmo A que es resistente a la presencia de valores outliers, y estos valores serán incluidos en el análisis estadístico.

### Aplicación del algoritmo A

Se aplicó el algoritmo A sobre los 15 valores promedio:

Arsénico en mg/l (en rango de efluentes)	*x-x	Iteración					
		1	2	3	7	8	
3JHQ	0,595	0,0750	0,5950	0,5950	0,5950	0,5950	0,5950
4M9Y	0,475	0,0450	0,4750	0,4750	0,4750	0,4750	0,4750
8UET	0,549	0,0290	0,5490	0,5490	0,5490	0,5490	0,5490
87N8	0,578	0,0580	0,5780	0,5780	0,5780	0,5780	0,5780
369G	0,495	0,0250	0,4950	0,4950	0,4950	0,4950	0,4950
DJGS	0,515	0,0050	0,5150	0,5150	0,5150	0,5150	0,5150
FK66	0,6545	0,1345	0,6201	0,6301	0,6312	0,6304	0,6304
FNWW	0,595	0,0750	0,5950	0,5950	0,5950	0,5950	0,5950
KNSN	0,5773	0,0573	0,5773	0,5773	0,5773	0,5773	0,5773
M85A	0,51	0,0100	0,5100	0,5100	0,5100	0,5100	0,5100
NSRW	0,365	0,1550	0,4199	0,4251	0,4268	0,4284	0,4285
R6GT	0,05	0,4700	0,4199	0,4251	0,4268	0,4284	0,4285
UW5K	0,515	0,0050	0,5150	0,5150	0,5150	0,5150	0,5150
Y3LT	0,53	0,0100	0,5300	0,5300	0,5300	0,5300	0,5300
YQ3L	0,52	0,0000	0,5200	0,5200	0,5200	0,5200	0,5200
<b>x*</b>	0,520	0,0450	0,5276	0,5290	0,5293	<b>0,5294</b>	<b>0,5294</b>
<b>S*</b>	0,0667		0,06833	0,06815	0,06784	<b>0,06728</b>	<b>0,06724</b>
<b>d</b>	0,1001		0,1025	0,1022	0,1018	0,1009	0,1009
<b>x - d</b>	0,4199		0,4251	0,4268	0,4275	0,4285	0,4286
<b>x + d</b>	0,6201		0,6301	0,6312	0,6310	0,6304	0,6303
<b>Cantidad de laboratorios</b>	15						

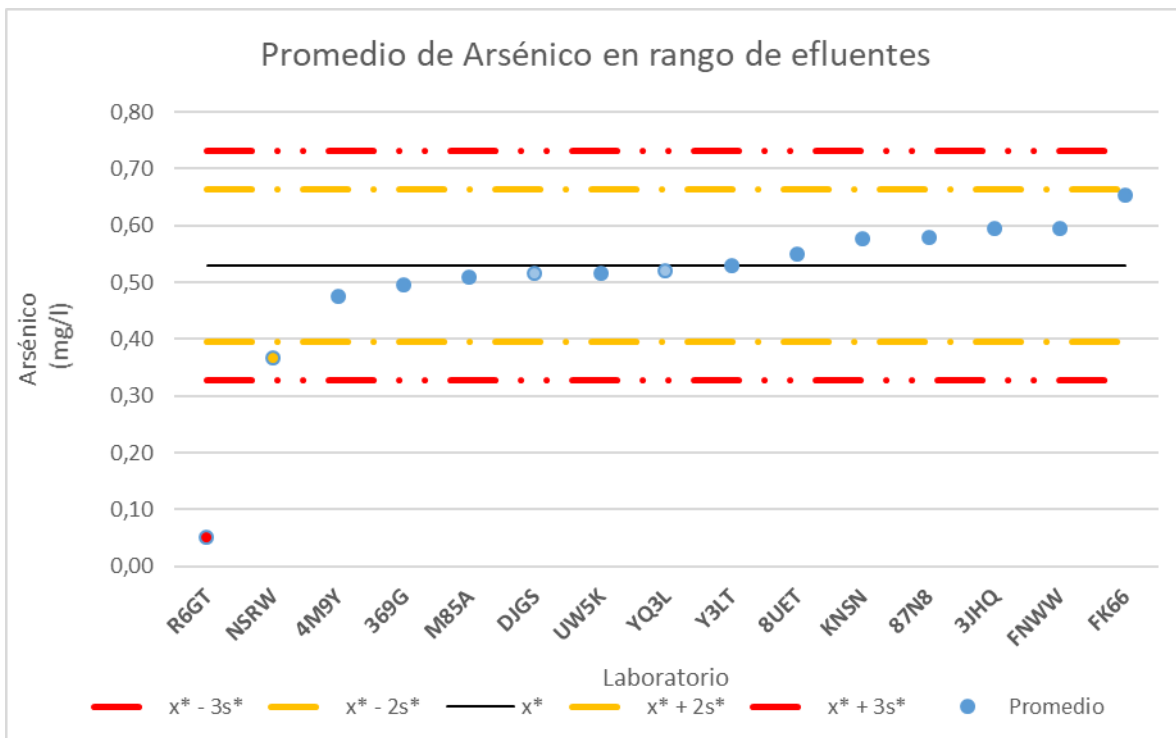


### Estimación de los valores asignados:

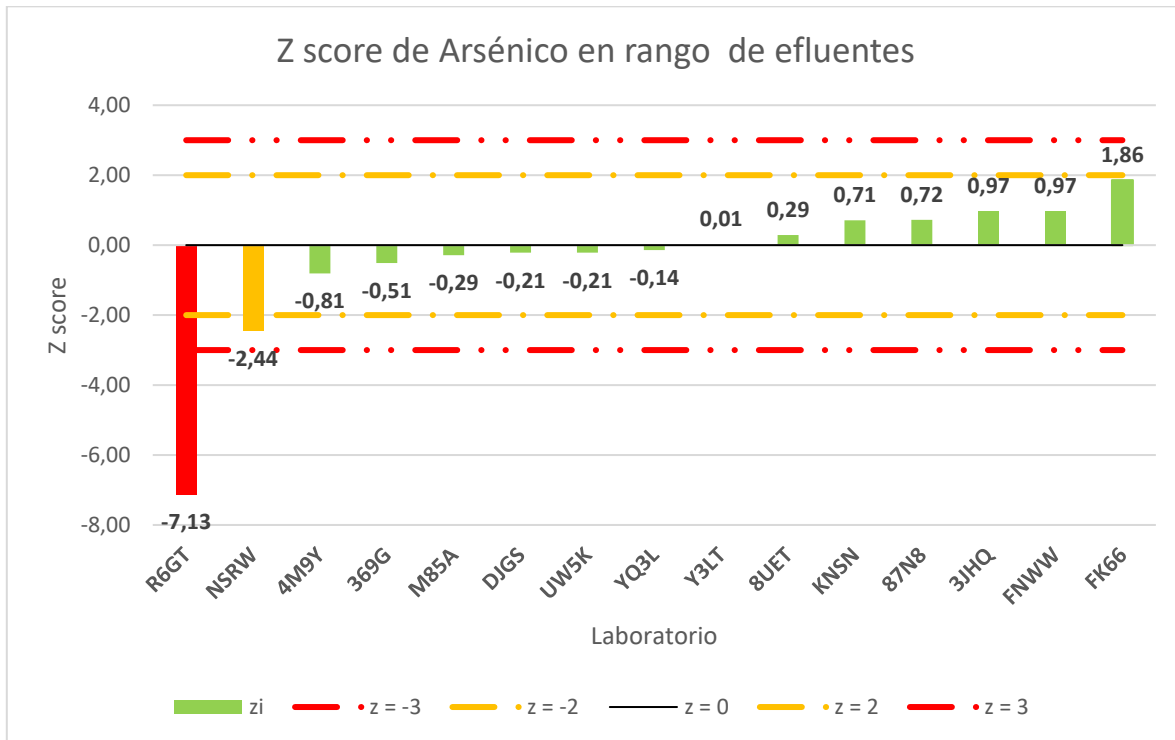
	$x^*$	$s^*$
n=15	0,53	0.07

### Intervalos de confianza

Analito	Banda inferior Media -3*DS	Banda inferior Media -2*DS	Media Robusta	Banda superior Media + 2*DS	Banda superior Media + 3*DS
Arsénico en mg/l (en rango de efluentes)	0,33	0,39	0,53	0,66	0,73



### Z-Score



<b>Laboratorios Satisfactorios</b>	<b>4M9Y</b> <b>369G</b> <b>M85A</b> <b>DJGS</b> <b>UW5K</b> <b>YQ3L</b> <b>Y3LT</b> <b>8UET</b> <b>KNSN</b> <b>87N8</b> <b>3JHQ</b> <b>FNWW</b> <b>FK66</b>
<b>Laboratorios Cuestionables</b>	<b>NSRW (z=-2.44)</b>
<b>Laboratorios Insatisfactorios</b>	<b>R6GT (z=-7.13)</b>



## Analito: Cromo total en mg/l (en rango de efluentes)

Participantes: 16 de 21 laboratorios.

En la siguiente tabla se presentan los valores informados:

Laboratorio	Cromo total rango de efluentes (mg/l)	
	Valor 1	Valor 2
2KEP	0,466	0,536
3JHQ	0,55	0,57
4M9Y	0,43	0,46
6GUB	0,508	0,517
8UET	0,5120	0,5170
87N8	0,532	0,502
369G	0,4940	0,4940
DJGS	0,54	0,53
DV8U		
FK66	0,41	0,39
FMVC		
FNWW	0,59	0,64
HRJW		
KC7Q		
KNSN	0,504	0,501
M85A	0,55	
NSRW	0,49	0,51
R6GT		
UW5K	0,50	0,50
Y3LT	0,49	0,49
YQ3L	0,54	0,54

### Observaciones:

- Cinco laboratorios no informaron resultados: R6GT, DV8U, FMVC, HRJW y KC7Q.
- Un solo laboratorio informó un único valor: M85A, este será incluido como promedio en el análisis estadístico.
- Quince laboratorios informaron 2 valores numéricos: FK66, 4M9Y, Y3LT, 369G, NSRW, UW5K, 2KEP, KNSN, 6GUB, 8UET, 87N8, DJGS, YQ3L, 3JHQ y FNWW.

### Análisis de outliers:

Se realizó el test de Grubbs sobre los promedios de los 16 laboratorios, se planteó la hipótesis alternativa si los valores extremos: 0.4 y 0.615 son outliers, como se obtuvo un valor del estadístico  $G = 4.51413$  y  $U = 0.31992$  con un  $p$ -valor = 0.01039, existe evidencia



suficiente para rechazar la hipótesis nula y se concluye que los valores extremos son outliers.

Se realizó un test de Grobbs para los 2 valores extremos superiores e inferiores:

- los valores 0.56 y 0.615 no son valores outliers (U=0.56275 con un p-valor= 0.3104)
- los valores 0.4 y 0.445 no son outliers (U = 0.44375 con un p-valor = 0.08547).

### Aplicación del algoritmo A

El algoritmo se aplicó sobre los 16 valores promedio

Cromo total en mg/l (en rango de efluentes)	*x-x	Iteración					
		1	2	3	9	10	
2KEP	0,501	0,0065	0,5010	0,5010	0,5010	0,5010	0,5010
FNWW	0,6145	0,1070	0,5420	0,5513	0,5576	0,5659	0,5661
6GUB	0,5125	0,0050	0,5125	0,5125	0,5125	0,5125	0,5125
3JHQ	0,56	0,0525	0,5420	0,5513	0,5576	0,5600	0,5600
M85A	0,55	0,0425	0,5420	0,5500	0,5500	0,5500	0,5500
YQ3L	0,54	0,0325	0,5400	0,5400	0,5400	0,5400	0,5400
DJGS	0,5345	0,0270	0,5345	0,5345	0,5345	0,5345	0,5345
87N8	0,517	0,0095	0,5170	0,5170	0,5170	0,5170	0,5170
8UET	0,5145	0,0070	0,5145	0,5145	0,5145	0,5145	0,5145
KNSN	0,5025	0,0050	0,5025	0,5025	0,5025	0,5025	0,5025
NSRW	0,5	0,0075	0,5000	0,5000	0,5000	0,5000	0,5000
UW5K	0,5	0,0075	0,5000	0,5000	0,5000	0,5000	0,5000
369G	0,494	0,0135	0,4940	0,4940	0,4940	0,4940	0,4940
Y3LT	0,49	0,0175	0,4900	0,4900	0,4900	0,4900	0,4900
4M9Y	0,447	0,0605	0,4730	0,4710	0,4675	0,4591	0,4590
FK66	0,4	0,1075	0,4730	0,4710	0,4675	0,4591	0,4590
<b>X*</b>	0,508	0,0155	0,5111	0,5125	0,5129	<b>0,5125</b>	<b>0,5125</b>
<b>S*</b>	0,0230		0,02676	0,03003	0,03231	<b>0,03570</b>	<b>0,03577</b>
<b>d</b>	0,0345		0,0401	0,0450	0,0485	0,0536	0,0537
<b>x - d</b>	0,4730		0,4710	0,4675	0,4644	0,4590	0,4588
<b>x + d</b>	0,5420		0,5513	0,5576	0,5613	0,5661	0,5662
<b>Cantidad de laboratorios</b>	16						

### Estimación de los valores asignados:

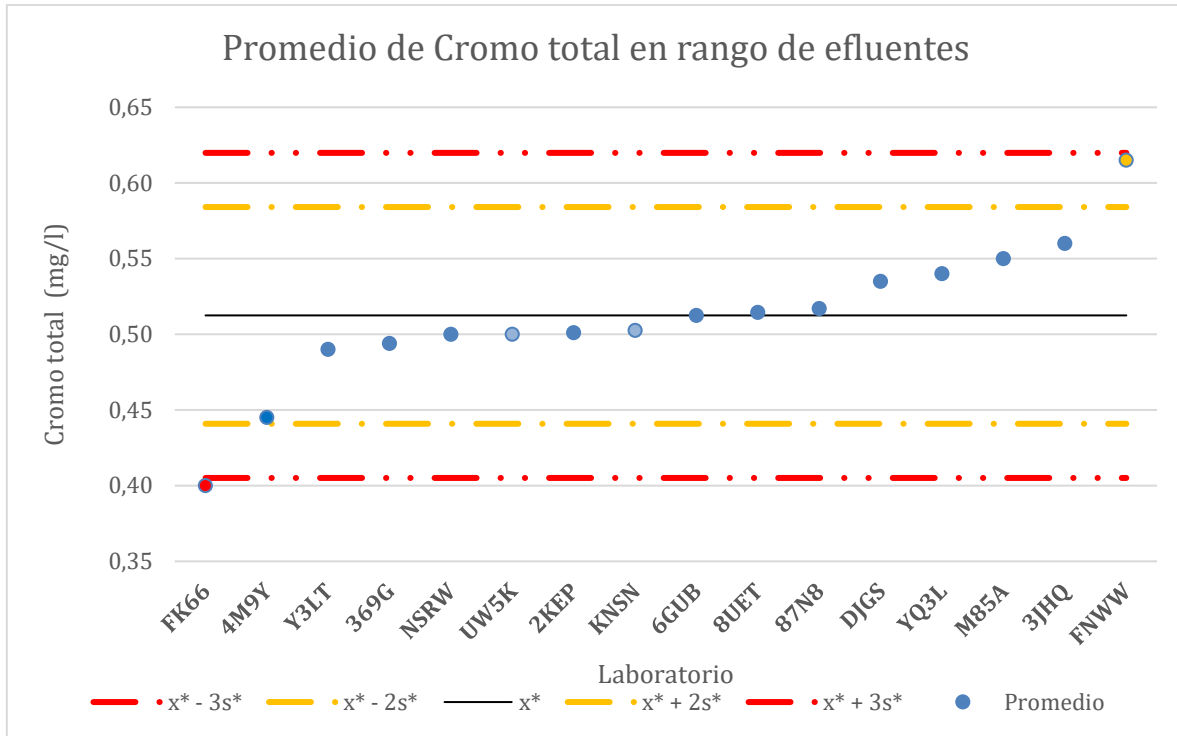
	x*	s*
n=16	0.51	0.04

### Intervalos de confianza

Analito	Banda inferior Media -3*DS	Banda inferior Media -2*DS	Media Robusta	Banda superior Media + 2*DS	Banda superior Media + 3*DS
---------	-------------------------------	-------------------------------	---------------	--------------------------------	--------------------------------

