

Programa Universitario de Investigación Recursos Naturales y Ambiente (PUIRNA)

programa universitario de investigación

Preparación de un material de referencia de agua potable para la evaluación de la conformidad en Laboratorios fisicoquímicos del país.

Nombre del proyecto de investigación

DES08-2021

Código del proyecto de investigación

Instituto de investigaciones Químicas y Biológicas (IIQB), Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia

Unidad académica avaladora

M. Sc. **Felix Ricardo Véliz Fuentes** (Coordinador)
Licda. **María Gabriela Chaulón Vélez** (Investigadora)
Br. **José Alejandro Charuc Muñoz** (Auxiliar de investigación)

Coordinador del proyecto y equipo de investigación contratado por DIGI

31/03/2022

Autoridades

Dr. Hugo René Pérez Noriega
Director General de Investigación

Ing. Agr. MARN Julio Rufino Salazar
Coordinador General de Programas

Ing. Agr. Augusto Saúl Guerra Gutiérrez
Coordinador del Programa de Investigación en Recursos Naturales y Ambiente

Autores

M. Sc. Felix Ricardo Véliz Fuentes
Nombre del coordinador del proyecto

Licda. María Gabriela Chaulón Vélez
Nombre de investigadora

Br. José Alejandro Charuc Muñoz
Nombre del auxiliar de investigación I

Universidad de San Carlos de Guatemala, Dirección General de Investigación (Digi), 2021. El contenido de este informe de investigación es responsabilidad exclusiva de sus autores.

Esta investigación fue cofinanciada con recursos del Fondo de Investigación de la Digi de la Universidad de San Carlos de Guatemala a través de del código DES08-2021 en el Programa Universitario de Investigación en Recursos Naturales y Ambiente.

Los autores son responsables del contenido, de las condiciones éticas y legales de la investigación desarrollada.



Universidad de San Carlos de Guatemala
Dirección General de Investigación



1 Índice general

	Página
2. Resumen	3
3. Introducción	4
4. Planteamiento del problema	5
5. Delimitación en tiempo y espacio	7
6. Marco teórico	8
7. Estado del arte	25
8. Objetivos	26
9. Hipótesis	27
10. Materiales y métodos	27
11. Resultados y discusión	41
12. Referencias	75
13. Apéndice	77
14. Aspectos éticos y legales	95
15. Vinculación	95
16. Estrategia de difusión, divulgación y protección intelectual	96
17. Aporte de la propuesta de investigación a los ODS	96
18. Orden de pago final	97

2 Resumen y palabras claves

Se desarrolló un material sintético de referencia en el ámbito de metrología química en el área de agua potable, para evaluar y mejorar las capacidades analíticas de laboratorios fisicoquímicos que se dedican al análisis de muestras de agua; así como iniciar un nuevo laboratorio metrológico que tenga la capacidad de desarrollar material de interés para los laboratorios de análisis del país. El material fue desarrollado utilizando sustancias patrones certificadas de casas comerciales reconocidas y agua ultrapura obtenida con equipo especial. Se evaluó la homogeneidad y la estabilidad del material; estableciendo que el material es homogéneo, sin embargo, el estudio de estabilidad aún continua. Con el material se desarrolló un ensayo de comparación interlaboratorio, en la cual se invitaron a laboratorios privados y del área

gubernamental. Participaron 11 laboratorios privados y 3 gubernamentales. Los resultados del ensayo demuestran en general, un buen desempeño analítico.

3 Introducción

El tema del agua en Guatemala, siempre ha sido un tema delicado por la poca jurisprudencia existente y la escasa importancia del valor económico que se le da al agua por la mayoría de las comunidades del país. Lo anterior traen como consecuencia el uso desmesurado y la nula responsabilidad para conservar los cuerpos de agua existentes en la cantidad y calidad apropiada.

Sin embargo, en los últimos años algunas instituciones gubernamentales y académicas han generado propuestas para darle valor al agua a través de una legislación justa y equitativa, por lo que se requiere normalizar el uso, la calidad y el valor de agua a través de leyes, reglamentos y normas generadas para el efecto.

La Comisión Guatemalteca de Normas (COGUANOR) creó desde 1999 la norma COGUANOR NTG 29001 (Comisión Guatemalteca de Normas, 2013), que establece los valores de las características que definen la calidad del agua para consumo humano y garantiza la inocuidad del agua suministrada a la población por entidades gubernamentales locales y empresas privadas. La norma se apoya de laboratorios de análisis fisicoquímicos y microbiológicos para la evaluación de la conformidad en materia de calidad de agua.

En un mundo globalizado, para demostrar competencia técnica, los laboratorios deben cumplir con normativas nacionales e internacionales (que supone presentar y cumplir una serie de requisitos que involucran un sistema de gestión, instalaciones apropiadas, equipo adecuado y personal calificado) como la NTG ISO/IEC 17025 (Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración) (Comisión Guatemalteca de Normas, 2018) y la NTG ISO 15189 (Laboratorios clínicos – Requisitos para la calidad y competencia) (Comisión Guatemalteca de Normas, 2010). En el caso de laboratorios de análisis fisicoquímicos, un componente vital para demostrar competencia técnica y que juega un papel importante dentro del proceso de validación de los métodos analíticos. Una forma de evaluar el sesgo del método es la evaluación de un material de referencia o en el mejor de los casos, un material de referencia certificado, garantizando un método confiable y resultados coherentes, proporcionando también

trazabilidad metrológica (INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY, 2002). Estos materiales son adquiridos desde el extranjero, dado que no hay entidad nacional que los fabrique, a un costo elevado; con el inconveniente que la importación de ciertos materiales de referencia está regulada por entidades gubernamentales que pueden limitar el acceso, el tiempo y la disponibilidad de estos. Ciertos materiales de referencia están diseñados y fabricados con matrices que se equiparan muy cercanamente a muestras reales o muestras ad hoc que, al conseguirlos en el extranjero, difícilmente son equivalentes a muestras endémicas del país, como el caso de materiales de referencia de suelos. La fabricación de materiales de referencia susceptible de certificación, requiere de una planeación, equipo (instrumentos analíticos calibrado), materiales, reactivos y de un espacio de un laboratorio que puede ser acreditado bajo las normas: NTG ISO 17034 (Requisitos generales para la competencia de los productores de materiales de referencia) y NTG ISO IEC 17043 (Evaluación de la conformidad – Requisitos generales para los ensayos de aptitud); y por último, y lo más importante, personal capacitado.

4 Planteamiento del problema

La importancia de la química analítica está aumentando en muchas áreas de la actividad humana, y como consecuencia la demanda de resultados de medición confiables está creciendo. El resultado de una medición será confiable solo si su incertidumbre ha sido cuantificada. Esto solo se puede lograr al rastrear el resultado hasta un patrón universal que involucre la unidad en la que se expresa el resultado de la medición. Actualmente, los Institutos Nacionales de Metrología (INM) pueden contribuir a la confiabilidad de los resultados de la medición mediante el desarrollo de métodos de medición y al proporcionar materiales de referencia y dispositivos patrones de medición. En los campos en los que la comparabilidad de los resultados de medición es de particular importancia, se establecen estructuras de trazabilidad de esa medición. En respuesta