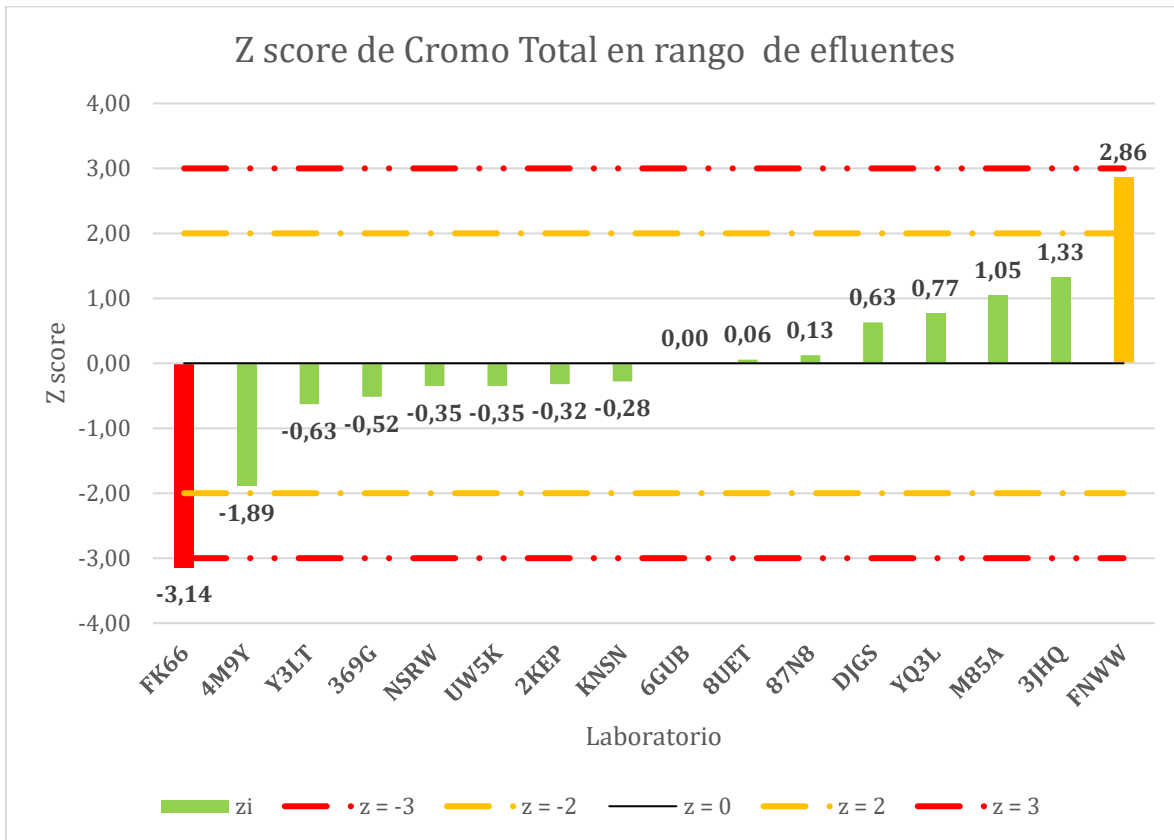


<b>Cromo total en mg/l (en rango de efluentes)</b>	<b>0.41</b>	<b>0.44</b>	<b>0.51</b>	<b>0.58</b>	<b>0.62</b>
--	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------



**Z score:**





<b>Laboratorios Satisfactorios</b>	<b>4M9Y</b> <b>Y3LT</b> <b>369G</b> <b>NSRW</b> <b>UW5K</b> <b>2KEP</b> <b>KNSN</b> <b>6GUB</b> <b>8UET</b> <b>87N8</b> <b>DJGS</b> <b>YQ3L</b> <b>M85A</b> <b>3JHQ</b>
<b>Laboratorios Cuestionables</b>	<b>FNWW (z = 2.86)</b>
<b>Laboratorios Insatisfactorios</b>	<b>FK66 (z = -3.14)</b>



## Analito: Cadmio en mg/l (en rango de efluentes)

Participantes: 16 de 21 laboratorios.

Los valores informados por los laboratorios se muestran en la siguiente tabla:

Laboratorio	Cadmio rango de efluentes (mg/l)	
	Valor 1	Valor 2
2KEP	0,329	0,37
3JHQ	0,51	0,52
4M9Y	0,48	0,46
6GUB	0,519	0,52
8UET	0,449	0,456
87N8	0,482	0,477
369G	0,533	0,523
DJGS	0,55	0,55
DV8U		
FK66	0,53	0,51
FMVC		
FNWW	0,26	0,25
HRJW		
KC7Q		
KNSN	0,507	0,509
M85A	0,52	
NSRW	0,51	0,52
R6GT		
UW5K	0,46	0,47
Y3LT	0,46	0,46
YQ3L	0,5	0,5

### Observaciones:

- Cinco laboratorios no informaron resultados: R6GT, DV8U, FMVC, HRJW y KC7Q;
- Un laboratorio informó un único valor: M85A, este será considerado como el promedio para el análisis estadístico.
- Quince laboratorios informaron 2 valores numéricos: FNWW, 2KEP, 8UET, Y3LT, UW5K, 4M9Y, 87N8, YQ3L, KNSN, 3JHQ, NSRW, 6GUB, FK66, 369G y DJGS; se tomará el promedio de ambos valores para el análisis estadístico.

### Análisis de outliers:



Se realizó el test de Grubbs sobre los promedios de los valores informados por los 15 laboratorios, se planteó la hipótesis alternativa si los valores extremos son outliers: 0.255 y 0.55, como se obtuvo un valor del estadístico  $G = 3.93271$  y  $U = 0.34039$  con un  $p\text{-value} = 0.208$ , no existe evidencia suficiente para rechazar la hipótesis nula y se concluye que los valores extremos no son outliers.

### Aplicación del algoritmo A:

Sobre los promedios de los valores informados por los 15 laboratorios se aplicó el algoritmo A.

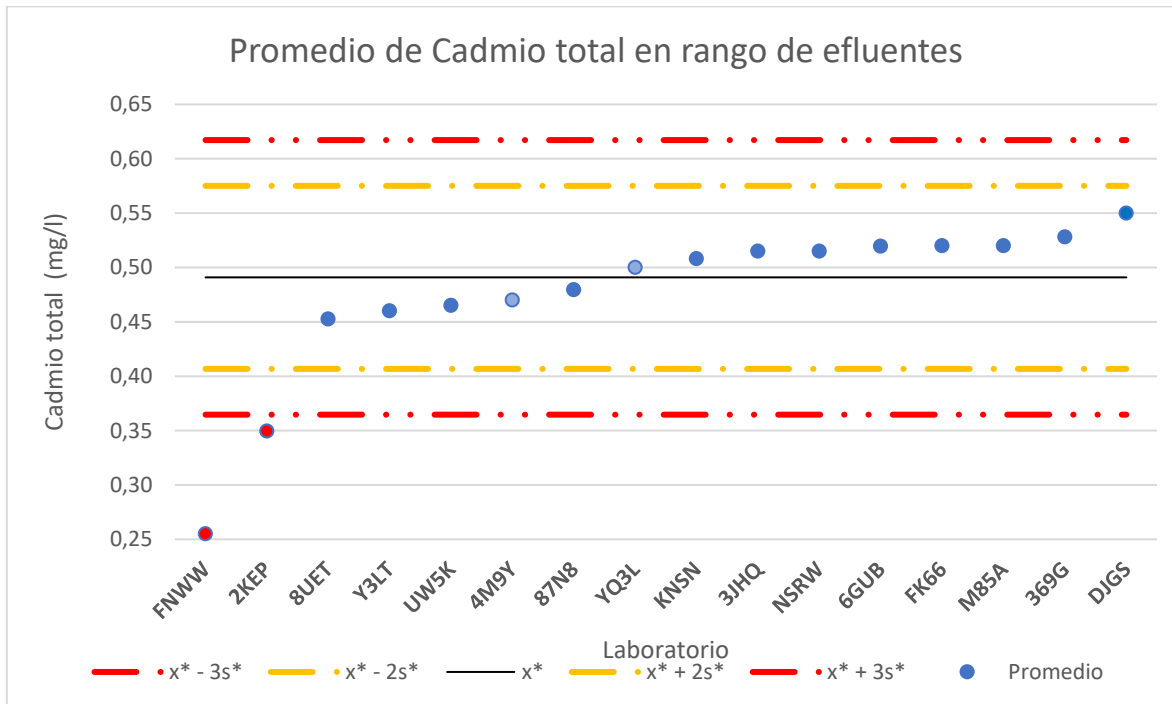
Cadmio en mg/l (en rango de efluentes)		$ *x-x $	1	2	3	7	8
3JHQ	0,515	0,0110	0,5150	0,5150	0,5150	0,5150	0,5150
DJGS	0,55	0,0460	0,5500	0,5492	0,5500	0,5500	0,5500
369G	0,528	0,0240	0,5280	0,5280	0,5280	0,5280	0,5280
FK66	0,52	0,0160	0,5200	0,5200	0,5200	0,5200	0,5200
M85A	0,52	0,0160	0,5200	0,5200	0,5200	0,5200	0,5200
6GUB	0,5195	0,0155	0,5195	0,5195	0,5195	0,5195	0,5195
NSRW	0,515	0,0110	0,5150	0,5150	0,5150	0,5150	0,5150
KNSN	0,508	0,0040	0,5080	0,5080	0,5080	0,5080	0,5080
YQ3L	0,5	0,0040	0,5000	0,5000	0,5000	0,5000	0,5000
87N8	0,4795	0,0245	0,4795	0,4795	0,4795	0,4795	0,4795
4M9Y	0,47	0,0375	0,4665	0,4665	0,4665	0,4665	0,4665
UW5K	0,465	0,0390	0,4650	0,4650	0,4650	0,4650	0,4650
Y3LT	0,46	0,0440	0,4600	0,4600	0,4600	0,4600	0,4600
8UET	0,4525	0,0515	0,4525	0,4525	0,4525	0,4525	0,4525
2KEP	0,3495	0,1545	0,4501	0,4382	0,4330	0,4280	0,4278
FNWW	0,255	0,2490	0,4501	0,4382	0,4330	0,4280	0,4278
<b><math>x^*</math></b>	0,504	0,0243	0,4937	0,4922	0,4916	<b>0,4909</b>	<b>0,4909</b>
<b><math>s^*</math></b>	0,0360		0,03698	0,03947	0,04083	<b>0,04209</b>	<b>0,04213</b>
<b>d</b>	0,0539		0,0555	0,0592	0,0613	0,0631	0,0632
<b><math>x - d</math></b>	0,4501		0,4382	0,4330	0,4303	0,4278	0,4277
<b><math>x + d</math></b>	0,5579		0,5492	0,5514	0,5528	0,5541	0,5541
<b>Cantidad de laboratorios</b>	16						

### Estimación de los valores asignados:

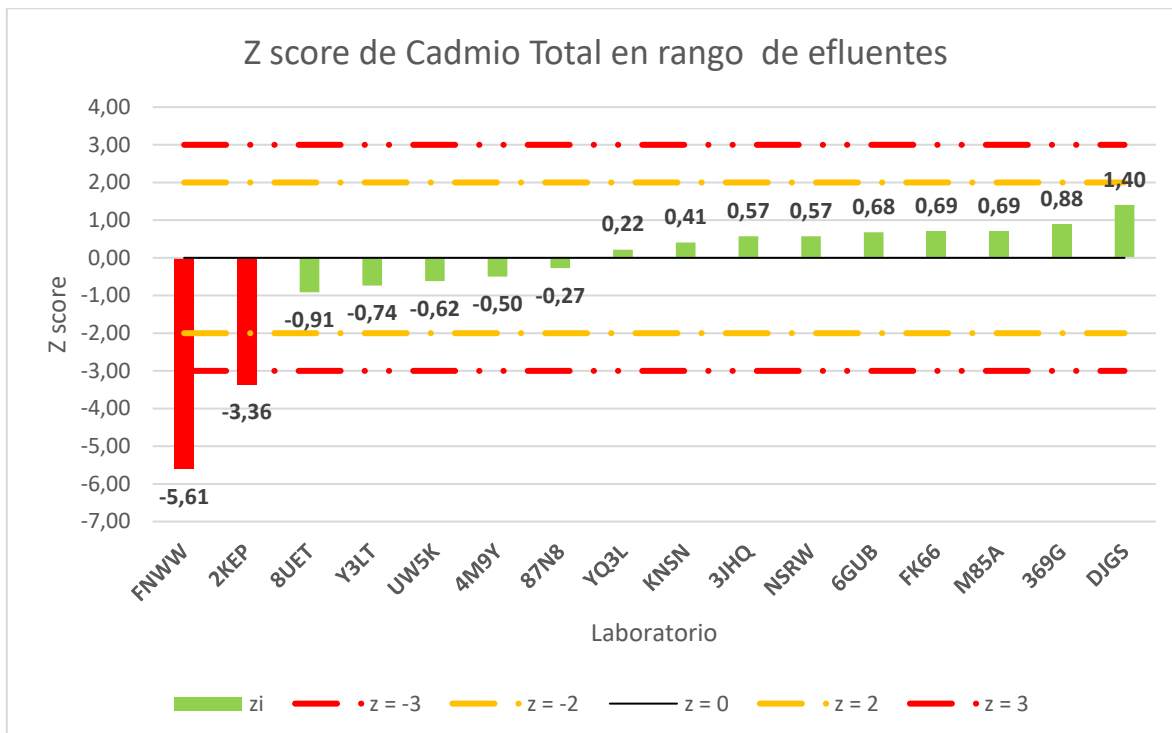
	$x^*$	$s^*$
n=16	0.49	0.04

### Intervalos de confianza

Analito	Banda inferior Media -3*DS	Banda inferior Media -2*DS	Media Robusta	Banda superior Media + 2*DS	Banda superior Media + 3*DS
Cadmio total en mg/l (en rango de efluentes)	0.36	0.41	0.49	0.58	0.62



### Zscore





<b>Laboratorios Satisfactorios</b>	8UET Y3LT 8UET Y3LT UW5K 4M9Y 87N8 YQ3L KNSN 3JHQ NSRW 6GUB FK66 M85A 369G DJGS
<b>Laboratorios Cuestionables</b>	Ninguno
<b>Laboratorios Insatisfactorios</b>	FNWW (z= -5.61) 2KEP (z=-3.36)



## Analito: Plomo en mg/l (en rango de efluentes)

Participantes: 15 de 21 laboratorios.

Los resultados obtenidos se presentan en la siguiente tabla:

Laboratorio	Plomo rango de efluentes (mg/l)	
	Valor 1	Valor 2
2KEP	0,381	0,404
3JHQ	0,51	0,53
4M9Y	0,43	0,41
6GUB	0,53	0,534
8UET	0,584	0,563
87N8	0,547	0,544
369G	0,59	0,568
DJGS	0,492	0,523
DV8U		
FK66	0,53	0,54
FMVC		
FNWW	0,04	0,04
HRJW		
KC7Q		
KNSN	0,484	0,488
M85A	0,5	
NSRW	—	—
R6GT		
UW5K	0,56	0,57
Y3LT	0,48	0,48
YQ3L	0,52	0,52

### Observaciones:

- Cinco laboratorios no informaron resultados: R6GT, DV8U, FMVC, HRJW y KC7Q.
- Un solo laboratorio informó un único valor: M85A (este será utilizado como el valor promedio en el análisis estadístico).
- Un laboratorio informó “—”: NSRW (no será incluido en el análisis estadístico).
- Catorce laboratorios informaron 2 valores numéricos: FNWW, 2KEP, 4M9Y, Y3LT, KNSN, DJGS, 3JHQ, YQ3L, 6GUB, FK66, 87N8, UW5K, 8UET y 369G, el promedio de ambos valores será incluido en el análisis estadístico.

### Análisis de outliers:



Se realizó el test de Grubbs sobre los promedios de los valores informados por los 15 laboratorios, se planteó la hipótesis alternativa si los valores extremos son outliers: 0.04 y 0.579, como se obtuvo un valor del estadístico  $G = 4.07527$  y  $U = 0.13433$  con un  $p$ -valor = 0.08212, no existe evidencia suficiente para rechazar la hipótesis nula y se concluye que los valores extremos no son outliers.

### Aplicación del algoritmo A:

Sobre los promedios de los valores informados por los 15 laboratorios se aplicó el algoritmo A.

Plomo en mg/l (en rango de efluentes)	*x-x	Iteración					
		1	2	3	10	11	
2KEP	0,3925	0,1275	0,4444	0,4346	0,4272	0,4115	0,4114
369G	0,579	0,0590	0,5790	0,5790	0,5790	0,5790	0,5790
8UET	0,5735	0,0535	0,5735	0,5735	0,5735	0,5735	0,5735
UW5K	0,565	0,0450	0,5650	0,5650	0,5650	0,5650	0,5650
87N8	0,5455	0,0255	0,5455	0,5455	0,5455	0,5455	0,5455
FK66	0,535	0,0150	0,5350	0,5350	0,5350	0,5350	0,5350
6GUB	0,532	0,0120	0,5320	0,5320	0,5320	0,5320	0,5320
3JHQ	0,52	0,0000	0,5200	0,5200	0,5200	0,5200	0,5200
YQ3L	0,52	0,0000	0,5200	0,5200	0,5200	0,5200	0,5200
DJGS	0,508	0,0125	0,5075	0,5075	0,5075	0,5075	0,5075
M85A	0,5	0,0200	0,5000	0,5000	0,5000	0,5000	0,5000
KNSN	0,486	0,0340	0,4860	0,4860	0,4860	0,4860	0,4860
Y3LT	0,48	0,0400	0,4800	0,4800	0,4800	0,4800	0,4800
4M9Y	0,42	0,0995	0,4444	0,4346	0,4272	0,4205	0,4205
FNWW	0,04	0,4804	0,4444	0,4346	0,4272	0,4115	0,4114
<b>X*</b>	0,520	0,0340	0,5118	0,5098	0,5083	<b>0,5058</b>	<b>0,5058</b>
<b>S*</b>	0,0504		0,05147	0,05509	0,05791	<b>0,06292</b>	<b>0,06295</b>
<b>d</b>	0,0756		0,0772	0,0826	0,0869	0,0944	0,0944
<b>x - d</b>	0,4444		0,4346	0,4272	0,4215	0,4114	0,4114
<b>x + d</b>	0,5956		0,5890	0,5924	0,5952	0,6002	0,6002
<b>Cantidad de laboratorios</b>	15						

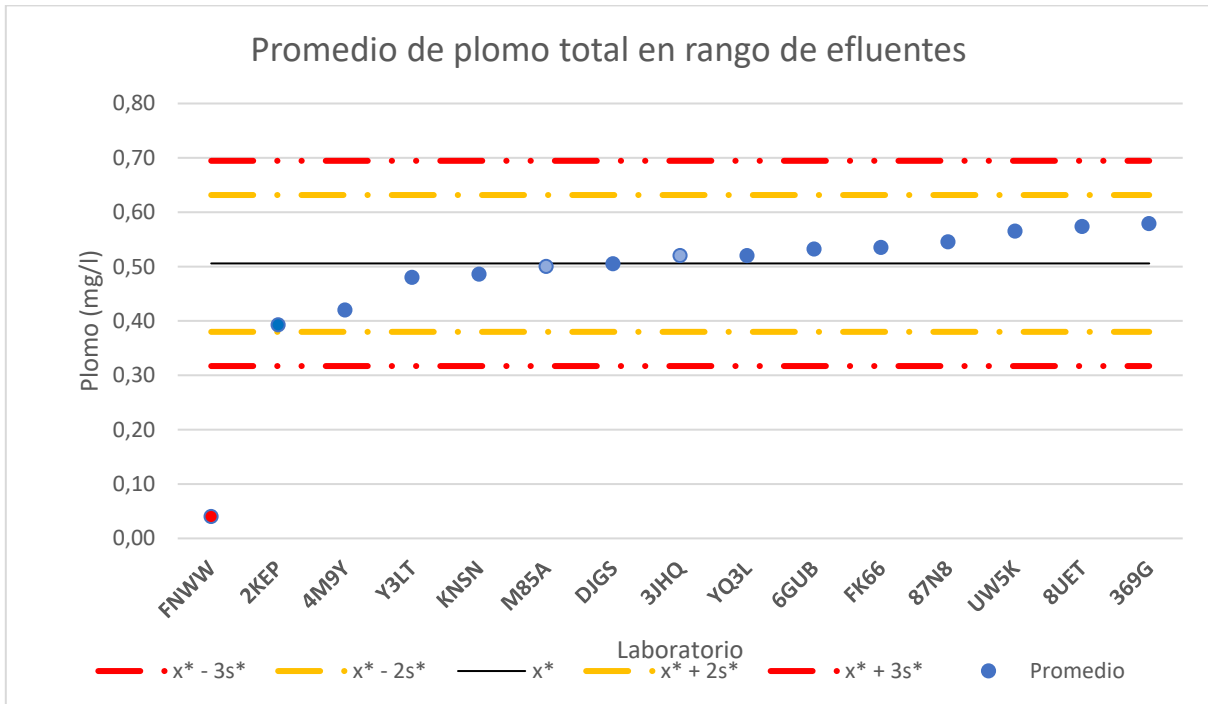
### Estimación de los valores asignados:

	x*	s*
n=16	0.51	0.06



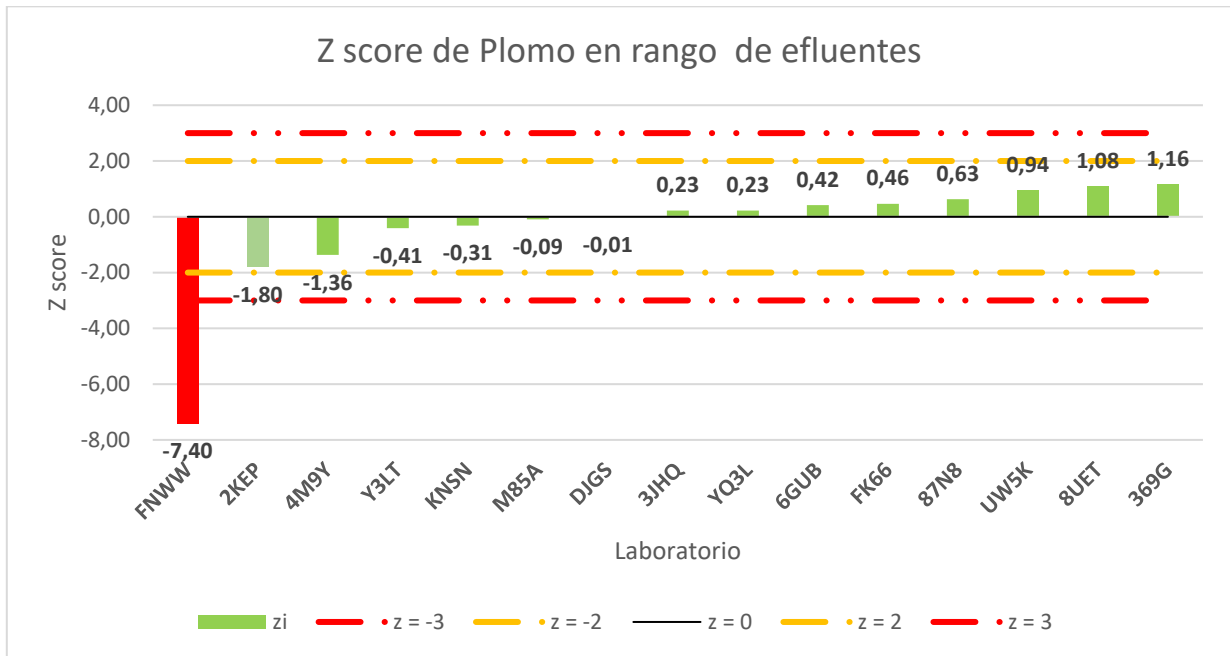
### Intervalos de confianza

Analito	Banda inferior Media -3*DS	Banda inferior Media -2*DS	Media Robusta	Banda superior Media + 2*DS	Banda superior Media + 3*DS
Plomo total en mg/l (en rango de efluentes)	0.32	0.38	0.51	0.63	0.69



### Z score





<b>Laboratorios Satisfactorios</b>	<b>2KEP</b> <b>4M9Y</b> <b>Y3LT</b> <b>KNSN</b> <b>M85A</b> <b>DJGS</b> <b>3JHQ</b> <b>YQ3L</b> <b>6GUB</b> <b>FK66</b> <b>87N8</b> <b>UW5K</b> <b>8UET</b> <b>369G</b>
<b>Laboratorios Cuestionables</b>	<b>Ninguno</b>
<b>Laboratorios Insatisfactorios</b>	<b>FNWW (z= -7.40)</b>



## Analito: Mercurio en mg/l (en rango de efluentes)

Participantes: 12 de 21 laboratorios.

Los resultados informados se incluyen en la siguiente tabla:

Laboratorio	Mercurio rango de efluentes (mg/l)	
	Valor 1	Valor 2
2KEP		
3JHQ	0,01	0,01
4M9Y	0	0
6GUB		
8UET	0,0059	0,0048
87N8		
369G	0,0046	0,0063
DJGS	0,01	0,01
DV8U		
FK66	0,006	0,0053
FMVC		
FNWW	0,01	0,01
HRJW		
KC7Q		
KNSN	0,0061	0,0046
M85A		
NSRW	0,0038	0,0039
R6GT	0	0
UW5K	0,01	0,01
Y3LT		
YQ3L	0,01	0,01

### Observaciones:

- El laboratorio R6GT informo "0" para ambos valores y el LC=0,00, será excluido del análisis estadístico.
- El Laboratorio 4M9Y informó "0" por debajo del LC=0,001 mg/l, será excluido del análisis estadístico.
- Nueve laboratorios no informaron: **2KEP, 6GUB, 87N8, DV8U, FMVC, HRJW, KC7Q, M85A y Y3LT.**
- Diez laboratorios informaron 2 valores con resultados numéricos: **NSRW, 8UET, KNSN, 369G, FK66, 3JHQ, DJGS, FNWW, UW5K y YQ3L**, el promedio de estos valores será incluido en el análisis estadístico.



**Análisis de outliers:**

Se realizó el test de Grubbs sobre los promedios de los valores informados por los 10 laboratorios, se planteó la hipótesis alternativa si los valores extremos son outliers: 0.00385 y 0.01, como se obtuvo un valor del estadístico  $G = 2.35457$  y  $U = 0.67532$  con un  $p$ -valor= 1, no existe evidencia suficiente para rechazar la hipótesis nula y se concluye que los valores extremos no son outliers.

**Estimación de los valores asignados:**

Se utilizó la mediana como estimador de localización, como  $p=10$ :

$$med(x) = \frac{x_{\{p/2\}} + x_{\{1+p/2\}}}{2}$$

Como  $Q=0$  para obtener un estimador de la desviación standard se siguieron las recomendaciones de la norma ISO 13528 (Anexo D; punto D1.4.2 (Nota 4)):

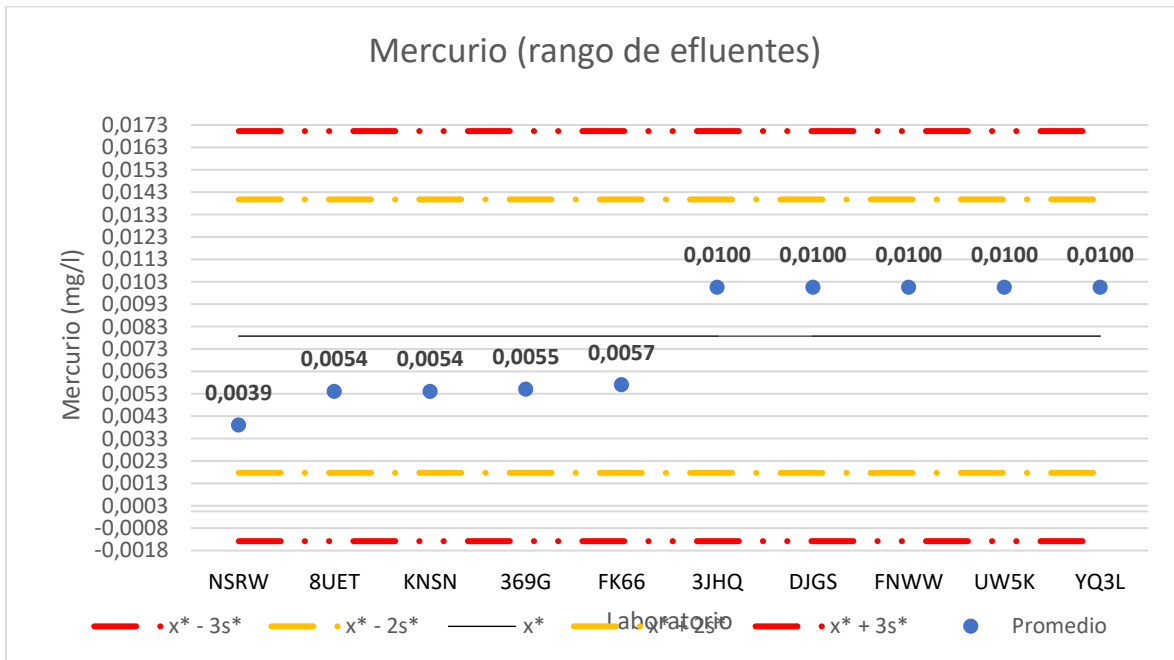
$$s^* = \frac{1}{0.798 \times p} \sum_{i=1}^p |x_i - med(x)|$$

Los resultados obtenidos son los siguientes:

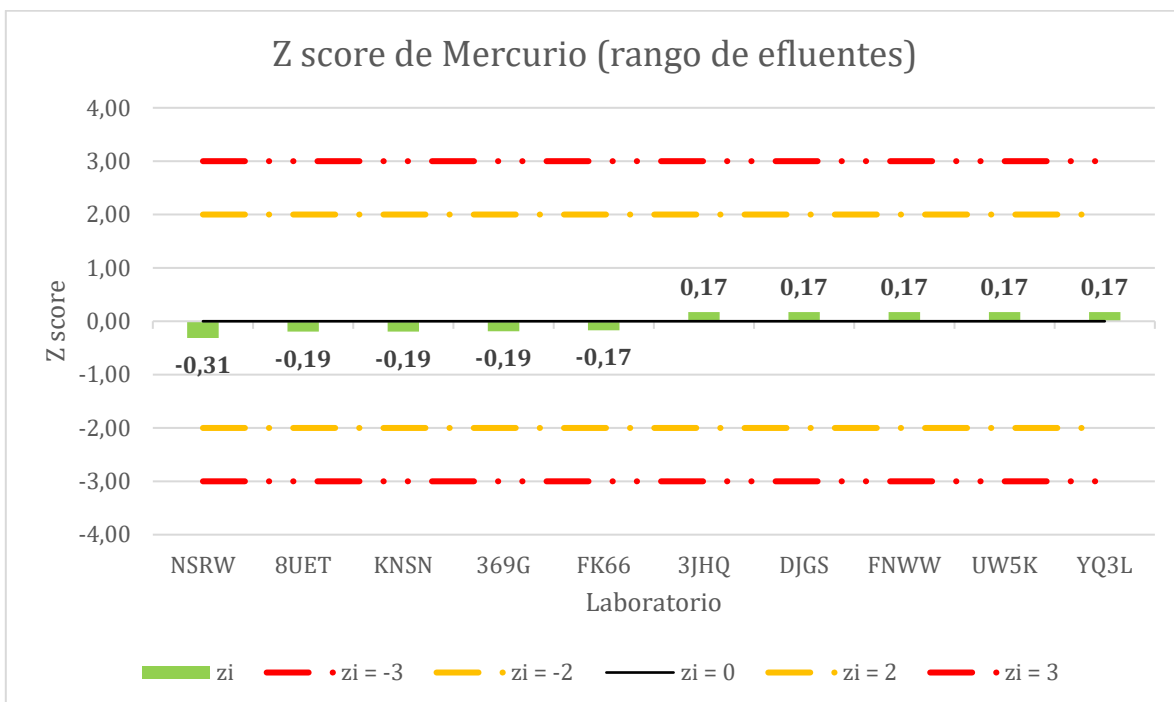
	$x^*$	$s^*$
n=10	0.008	0.003

**Intervalos de confianza**

Analito	Banda inferior Media -3*DS	Banda inferior Media -2*DS	Media Robusta	Banda superior Media + 2*DS	Banda superior Media + 3*DS
Mercurio en mg/l (en rango de efluentes)	-0.001	0.002	0.008	0.014	0.017



### Zscore





<b>Laboratorios Satisfactorios</b>	<b>NSRW 8UET KNSN 369G FK66 3JHQ DJGS FNWW UW5K YQ3L</b>
<b>Laboratorios Cuestionables</b>	<b>Ninguno</b>
<b>Laboratorios Insatisfactorios</b>	<b>Ninguno</b>



## IV. Analitos a investigar en el laboratorio en la muestra adicionada con metales pesados en rango de potabilidad

### Analito: Arsénico en mg/l (en rango de potabilidad)

Participantes: 15 de 21 laboratorios.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

Laboratorio	Arsénico rango de potabilidad (mg/l)	
	Valor 1	Valor 2
2KEP		
3JHQ		
4M9Y	0,021	0,018
6GUB		
8UET	0,0229	0,0219
87N8	0,019	0,019
369G	0,0202	0,0198
DJGS	0,018	0,018
DV8U		
FK66	0,03	0,03
FMVC		
FNWW	0,12	0,12
HRJW	0,02375	
KC7Q	0,0207	0,02066
KNSN	0,0242	0,0229
M85A	0,04	
NSRW	0,022	0,02
R6GT		
UW5K	0,02	0,03
Y3LT	0,025	0,025
YQ3L	0,026	0,025

#### Observaciones:

- Seis laboratorios no presentaron resultados: 2KEP, 3JHQ, 6GUB, DV8U, FMVC y R6GT.
- Dos laboratorios informaron un solo valor: **HRJW y M85A** (este único valor será utilizado como el promedio en el análisis estadístico)



- Trece laboratorios informaron 2 resultados: DJGS, 87N8, 4M9Y, 369G, KC7Q, NSRW, KNSN, UW5K, Y3LT, YQ3L, FK66, FNWW y 8UET (el promedio de los valores será incluidos en el análisis estadístico).

### Análisis de outliers:

Se realizó el test de Grubbs sobre los promedios de los valores informados por los 15 laboratorios, se planteó la hipótesis alternativa si los valores extremos son outliers: 0.018 y 0.12, como se obtuvo un valor del estadístico  $G = 4.011578$  y  $U = 0.041925$  con un  $p$ -valor = 0.1109, no existe evidencia suficiente para rechazar la hipótesis nula y se concluye que los valores extremos no son outliers.

### Aplicación del algoritmo A:

Sobre los 15 promedios de los valores de los promedios se aplicó el algoritmo A:

Arsénico en mg/l (en rango de potabilidad)		$ *x-x $	1	2	3	6	7
4M9Y	0,0195	0,0041	0,0195	0,0195	0,0195	0,0195	0,0195
FNWW	0,12	0,0965	0,0299	0,0304	0,0307	0,0309	0,0309
M85A	0,04	0,0165	0,0299	0,0304	0,0307	0,0309	0,0309
FK66	0,03	0,0065	0,0299	0,0300	0,0300	0,0300	0,0300
YQ3L	0,0255	0,0020	0,0255	0,0255	0,0255	0,0255	0,0255
UW5K	0,025	0,0015	0,0250	0,0250	0,0250	0,0250	0,0250
HRJW	0,02375	0,0002	0,0238	0,0238	0,0238	0,0238	0,0238
KC7Q	0,02068	0,0029	0,0207	0,0207	0,0207	0,0207	0,0207
Y3LT	0,025	0,0015	0,0250	0,0250	0,0250	0,0250	0,0250
KNSN	0,02355	0,0000	0,0236	0,0236	0,0236	0,0236	0,0236
8UET	0,0224	0,0012	0,0224	0,0224	0,0224	0,0224	0,0224
NSRW	0,021	0,0026	0,0210	0,0210	0,0210	0,0210	0,0210
369G	0,02	0,0036	0,0200	0,0200	0,0200	0,0200	0,0200
87N8	0,019	0,0046	0,0190	0,0190	0,0190	0,0190	0,0190
DJGS	0,018	0,0056	0,0180	0,0180	0,0180	0,0180	0,0180
<b><math>\bar{x}^*</math></b>	0,024	0,0029	0,02355	0,02361	0,02365	<b>0,02368</b>	<b>0,02368</b>
<b><math>S^*</math></b>	0,0043		0,004565	0,004694	0,004763	<b>0,004832</b>	<b>0,004838</b>
<b>d</b>	0,0064		0,0068	0,0070	0,0071	0,0072	0,0073
<b><math>x - d</math></b>	0,0172		0,0167	0,0166	0,0165	0,0164	0,0164
<b><math>x + d</math></b>	0,0299		0,0304	0,0307	0,0308	0,0309	0,0309
<b>Cantidad de laboratorios</b>	15						

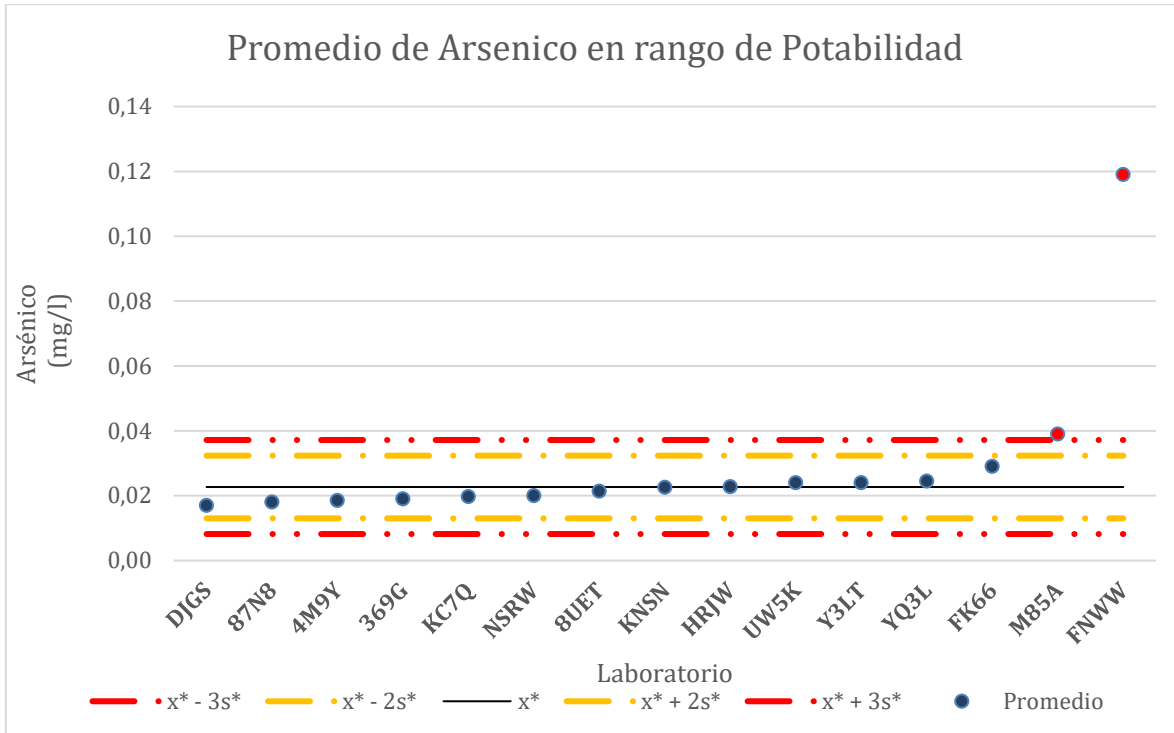
Los resultados obtenidos son los siguientes:

	$\bar{x}^*$	$S^*$
n=15	0.024	0.005

### Intervalos de confianza

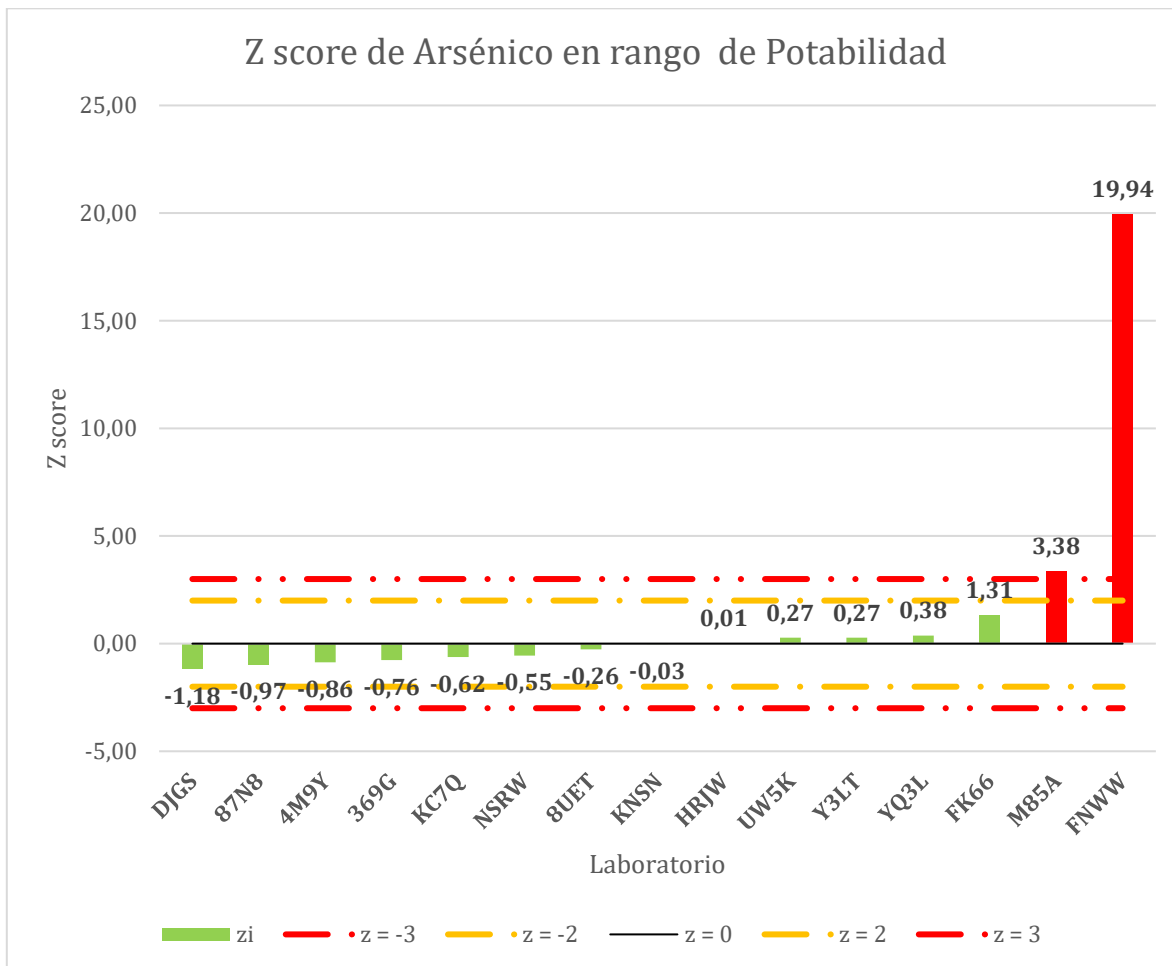


Analito	Banda inferior Media -3*DS	Banda inferior Media -2*DS	Media Robusta	Banda superior Media + 2*DS	Banda superior Media + 3*DS
Arsénico en mg/l (en rango de Potabilidad)	0.009	0.014	0.024	0.033	0.038



Z score





<b>Laboratorios Satisfactorios</b>	<b>DJGS</b> <b>87N8</b> <b>4M9Y</b> <b>369G</b> <b>KC7Q</b> <b>NSRW</b> <b>8UET</b> <b>KNSN</b> <b>HRJW</b> <b>UW5K</b> <b>Y3LT</b> <b>YQ3L</b> <b>FK66</b>
<b>Laboratorios Cuestionables</b>	<b>Ninguno</b>
<b>Laboratorios Insatisfactorios</b>	<b>M85A (z= 3.38)</b> <b>FNWW (z= 19.94)</b>

A los laboratorios M85A, Y3LT y 369G se les recomienda informar el LC del método.



## Analito: Cromo total en mg/l (en rango de potabilidad)

Participantes: 15 de 21 laboratorios.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

Laboratorio	Cromo Total rango de potabilidad (mg/l)	
	Valor 1	Valor 2
2KEP	0,05	0,05
3JHQ		
4M9Y	0,054	0,047
6GUB		
8UET	0,061	0,059
87N8	0,073	0,079
369G	0,0556	0,0529
DJGS	0,055	0,056
DV8U		
FK66	0,064	0,062
FMVC		
FNWW	0,007	0,005
HRJW	0,07228	
KC7Q	0,05888	0,06021
KNSN	0,057	0,054
M85A		
NSRW	0,053	0,051
R6GT		
UW5K	0,06	0,05
Y3LT	0,055	0,055
YQ3L	0,05	0,05

### Observaciones:

- Seis laboratorios no informaron resultados: 3JHQ, 6GUB, DV8U, FMVC, M85A y R6GT.
- Un solo laboratorio informó un único valor: HRJW (este valor será considerado como el promedio en el análisis estadístico)
- Catorce laboratorios informaron dos valores: FNWW, 2KEP, YQ3L, 4M9Y, NSRW, 369G, UW5K, Y3LT, DJGS, KNSN, KC7Q, 8UET, FK66 y 87N8 (el promedio de ambos valores será considerado para el análisis estadístico).



### Análisis de outliers:

Se realizó el test de Grubbs sobre los promedios de los 15 laboratorios, se planteó la hipótesis alternativa si los valores extremos: 0.006 y 0.076 son outliers, como se obtuvo un valor del estadístico  $G = 4.54335$  y  $U = 0.13986$  con un  $p\text{-valor} = 0.004371$ , existe evidencia suficiente para rechazar la hipótesis nula y se concluye que los valores extremos son outliers.

Se realizó un test de Grubbs para los 2 valores extremos superiores e inferiores:

- los valores superiores: **0.05 y 0.076** no son valores outliers ( $U = 0.72472$  con un  $p\text{-value} = 0.862$ )
- los valores inferiores: 0.006 y 0.05 son outliers ( $U = 0.22824$ ,  $p\text{-value} < 2.2e-16$ ).

Se realizó el test de Grubbs sobre los promedios de los 13 laboratorios, se planteó la hipótesis alternativa si los valores extremos: 0.006 y 0.076 son outliers, como se obtuvo un valor del estadístico  **$G = 3.27027$ ,  $U = 0.48706$ ,  $p\text{-value} = 0.9879$** , no existe evidencia suficiente para rechazar la hipótesis nula y se concluye que los valores extremos no son outliers. Como el algoritmo A es resistente a la presencia de valores outliers no será eliminado del análisis estadístico.

### Estimación del valor asignado:

Sobre los 15 resultados se aplicará el algoritmo A:

Cromo total en mg/l (en rango de potabilidad)			Iteración				
			$ *x-x $	1	2	3	8
2KEP	0,05	0,0050	0,0500	0,0500	0,0500	0,0500	0,0500
8UET	0,06	0,0050	0,0600	0,0600	0,0600	0,0600	0,0600
87N8	0,076	0,0210	0,0651	0,0658	0,0660	0,0663	0,0663
HRJW	0,07228	0,0173	0,0651	0,0658	0,0660	0,0663	0,0663
FK66	0,063	0,0080	0,0630	0,0630	0,0630	0,0630	0,0630
KC7Q	0,059545	0,0045	0,0595	0,0595	0,0595	0,0595	0,0595
DJGS	0,0555	0,0005	0,0555	0,0555	0,0555	0,0555	0,0555
KNSN	0,0555	0,0005	0,0555	0,0555	0,0555	0,0555	0,0555
UW5K	0,055	0,0000	0,0550	0,0550	0,0550	0,0550	0,0550
Y3LT	0,055	0,0000	0,0550	0,0550	0,0550	0,0550	0,0550
369G	0,05425	0,0008	0,0543	0,0543	0,0543	0,0543	0,0543
NSRW	0,052	0,0030	0,0520	0,0520	0,0520	0,0520	0,0520
4M9Y	0,0505	0,0045	0,0505	0,0505	0,0505	0,0505	0,0505
YQ3L	0,05	0,0050	0,0500	0,0500	0,0500	0,0500	0,0500
FNWW	0,006	0,0490	0,0449	0,0456	0,0457	0,0455	0,0455
<b><math>x^*</math></b>	0,055	0,0045	0,05569	0,05583	0,05586	<b>0,05589</b>	<b>0,05589</b>
<b><math>s^*</math></b>	0,0067		0,006705	0,006767	0,006823	<b>0,006922</b>	<b>0,006927</b>
<b>d</b>	0,0101		0,0101	0,0102	0,0102	0,0104	0,0104
<b><math>x - d</math></b>	0,0449		0,0456	0,0457	0,0456	0,0455	0,0455
<b><math>x + d</math></b>	0,0651		0,0658	0,0660	0,0661	0,0663	0,0663
<b>Cantidad de laboratorios</b>	15						

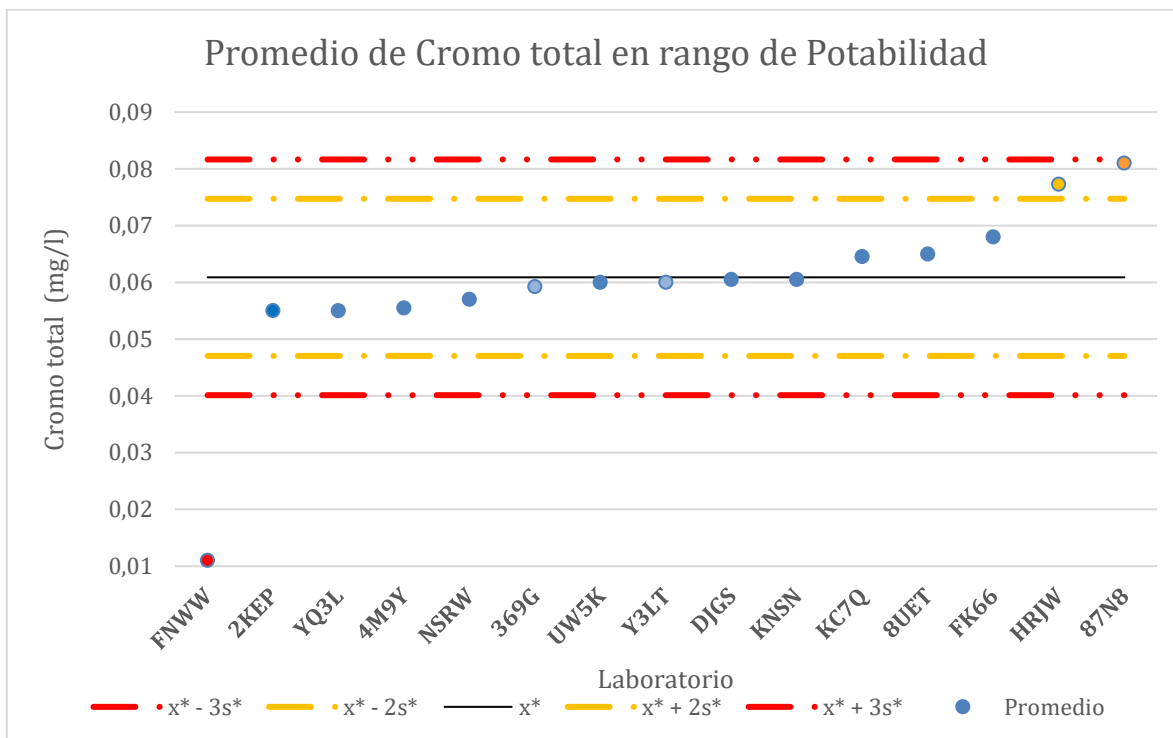


Los resultados obtenidos son los siguientes:

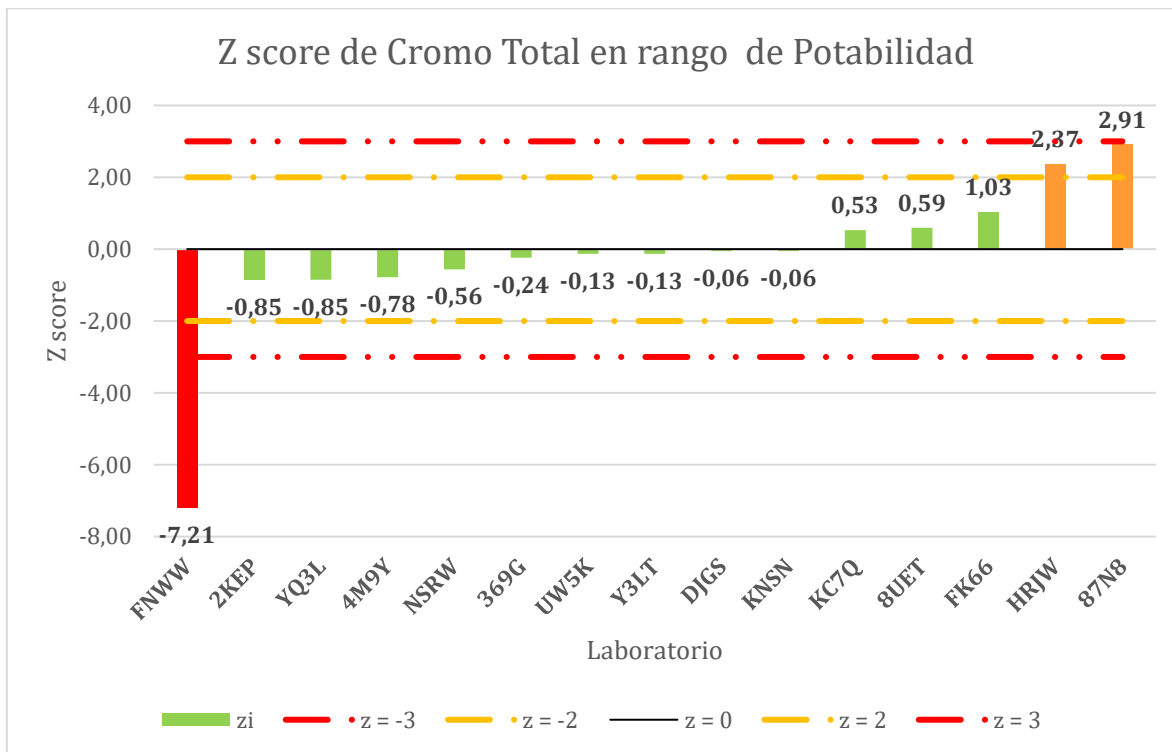
	$x^*$	$s^*$
n=15	0.056	0.007

### Intervalos de confianza

Analito	Banda inferior Media -3*DS	Banda inferior Media -2*DS	Media Robusta	Banda superior Media + 2*DS	Banda superior Media + 3*DS
Cromo en mg/l (en rango de Potabilidad)	0.035	0.042	0.0559	0.070	0.077



### Z score



<b>Laboratorios Satisfactorios</b>	2KEP YQ3L 4M9Y NSRW 369G UW5K Y3LT DJGS KNSN KC7Q 8UET FK66
<b>Laboratorios Cuestionables</b>	HRJW (z=2.37) 87N8 (z=2.91)
<b>Laboratorios Insatisfactorios</b>	FNWW (z=-7.21)

A los laboratorios Y3LT y 369G se les recomienda informar el LC del método.



## Analito: Cadmio en mg/l (en rango de potabilidad)

Participantes: 15 de 16 laboratorios.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

Laboratorio	Cadmio rango de potabilidad (mg/l)	
	Valor 1	Valor 2
2KEP	<0,002	<0,002
3JHQ		
4M9Y	0,002	0,004
6GUB		
8UET	0,0062	0,0057
87N8	0,007	0,006
369G	0,0059	0,0059
DJGS	0,0051	0,0049
DV8U		
FK66	0,007	0,007
FMVC		
FNWW	0,0057	0,0051
HRJW	<0.00128	
KC7Q	0,00542	0,00541
KNSN	0,006	0,006
M85A		
NSRW	0,0046	0,0048
R6GT		
UW5K	0,007	0,006
Y3LT	0,0045	0,0045
YQ3L	0,005	0,005

Observaciones:

- Seis laboratorios no informaron resultados: **3JHQ, 6GUB, DV8U, FMVC, M85A y R6GT**;
- Un solo laboratorio informó un único valor y "<": **HRJW** (el valor igual será considerado como el promedio en el análisis estadístico).
- Un laboratorio informó 2 valores "<" **2KEP** (el valor igual será considerado como el promedio en el análisis estadístico).
- Trece laboratorios informaron dos valores numéricos: **4M9Y, Y3LT, NSRW, DJGS, YQ3L, FNWW, KC7Q, 369G, 8UET, KNSN, 87N8, UW5K y FK66** (el promedio de ambos valores será considerado para el análisis estadístico).

**Análisis de outliers:**



Se realizó el test de Grubbs sobre los promedios de los valores informados por los 15 laboratorios, se planteó la hipótesis alternativa si los valores extremos son outliers: 0.00128 y 0.007, como se obtuvo un valor del estadístico  $G = 3.44150$ ,  $U = 0.53853$ ,  $p\text{-value} = 0.9092$ , no existe evidencia suficiente para rechazar la hipótesis nula y se concluye que los valores extremos no son outliers.

### Aplicación del algoritmo A:

Sobre los 15 promedios de los valores de los promedios se aplicó el algoritmo A:

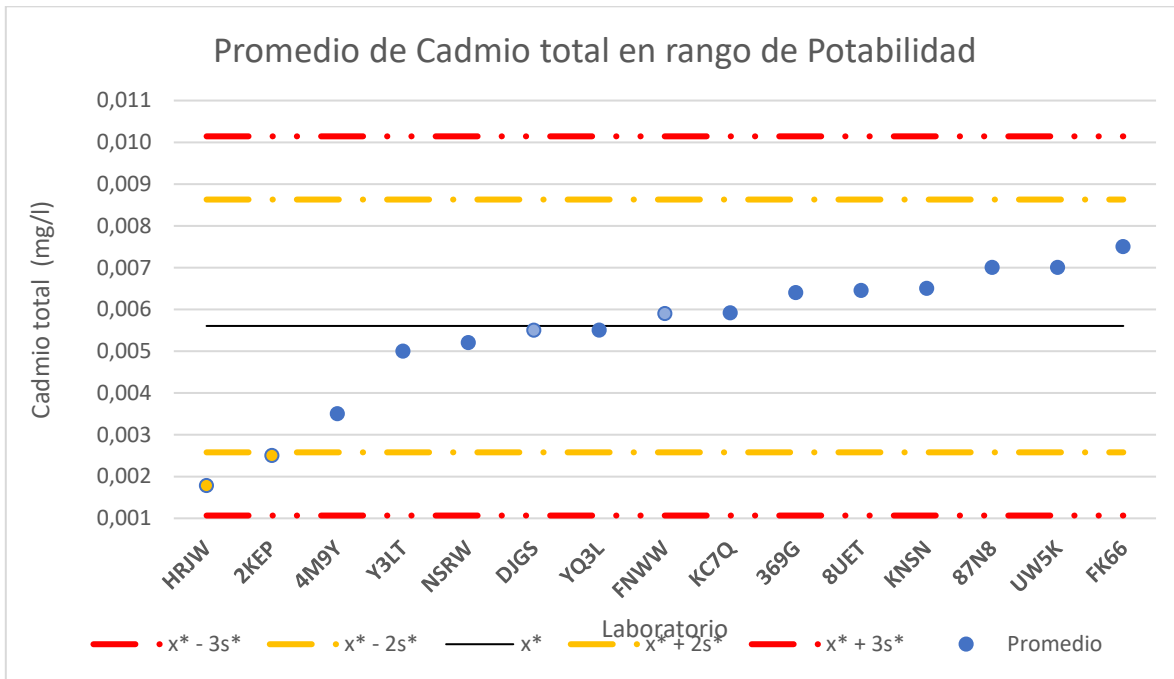
Cadmio en mg/l (en rango de potabilidad)	*x-x	Iteración				
		1.00	2.00	8.00	9.00	
FK66	0.007	0.0016	0.0070	0.0070	0.0070	0.0070
87N8	0.0065	0.0011	0.0065	0.0065	0.0065	0.0065
UW5K	0.0065	0.0011	0.0065	0.0065	0.0065	0.0065
KNSN	0.006	0.0006	0.0060	0.0060	0.0060	0.0060
8UET	0.00595	0.0006	0.0060	0.0060	0.0060	0.0060
369G	0.0059	0.0005	0.0059	0.0059	0.0059	0.0059
KC7Q	0.005415	0.0000	0.0054	0.0054	0.0054	0.0054
FNWW	0.0054	0.0000	0.0054	0.0054	0.0054	0.0054
DJGS	0.005	0.0004	0.0050	0.0050	0.0050	0.0050
YQ3L	0.005	0.0004	0.0050	0.0050	0.0050	0.0050
NSRW	0.0047	0.0007	0.0047	0.0047	0.0047	0.0047
Y3LT	0.0045	0.0009	0.0045	0.0045	0.0045	0.0045
4M9Y	0.003	0.0024	0.0038	0.0036	0.0030	0.0030
2KEP	0.002	0.0034	0.0038	0.0036	0.0029	0.0028
HRJW	0.00128	0.0041	0.0038	0.0036	0.0029	0.0028
<b>x*</b>	<b>0.00540</b>	<b>0.0007</b>	<b>0.005290</b>	<b>0.005236</b>	<b>0.005105</b>	<b>0.005102</b>
<b>s*</b>	<b>0.0010</b>		<b>0.001153</b>	<b>0.001259</b>	<b>0.001513</b>	<b>0.001518</b>
<b>d</b>	0.0016		0.0017	0.0019	0.0023	0.0023
<b>x - d</b>	0.0038		0.0036	0.0033	0.0028	0.0028
<b>x + d</b>	0.0070		0.0070	0.0071	0.0074	0.0074
<b>Cantidad de laboratorios</b>	15					

Los resultados obtenidos son los siguientes:

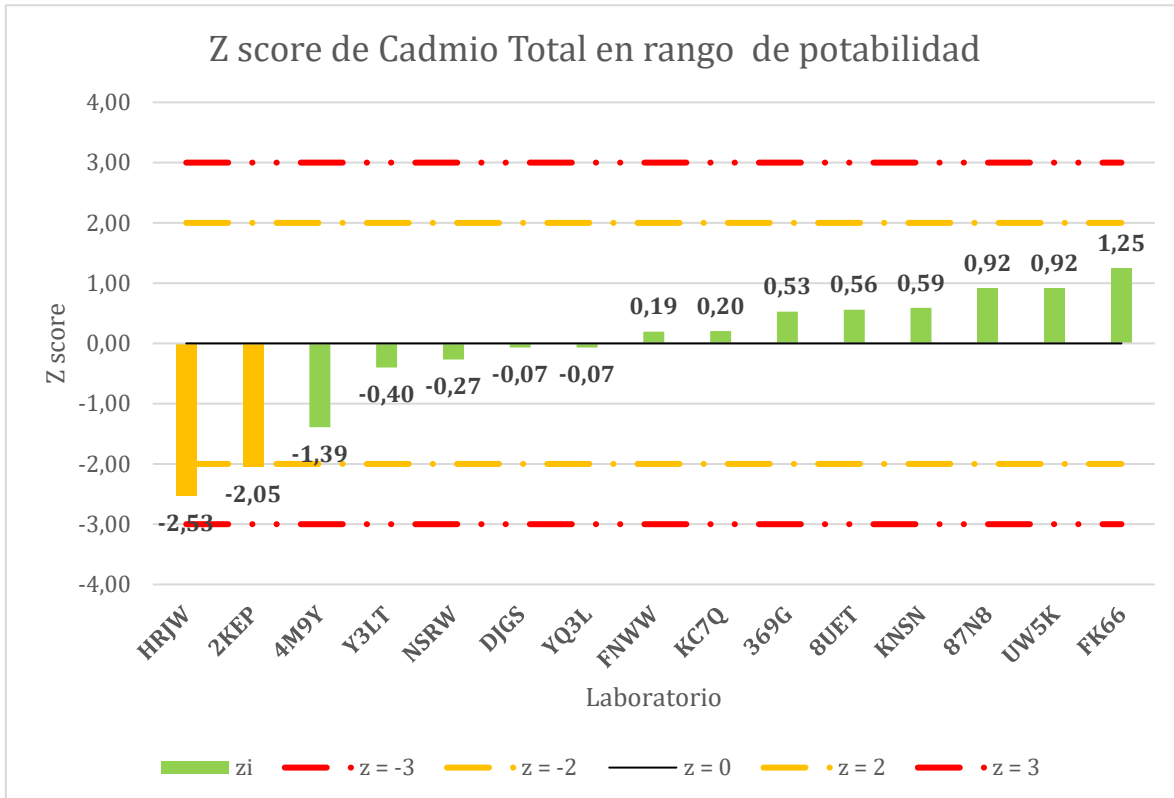
	x*	s*
n=15	0.005	0.002

### Intervalos de confianza

Analito	Banda inferior Media -3*DS	Banda inferior Media -2*DS	Media Robusta	Banda superior Media + 2*DS	Banda superior Media + 3*DS
Cadmio en mg/l (en rango de Potabilidad)	0.001	0.002	0.005	0.008	0.010



### Zscore







<b>Laboratorios Satisfactorios</b>	4M9Y Y3LT NSRW DJGS YQ3L FNWW KC7Q 369G 8UET KNSN 87N8 UW5K FK66
<b>Laboratorios Cuestionables</b>	HRJW 2KEP
<b>Laboratorios Insatisfactorios</b>	



## Analito: Plomo en mg/l (en rango de potabilidad)

Participantes: 14 de 21 laboratorios.

Los valores informados son los siguientes:

Laboratorio	Plomo rango de potabilidad (mg/l)	
	Valor 1	Valor 2
2KEP	0,049	0,061
3JHQ		
4M9Y	0,039	0,046
6GUB		
8UET	0,0632	0,064
87N8	0,053	0,053
369G	0,0569	0,0543
DJGS	0,056	0,055
DV8U		
FK66	0,062	0,068
FMVC		
FNWW	<0,001	<0,001
HRJW	0,05223	
KC7Q	0,05788	0,05335
KNSN	0,06	0,055
M85A		
NSRW	-	-
R6GT		
UW5K	0,05	0,05
Y3LT	0,053	0,053
YQ3L	0,06	0,06

### Observaciones:

- Siete laboratorios no informaron resultados: **3JHQ, 6GUB, DV8U, FMVC, M85A, R6GT y NSRW.**
- Un laboratorio informo valores "<": **FNWW** (el valor igual será considerado como el promedio en el análisis estadístico);
- Un laboratorio informó 1 solo valor: **HRJW** (el valor igual será considerado como el promedio en el análisis estadístico)
- Trece laboratorios informaron dos valores numéricos: **4M9Y, UW5K, 87N8, Y3LT, 2KEP, DJGS, 369G, KC7Q, KNSN, YQ3L, 8UET y FK66** (el promedio de ambos valores será considerado para el análisis estadístico).

### Análisis de outliers:



Se realizó el test de Grubbs sobre los promedios de los 14 laboratorios, se planteó la hipótesis alternativa si los valores extremos: 0.001 y 0.065 son outliers, como se obtuvo un valor del estadístico  $G = 4.119786$  y  $U = 0.095512$  con un  $p$ -valor = 0.04294, existe evidencia suficiente para rechazar la hipótesis nula y se concluye que los valores extremos son outliers.

Se realizó un test de Grubbs para los 2 valores extremos superiores e inferiores:  
los valores superiores: **0.0636 y 0.065** no son valores outliers ( **$U = 0.87585$  con un  $p$ -valor= 1**)  
los valores inferiores: **0.001 y 0.0425** son outliers ( **$U = 0.071851$  con un  $p$ -valor < 2.2e-16**)

Como el valor informado por el laboratorio FNWW es muy bajo con respecto al resto se realizó el test de Grubbs sobre los promedios de los 13 laboratorios, se planteó la hipótesis alternativa si los valores extremos: 0.0425 and 0.065 son outliers, como se obtuvo un valor del estadístico  $G = 3.88666$  y  $U = 0.35695$  con un  $p$ -valor = 0.09436, no existe evidencia suficiente para rechazar la hipótesis nula y se concluye que los valores extremos no son outliers. Como el algoritmo A es resistente a la presencia de valores outliers no será eliminado del análisis estadístico

#### Estimación del valor asignado:

Sobre los 14 resultados se aplicará el algoritmo A:

Plomo en mg/l (en rango de potabilidad)	* $x_i - \bar{x}$	Iteración					
		1	2	3	14	15	
FNWW	0,001	0,0543	0,0494	0,0480	0,0472	0,0446	0,0446
4M9Y	0,0425	0,0128	0,0494	0,0480	0,0472	0,0446	0,0446
87N8	0,053	0,0023	0,0530	0,0530	0,0530	0,0530	0,0530
FK66	0,065	0,0098	0,0611	0,0617	0,0624	0,0647	0,0647
8UET	0,0636	0,0084	0,0611	0,0617	0,0624	0,0636	0,0636
YQ3L	0,06	0,0048	0,0600	0,0600	0,0600	0,0600	0,0600
KNSN	0,0575	0,0023	0,0575	0,0575	0,0575	0,0575	0,0575
KC7Q	0,055615	0,0004	0,0556	0,0556	0,0556	0,0556	0,0556
369G	0,0556	0,0003	0,0556	0,0556	0,0556	0,0556	0,0556
DJGS	0,0555	0,0003	0,0555	0,0555	0,0555	0,0555	0,0555
2KEP	0,055	0,0003	0,0550	0,0550	0,0550	0,0550	0,0550
Y3LT	0,053	0,0023	0,0530	0,0530	0,0530	0,0530	0,0530
HRJW	0,05223	0,0030	0,0522	0,0522	0,0522	0,0522	0,0522
UW5K	0,05	0,0053	0,0500	0,0500	0,0500	0,0500	0,0500
<b><math>x^*</math></b>	0,055	0,0026	0,05489	0,05479	0,05476	<b>0,05464</b>	<b>0,05463</b>
<b><math>s^*</math></b>	0,0039		0,004562	0,005068	0,005479	<b>0,006721</b>	<b>0,006729</b>
<b>d</b>	0,0059		0,0068	0,0076	0,0082	0,0101	0,0101
<b><math>x - d</math></b>	0,0494		0,0480	0,0472	0,0465	0,0446	0,0445
<b><math>x + d</math></b>	0,0611		0,0617	0,0624	0,0630	0,0647	0,0647
<b>Cantidad de laboratorios</b>	14						

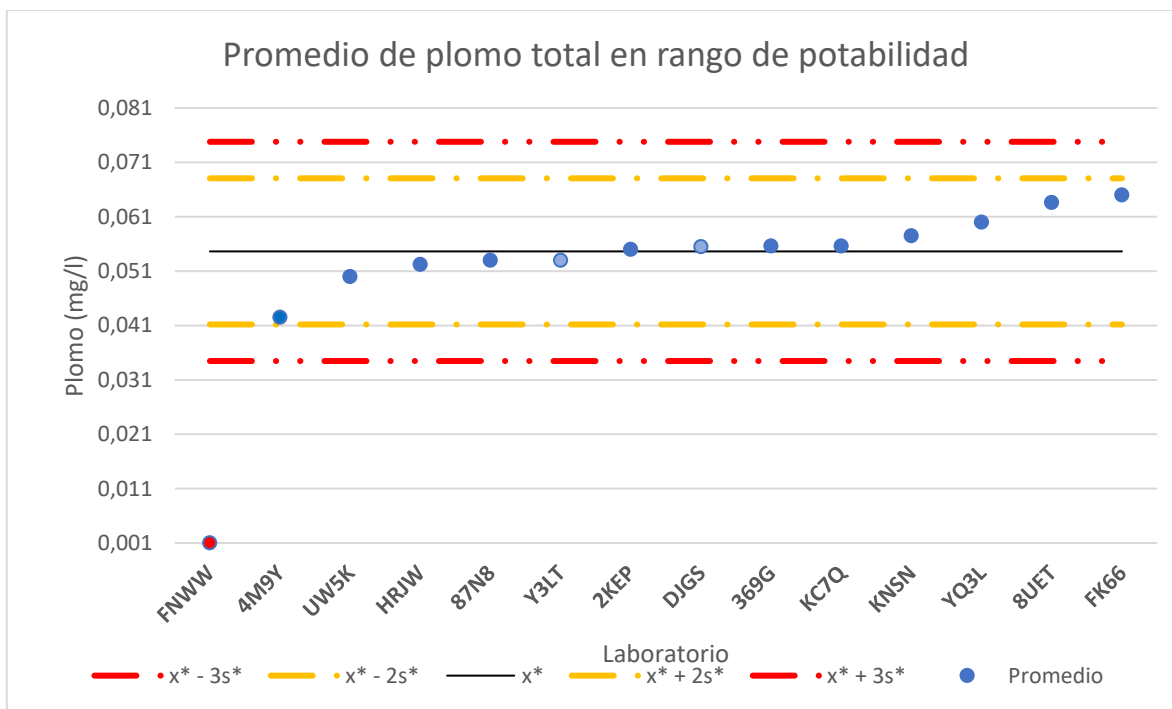


Los resultados obtenidos son los siguientes:

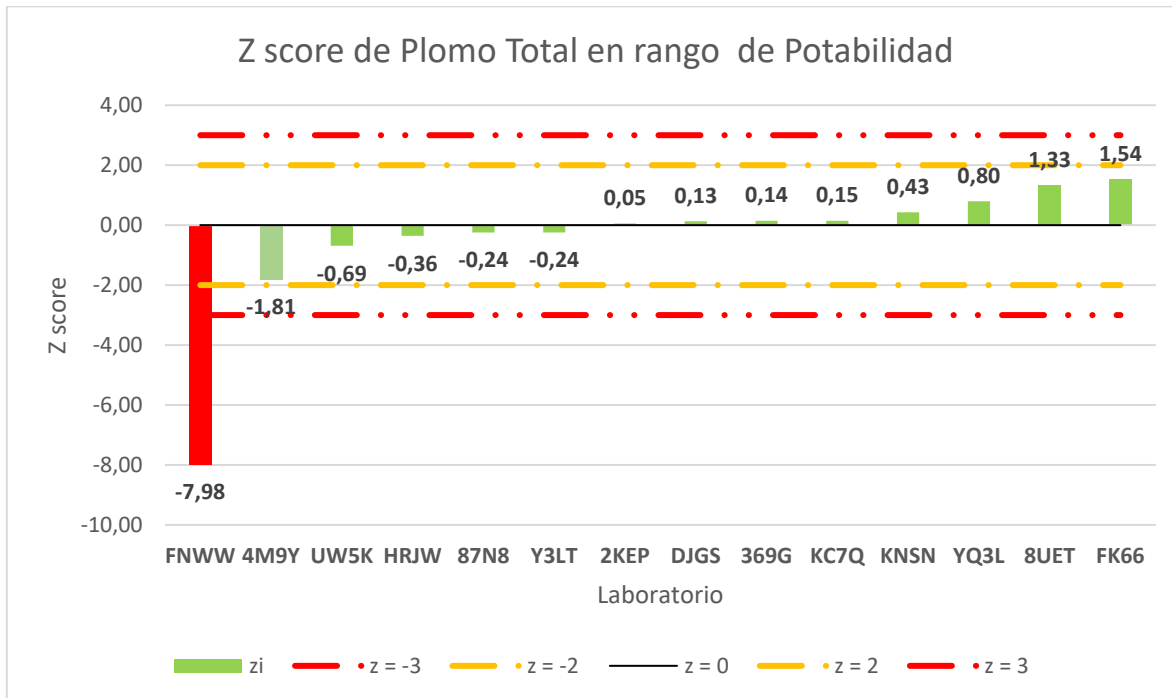
	$x^*$	$s^*$
n=14	0.055	0.007

### Intervalos de confianza

Analito	Banda inferior Media -3*DS	Banda inferior Media -2*DS	Media Robusta	Banda superior Media + 2*DS	Banda superior Media + 3*DS
Plomo en mg/l (en rango de Potabilidad)	0.034	0.041	0.055	0.068	0.075



### Z score



<b>Laboratorios Satisfactorios</b>	<b>4M9Y</b> <b>UW5K</b> <b>87N8</b> <b>Y3LT</b> <b>2KEP</b> <b>DJGS</b> <b>369G</b> <b>KC7Q</b> <b>KNSN</b> <b>YQ3L</b> <b>8UET</b> <b>FK66</b> <b>HRJW</b>
<b>Laboratorios Cuestionables</b>	<b>Ninguno</b>
<b>Laboratorios Insatisfactorios</b>	<b>FNWW (z= -7.98)</b>



## Analito: Mercurio en mg/l (en rango de potabilidad)

Participantes: 12 de 21 laboratorios

Los valores informados por los laboratorios son los siguientes:

Laboratorio	Mercurio rango de potabilidad (mg/l)	
	Valor 1	Valor 2
2KEP		
3JHQ		
4M9Y	0,001	0,001
6GUB		
8UET	0,0018	0,0017
87N8		
369G	0,0011	0,0014
DJGS	0,0011	0,001
DV8U		
FK66	0,0012	0,012
FMVC		
FNWW	<0,001	<0,001
HRJW	<0,001357	
KC7Q	0,00092	0,00089
KNSN	0,0009	0,0009
M85A		
NSRW	<0,001	<0,001
R6GT		
UW5K	0,0012	0,0018
Y3LT		
YQ3L	0,001	0,001

### Observaciones:

- Nueve laboratorios no informaron resultados: 2KEP, 3JHQ, 6GUB, 87N8, DV8U, FMVC, M85A, R6GT y Y3LT;
- Un laboratorio informó un único valor y "<": HRJW (el valor igual será considerado como el promedio en el análisis estadístico);
- Dos laboratorios informaron 2 valores "<": FNWW y NSRW (el valor igual será considerado como el promedio en el análisis estadístico)
- Nueve laboratorios informaron dos valores numéricos: KNSN, KC7Q, 4M9Y, YQ3L, DJGS, 369G, UW5K, 8UET y FK66 (el promedio de ambos valores será considerado para el análisis estadístico).

### Análisis de outliers:

Se realizó el test de Grubbs sobre los promedios de los 12 laboratorios, se planteó la hipótesis alternativa si los valores extremos: 0,0009 y 0,00175 son outliers, como se obtuvo



un valor del estadístico  $G = 3.2352$  y  $U = 0.4375$  con un  $p\text{-valor} = 0.8622$ , no existe evidencia suficiente para rechazar la hipótesis nula y se concluye que los valores extremos no son outliers. Como el algoritmo A es resistente a la presencia de valores outliers no será eliminado del análisis estadístico

### Estimación del valor asignado:

Sobre los 12 resultados se aplicará el algoritmo A:

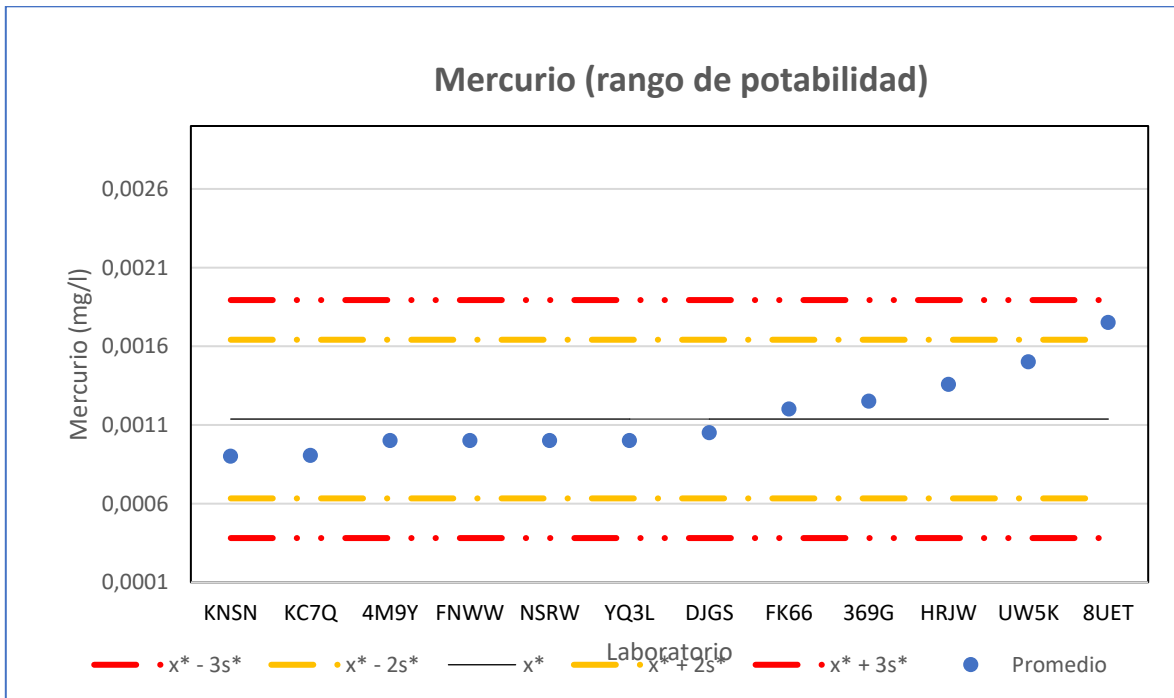
Mercurio en mg/l (en rango de potabilidad)		*x-x	Iteración				
			1	2	3	7	8
FNWW	0,001	0,0000	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010
HRJW	0,001357	0,0003	0,0013	0,0014	0,0014	0,0014	0,0014
8UET	0,00175	0,0007	0,0013	0,0014	0,0014	0,0015	0,0015
NSRW	0,001	0,0000	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010
369G	0,00125	0,0002	0,0013	0,0013	0,0013	0,0013	0,0013
DJGS	0,00105	0,0000	0,0011	0,0011	0,0011	0,0011	0,0011
UW5K	0,0015	0,0005	0,0013	0,0014	0,0014	0,0015	0,0015
FK66	0,0012	0,0002	0,0012	0,0012	0,0012	0,0012	0,0012
4M9Y	0,001	0,0000	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010
YQ3L	0,001	0,0000	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010
KC7Q	0,000905	0,0001	0,0009	0,0009	0,0009	0,0009	0,0009
KNSN	0,000875	0,0002	0,0009	0,0009	0,0009	0,0009	0,0009
<b>X*</b>	0,001	0,0001	0,001105	0,001119	0,001127	<b>0,001138</b>	<b>0,001138</b>
<b>S*</b>	0,0002		0,0001921	0,0002154	0,0002306	<b>0,0002521</b>	<b>0,0002525</b>
<b>d</b>	0,0003		0,0003	0,0003	0,0003	0,0004	0,0004
<b>x - d</b>	0,0007		0,0008	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008
<b>x + d</b>	0,0013		0,0014	0,0014	0,0015	0,0015	0,0015
<b>Cantidad de laboratorios</b>	12						

Los resultados obtenidos son los siguientes:

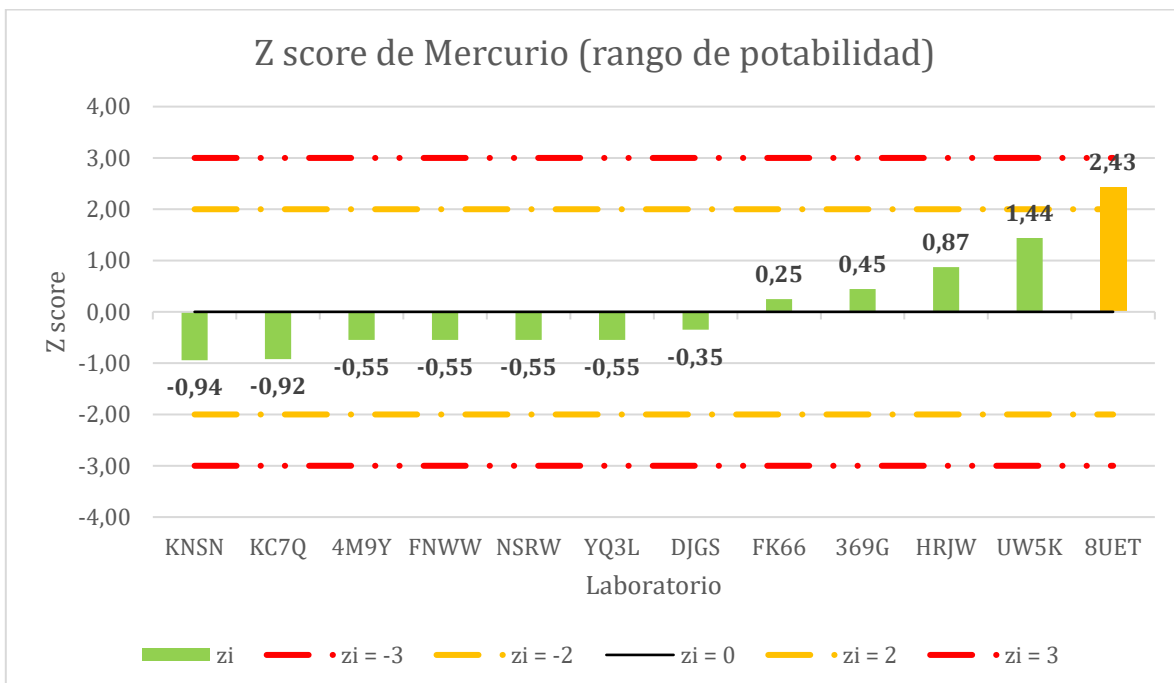
	x*	s*
n=12	0,0011	0,0003

### Intervalos de confianza

Analito	Banda inferior Media -3*DS	Banda inferior Media -2*DS	Media Robusta	Banda superior Media + 2*DS	Banda superior Media + 3*DS
Mercurio en mg/l (en rango de Potabilidad)	0,0004	0,0006	0,0011	0,0016	0,0019



### Z score







<b>Laboratorios Satisfactorios</b>	KNSN KC7Q 4M9Y YQ3L DJGS FK66 369G UW5K HRJW FNWW NSRW
<b>Laboratorios Cuestionables</b>	8UET (z=2,43)
<b>Laboratorios Insatisfactorios</b>	



## Resumen general del Interlaboratorio

### *Analitos a investigar en el laboratorio en la muestra extraída tal cual*

Analito	N válido	Desviación			Límite Legal	Banda inferior	Banda superior	Banda inferior	Banda superior
		Media Robusta	típica DS Robusto	Coefficiente de Variación %		Media -2*DS	Media + 2*DS	Media -3*DS	Media + 3*DS
Sólidos sedimentables a 10 minutos en ml/l	20	No se realizó estadística paramétrica debido a que los laboratorios informaron 0,1 mg/l o <0,1mg/l.							
Sólidos sedimentables a 2 horas en ml/l	20	No se realizó estadística paramétrica debido a que los laboratorios informaron 0,1 mg/l o <0,1mg/l.							
Sulfuros en mg/l	18	0,240	0,267	111,43		-0,294	0,774	-0,561	1,041
Sustancias solubles en éter etílico en mg/l	18	16,059	15,346	95,56	100	-14,63	46,75	-29,98	62,10
DQO en mg/l	18	133,95	32,44	24,22	250	69,07	198,83	36,63	231,28
DBO5 en mg/l	17	54,4	19,3	35,56	50	15,7	93,1	-3,6	112,5
Coliformes totales en NMP/ 100 ml (log base 10)	10	6,497	1,213	18,67		4,071	8,922	2,858	10,135
Coliformes fecales en NMP /100 ml (log base 10)	10	6,146	0,934	15,20		4,277	8,014	3,342	8,949
Detergentes (SAAM) en mg/l	17	0,7	0,4	58,30	3,00	-0,1	1,4	-0,5	1,8
Sustancias fenólicas en mg/l	17	0,22	0,20	92,87		-0,19	0,62	-0,39	0,82
Arsénico en mg/l	18	0,015	0,007	44,43	0,100	0,002	0,028	-0,005	0,034
Cromo total en mg/l	9	0,006	0,001	13,70		0,004	0,008	0,004	0,009
Cadmio en mg/l	4	0,000158	0,0000057	3,62	0,0024	0,000146	0,000169	0,000140	0,000175
Plomo en mg/l	8	0,0035	0,0007	21,48		0,0020	0,0050	0,0012	0,0057
Mercurio en mg/l	2	0,0015	0,0008	53,64	0,00078	-0,0001	0,0030	-0,0009	0,0038
Conductividad en µS/cm	19	1537	95	6,19		1347	1727	1251	1822
Hidrocarburos mg/l	16	1,7	1,3	72,32	30,0	-0,8	4,3	-2,0	5,5
Cianuro		No se realizó análisis estadístico debido a la falta de valores numéricos.							

**El N° valido se refiere al número de laboratorios incluidos en la estimación de la media robusta y la desviación estándar robusta.**



## Analitos a investigar en el laboratorio en la muestra adicionada con metales pesados en rango de efluentes

Analito	N válido	Desviación			Banda inferior	Banda superior	Banda inferior	Banda superior
		Media Robusta	típica DS Robusto	Coefficiente de Variación %	Media -2*DS	Media + 2*DS	Media -3*DS	Media + 3*DS
Arsénico en mg/l (en rango de efluentes)	15	0,53	0,07	12,708	0,39	0,66	0,33	0,73
Cromo total en mg/l (en rango de efluentes)	16	0,51	0,04	6,985	0,44	0,58	0,41	0,62
Cadmio en mg/l (en rango de efluentes)	16	0,49	0,04	8,5730	0,41	0,58	0,36	0,62
Plomo en mg/l (en rango de efluentes)	15	0,51	0,06	12,440	0,38	0,63	0,32	0,69
Mercurio en mg/l (en rango de efluentes)	10	0,008	0,003	38,995	0,002	0,014	-0,001	0,017

## Analitos a investigar en el laboratorio en la muestra adicionada con metales pesados en rango de potabilidad

Analito	N válido	Desviación			Banda inferior	Banda superior	Banda inferior	Banda superior
		Media Robusta	típica DS Robusto	Coefficiente de Variación %	Media -2*DS	Media + 2*DS	Media -3*DS	Media + 3*DS
Arsénico en mg/l (en rango de potabilidad)	15	0,024	0,005	20,405	0,014	0,033	0,009	0,038
Cromo total en mg/l (en rango de potabilidad)	15	0,056	0,007	12,386	0,042	0,070	0,035	0,077
Cadmio en mg/l (en rango de potabilidad)	15	0,005	0,002	29,6318	0,002	0,008	0,001	0,010
Plomo en mg/l (en rango de potabilidad)	14	0,055	0,007	12,302	0,041	0,068	0,034	0,075
Mercurio en mg/l (en rango de potabilidad)	12	0,0011	0,0003	22,161	0,0006	0,0016	0,0004	0,0019



## Evaluación Global de los Laboratorios

Suma de los cuadrados de  $z_i$   $SC(z_i) = \sum_{p=1}^n z_i^2$  no tiene en cuenta los signos de  $z_i$  y detecta desvíos anormalmente altos entre valores provenientes de la misma población. Este índice tiene una distribución chi cuadrado ( $\chi^2$ ), y se interpreta utilizando la tabla de distribución  $\chi^2$  para n características reportadas, con una probabilidad mayor al 5% se considera Satisfactorio (95% de confianza), con una entre 1% y 5% es cuestionable (95%-99% de confianza) en tanto si es menor al 1% el laboratorio es No satisfactorio, (mayor al 99% de confianza).

Laboratorio	Analitos analizados	$\sum_{i=1}^n z_i^2$	Probabilidad	Evaluación
2KEP	13	61,91	0,0000	NS
369G	20	19,27	0,5045	S
3JHQ	16	19,59	0,2394	S
4M9Y	17	19,50	0,3008	S
6GUB	4	0,63	0,9592	S
87N8	13	260,35	0,0000	NS
8UET	20	26,08	0,1632	S
DJGS	19	37,28	0,0073	NS
DV8U	4	6,52	0,1638	S
FK66	20	34,09	0,0256	C
FMVC	10	8,61	0,5693	S
FNWW	19	22411,33	0,0000	NS
HRJW	13	19,42	0,1105	S
KC7Q	14	16,20	0,3015	S
KNSN	20	11,66	0,9273	S
M85A	15	29,51	0,0138	C
NSRW	17	15,75	0,5414	S
R6GT	9	97,36	0,0000	NS
UW5K	18	15,59	0,6209	S
Y3LT	14	130,30	0,0000	NS
YQ3L	19	5,90	0,9982	S

Notación: S=Satisfactorio, NS=No satisfactorio, C: Cuestionable



# Anexo I – Comparación entre métodos analíticos.

En la tabla siguiente se muestran, a modo de referencia para los participantes, los resultados analíticos obtenidos por los diferentes métodos analíticos empleados en cada laboratorio, para aquellos casos en que los participantes informaron valores numéricos.

Analito	Referencia	Laboratorios válidos	Valor de consenso
Sulfuros en mg/l	<b>Ensayo de Aptitud</b>	<b>12</b>	<b>0.26</b>
	Espectrofotometria con azul de metileno	10	0.22
	SM 21 ed. 4500 S <sup>-</sup> F (Iodometric Method)	1	0.40
	LOVIBOND water testing. Tintometer Group. Manual de Métodos edición 02/2019 Derivado de DIN 38405-D26/27 Método químico: DPD / Catalizador	1	3.28
Sustancias solubles en éter etílico en mg/l	<b>Ensayo de Aptitud</b>	<b>16</b>	<b>12.7</b>
	Extracción Soxhlet con Hexano	1	18
	Extracción en Eter Etilico	15	12.5
DQO en mg/l	<b>Ensayo de Aptitud</b>	<b>18</b>	<b>134</b>
	Colorimetría con Dicromato de Potasio	18	134
DBO5 en mg/l	<b>Ensayo de Aptitud</b>	<b>17</b>	<b>55</b>
	Demanda de Oxígeno en 5 días	17	55
Coliformes totales en NMP/ 100 ml (log base 10) (*)	<b>Ensayo de Aptitud</b>	<b>9</b>	<b>6.34</b>
	Número más probable	9	6.34
Coliformes fecales en NMP /100 ml (log base 10)(*)	<b>Ensayo de Aptitud</b>	<b>9</b>	<b>4.571</b>
	Número más probable	9	4.571
Detergentes (SAAM) en mg/l	<b>Ensayo de Aptitud</b>	<b>15</b>	<b>0.72</b>
	Colorimetría con azul de metileno	15	0.72
Sustancias fenólicas en mg/l	<b>Ensayo de Aptitud</b>	<b>15</b>	<b>0.19</b>
	Colorimetría con 4-AAP	15	0.19
Arsénico en mg/l	<b>Ensayo de Aptitud</b>	<b>16</b>	<b>0.015</b>
	HVG-AAS	4	0.016
	ICP-OES	5	0.014
	ICP-MS	3	0.012
	AAS	4	0.025



Analito	Referencia	Laboratorios válidos	Valor de consenso
Cromo total en mg/l	<b>Ensayo de Aptitud</b>	<b>9</b>	<b>0.006</b>
	GF-AAS	2	0.006
	ICP-OES	4	0.009
	ICP-MS	3	0.006
Cadmio mg/l	<b>Ensayo de Aptitud</b>	<b>4</b>	<b>0.00016</b>
	GF-AAS	2	0.0006
	ICP-OES	2	0.00013
Plomo mg/l	<b>Ensayo de Aptitud</b>	<b>8</b>	<b>0.0042</b>
	GF-AAS	2	0.0040
	ICP-OES	3	0.0064
	ICP-MS	3	0.0035
Conductividad en $\mu\text{S/cm}$	<b>Ensayo de Aptitud</b>	<b>20</b>	<b>1550.9</b>
	Método Electrodo	20	1550.9
Hidrocarburos mg/l	<b>Ensayo de Aptitud</b>	<b>9</b>	<b>1.93</b>
	Cromatografía Gaseosa - FID	3	1.64
	Espectrofotometría Infrarrojo	6	2.29
Arsénico en mg/l (en rango de efluentes)	<b>Ensayo de Aptitud</b>	<b>15</b>	<b>0.530</b>
	HVG-AAS	5	0.567
	ICP-OES	4	0.537
	ICP-MS	2	0.514
	AAS	4	0.380
Cromo total en mg/l (en rango de efluentes)	<b>Ensayo de Aptitud</b>	<b>16</b>	<b>0.511</b>
	AAS	12	0.516
	ICP-OES	3	0.500
	ICP-MS	1	0.490
Cadmio en mg/l (en rango de efluentes)	<b>Ensayo de Aptitud</b>	<b>16</b>	<b>0.494</b>
	AAS	11	0.467
	ICP-OES	4	0.501
	ICP-MS	1	0.460
Plomo en mg/l (en rango de efluentes)	<b>Ensayo de Aptitud</b>	<b>16</b>	<b>0.512</b>
	AAS	11	0.523
	ICP-OES	4	0.490
	ICP-MS	1	0.480



<b>Mercurio en mg/l (en rango de efluentes)</b>	<b>Ensayo de Aptitud</b>	15	0.0054
	CV-AAS	13	0.0054
	ICP-OES	1	0.0053
	ICP-MS	1	0.0055
<b>Arsénico en mg/l (en rango de potabilidad)</b>	<b>Ensayo de Aptitud</b>	15	0.024
	HVG-AAS	6	0.043
	GF-AAS	2	0.023
	ICP-OES	3	0.021
	ICP-MS	4	0.022
<b>Cromo total en mg/l (en rango de potabilidad)</b>	<b>Ensayo de Aptitud</b>	15	0.056
	AAS	6	0.046
	ICP-OES	6	0.051
	ICP-MS	3	0.061
<b>Cadmio en mg/l (en rango de potabilidad)</b>	<b>Ensayo de Aptitud</b>	13	0.0055
	AAS	7	0.0058
	ICP-OES	4	0.0052
	ICP-MS	2	0.0048
<b>Plomo en mg/l (en rango de potabilidad)</b>	<b>Ensayo de Aptitud</b>	13	0.055
	AAS	6	0.058
	ICP-OES	4	0.052
	ICP-MS	3	0.054
<b>Mercurio en mg/l (en rango de potabilidad)</b>	<b>Ensayo de Aptitud</b>	9	0.0011
	CV-AAS	6	0.0012
	ICP-OES	2	0.0009
	ICP-MS	1	0.0013

El objetivo de exposición de estos resultados, es exponer por un lado las diferentes opciones analíticas del mercado de servicios, y también mostrar las diferencias que se pueden obtener por la aplicación de diferentes metodologías.



## Anexo II – Ensayos de Estabilidad y Homogeneidad

La homogeneidad y estabilidad se verificó a través de diferentes ensayos que se realizaron sobre diferentes momentos del tiempo establecido para los participantes para reportar los resultados del ejercicio, se han seleccionado los siguientes parámetros como representativos del total que integran el protocolo: DBO, DQO, Fenoles y Mercurio.

El esquema se indica en la tabla siguiente:

Parámetro (Método)	Cantidad de muestras iniciales (por duplicado)	Cantidad de muestras finales (por duplicado)	Tiempo transcurrido entre ensayo inicial y final
DBO (SM 5210 B)	5	3	24 horas
DQO (SM 5220D)	5	3	28 días
Sustancias fenólicas (SM 5530 B/D-Ed 23)	5	3	12 días
Mercurio (EPA 7470 A)	5	3	26 días

Las muestras fueron analizadas por laboratorios subcontratados a tal fin, los que han sido evaluados de acuerdo a los procedimientos del Sistema de Gestión de CALIBA.

El análisis estadístico de los resultados obtenidos en los ensayos de estabilidad y homogeneidad se resume en la siguiente tabla:

Parámetro	Tiempo transcurrido entre ensayo inicial y final	Homogeneidad	Estabilidad
DBO (SM 5210 B)	24 horas	Si	Si
DQO (SM 5220D)	28 días	Si	No
Sustancias fenólicas (SM 5530 B/D-Ed 23)	28 días	Si	Si
Mercurio (EPA 7470 A)	27 días	Si	No





Homogeneidad		DQO		Homogeneity check (Intern. Harmonized Protocol Appendix 1)				Homogeneidad		Mercurio		Homogeneity check (Intern. Harmonized Protocol Appendix 1)										
Sample	t	value#1, $x_{11}$	value#2, $x_{12}$	$x_i$	(B.5), $w_i$	D=a-b	S=a+b	D <sup>2</sup> =(a-b) <sup>2</sup>	(s, - $\bar{x}$ ) <sup>2</sup>	Sample	t	value#1, $x_{11}$	value#2, $x_{12}$	$x_i$	(B.5), $w_i$	D=a-b	S=a+b	D <sup>2</sup> =(a-b) <sup>2</sup>	(s, - $\bar{x}$ ) <sup>2</sup>	Sample	t	
1		165	165	165.0	0.0	0.0	330.0	0.0	1.0	1		0.0070	0.0069	0.00692	0.00010	0.00010	0.01384	0.000000009	0.000000011	1		
2		165	160	162.5	5.0	5.0	325.0	25.0	36.0	2		0.0068	0.0066	0.00668	0.00016	0.00016	0.01336	0.000000025	0.000002011	2		
3		175	160	167.5	15.0	15.0	335.0	225.0	36.0	3		0.0075	0.0073	0.00741	0.00017	0.00017	0.01483	0.000000029	0.000001696	3		
4		170	160	165.0	10.0	10.0	330.0	100.0	1.0	4		0.0067	0.0073	0.00697	0.00061	-0.00061	0.01394	0.000000375	0.000000192	4		
5		170	155	162.5	15.0	15.0	325.0	225.0	16.0	5		0.0066	0.0064	0.00653	0.00021	0.00021	0.01306	0.000000043	0.000005526	5		
		number of samples g	5		number of samples		5						number of samples g		5							
		general average (B.6)	164.500		Cochran test procedure for duplicate results		D <sub>max</sub> <sup>2</sup>		225.000				general average (B.6)		0.00690		Cochran test procedure for duplicate results		D <sub>max</sub> <sup>2</sup>		0.000337	
		STD of sample averages (B.7), $s_x$	2.092		S <sub>SD</sub>		575.000						STD of sample averages (B.7), $s_x$		0.000337		S <sub>SD</sub>		0.00000048			
		within-samples STD (B.8), $s_w$	7.583		C		0.391						within-samples STD (B.8), $s_w$		0.000219		C		0.780			
		between-samples STD (B.9), $s_b$	0.000		critical value (99%)		0.838		no outlying pair				between-samples STD (B.9), $s_b$		0.000299		critical value (99%)		0.838		no outlying pair	
					critical value (95%)		0.727		no outlying pair								critical value (95%)		0.727		OUTLYING PAIR!	
		Expected standard deviation for proficiency assessment	24.675										Expected standard deviation for proficiency assessment		0.00104							
		Homogeneity	ok		Test for significant inhomogeneity		$s_{in}^2$		57.500				Homogeneity		ok		Test for significant inhomogeneity		$s_{in}^2$		0.000000048	
							$V_b$		17.500										$V_b$		0.000	
							$s_{sum}^2$		0.000										$s_{sum}^2$		0.00	
		Expected standard deviation for proficiency assessment	24.675										Expected standard deviation for proficiency assessment		0.00104							
		Allowable sampling variance	54.797		critical		2.100						Allowable sampling variance		0.00000096		critical		2.100			
		critical value	197.299		critical		1.430						critical value		0.000000271		critical		1.430			
		Homogeneity	OK										Homogeneity		OK							

Homogeneidad		Fenoles		Homogeneity check (Intern. Harmonized Protocol Appendix 1)				Homogeneidad		DBO		Homogeneity check (Intern. Harmonized Protocol Appendix 1)										
Sample	t	value#1, $x_{11}$	value#2, $x_{12}$	$x_i$	(B.5), $w_i$	D=a-b	S=a+b	D <sup>2</sup> =(a-b) <sup>2</sup>	(s, - $\bar{x}$ ) <sup>2</sup>	Sample	t	value#1, $x_{11}$	value#2, $x_{12}$	$x_i$	(B.5), $w_i$	D=a-b	S=a+b	D <sup>2</sup> =(a-b) <sup>2</sup>	(s, - $\bar{x}$ ) <sup>2</sup>	Sample	t	
1		0.1	0.1	0.1	0.00	0.00	0.2	0.0000	0.00000	1		36.5	36.8	36.6500	0.3000	-0.30000	73.30000	0.090000000	6.554	1		
2		0.1	0.1	0.1	0.00	0.00	0.2	0.0000	0.00000	2		34.9	35.7	35.3000	0.8000	-0.80000	70.60000	0.640000000	0.020	2		
3		0.1	0.1	0.1	0.00	0.00	0.2	0.0000	0.00000	3		33.9	0.1	34.1000	0.4000	-0.40000	68.20000	0.160000000	6.452	3		
4		0.1	0.1	0.1	0.00	0.00	0.2	0.0000	0.00000	4		35.2	35.9	35.5500	0.7000	-0.70000	71.10000	0.490000000	0.130	4		
5		0.1	0.1	0.1	0.00	0.00	0.2	0.0000	0.00000	5		34.8	35.7	35.2500	0.9000	-0.90000	70.50000	0.810000000	0.058	5		
		number of samples g	5		number of samples		5						number of samples g		5							
		general average (B.6)	0.100		Cochran test procedure for duplicate results		D <sub>max</sub> <sup>2</sup>		0.000				general average (B.6)		35.37000		Cochran test procedure for duplicate results		D <sub>max</sub> <sup>2</sup>		0.810	
		STD of sample averages (B.7), $s_x$	0.000		S <sub>SD</sub>		0.000						STD of sample averages (B.7), $s_x$		0.90871		S <sub>SD</sub>		2.190			
		within-samples STD (B.8), $s_w$	0.000		C		0.000						within-samples STD (B.8), $s_w$		0.46797		C		0.370			
		between-samples STD (B.9), $s_b$	0.000		critical value (99%)		0.838		no outlying pair				between-samples STD (B.9), $s_b$		0.84632		critical value (99%)		0.838		no outlying pair	
					critical value (95%)		0.727		no outlying pair								critical value (95%)		0.727		no outlying pair	
		Expected standard deviation for proficiency assessment	0.12										Expected standard deviation for proficiency assessment		5.30550							
		Homogeneity	ok		Test for significant inhomogeneity		$s_{in}^2$		0.000				Homogeneity		ok		Test for significant inhomogeneity		$s_{in}^2$		0.219000000	
							$V_b$		0.200										$V_b$		70.740	
							$s_{sum}^2$		0.000										$s_{sum}^2$		3.303	
		Expected standard deviation for proficiency assessment	0.120										Expected standard deviation for proficiency assessment		5.30550							
		Allowable sampling variance	0.001		critical		2.100						Allowable sampling variance		2.53349723		critical		2.100			
		critical value	0.003		critical		1.430						critical value		5.633204417		critical		1.430			
		Homogeneity	OK										Homogeneity		OK							

## Cálculo de estabilidad

El test estadístico aplicado es el siguiente:



**Parámetro: Mercurio**

Ensayos iniciales	Valor Medición 1	Valor Medición 2	Unidad
Muestra 1	0,0067	0,0073	mg/l
Muestra 2	0,0075	0,0073	mg/l
Muestra 3	0,0070	0,0069	mg/l
Muestra 4	0,0068	0,0066	mg/l
Muestra 5	0,0066	0,0064	mg/l

$\bar{x}$ antes	
0,00697	0,00690
0,00741	
0,00692	
0,00668	
0,00653	

TEST: Estable si

$$[\bar{x}_{\text{antes}} - \bar{x}_{\text{despues}}] \leq 0,3 * \sigma_R$$

$$[\bar{x}_{\text{antes}} - \bar{x}_{\text{despues}}] = 0,00186$$

$\sigma_R$	0,00080
$0,3 * \sigma_R$	0,00024

Resultado	<b>No estable</b>
-----------	-------------------

Ensayos finales	Medición 1	Medición 2	Unidad
Muestra 1	0,004986	0,005092	mg/l
Muestra 2	0,004958	0,005024	mg/l
Muestra 3	0,005079	0,005139	mg/l

$\bar{x}$ despues	
0,00504	0,00505
0,00499	
0,00511	

**Parámetro: DBO**

Ensayos iniciales	Valor Medición 1	Valor Medición 2	Unidad
Muestra 1	36.5	36.8	mg/L
Muestra 2	34.9	35.7	mg/L
Muestra 3	33.9	34.3	mg/L
Muestra 4	35.2	35.9	mg/L
Muestra 5	34.8	35.7	mg/L
Ensayos finales	Medición 1	Medición 2	Unidad
Muestra 1	33.8	34.1	mg/L
Muestra 2	33.5	33.9	mg/L
Muestra 3	34.2	33.5	mg/L

$\bar{x}^-$ antes	
36.65	35.4
35.30	
34.10	
35.55	
35.25	
$\bar{x}^-$ despues	
33.95	33.8
33.70	
33.85	

TEST: Estable si

$$[\bar{x}^-_{\text{antes}} - \bar{x}^-_{\text{despues}}] \leq \sigma_R * 0,3$$

$$[\bar{x}^-_{\text{antes}} - \bar{x}^-_{\text{despues}}] = 1.54$$

$\sigma_R$	5.31
$\sigma_R * 0,3$	1.59

Resultado	<b>Estable</b>
-----------	----------------



**Parámetro: DQO**

Ensayos iniciales	Valor Medición 1	Valor Medición 2	Unidad
Muestra 1	165	165	mg/l
Muestra 2	165	160	mg/l
Muestra 3	175	160	mg/l
Muestra 4	170	160	mg/l
Muestra 5	170	155	mg/l
Muestra 6	170	160	mg/l
Muestra 7	175	160	mg/l
Muestra 8	165	165	mg/l
Muestra 9	170	160	mg/l
Muestra 10	170	160	mg/l
Ensayos finales	Medición 1	Medición 2	Unidad
Muestra 1	155	140	mg/l
Muestra 2	155	140	mg/l
Muestra 3	150	135	mg/l

$\bar{x}$ antes	
165,0	165,0
162,5	
167,5	
165,0	
162,5	
165,0	
167,5	
165,0	
165,0	
165,0	
$\bar{x}$ despues	
147,5	145,8
147,5	
142,5	

TEST: Estable si

$$[\bar{x}_{\text{antes}} - \bar{x}_{\text{despues}}] \leq 0,3 * \sigma_R$$

$[\bar{x}_{\text{antes}} - \bar{x}_{\text{despues}}] =$	19,2
---	------

$\sigma_R$	32,44
$0,3 * \sigma_R$	9,73

Resultado	<b>No estable</b>
-----------	-------------------

**Parámetro: FENOLES TOTALES**

Ensayos iniciales	Valor Medición 1	Valor Medición 2	Unidad
Muestra 1	0.1	0.1	mg/L
Muestra 2	0.1	0.1	mg/L
Muestra 3	0.1	0.1	mg/L
Muestra 4	0.1	0.1	mg/L
Muestra 5	-	-	mg/L
Ensayos finales	Medición 1	Medición 2	Unidad
Muestra 1	0.1	0.1	mg/L
Muestra 2	0.1	0.1	mg/L
Muestra 3	0.1	0.1	mg/L

$\bar{x}^-$ antes	
0.1	0.10
0.1	
0.1	
0.1	
-	
$\bar{x}^-$ despues	
0.1	0.10
0.1	
0.1	

TEST: Estable si

$$[\bar{x}^-_{\text{antes}} - \bar{x}^-_{\text{despues}}] \leq \sigma_R * 0,3$$

$[\bar{x}^-_{\text{antes}} - \bar{x}^-_{\text{despues}}] =$	0.000
---	-------

$\sigma_R$	0.015
$\sigma_R * 0,3$	0.005

Resultado	<b>Estable</b>
-----------	----------------

El presente informe fue elaborado de acuerdo con el Procedimiento Técnico de CALIBA, PT-14.

--- Fin del Informe ---

Ing. Mario Ismach  
Director Técnico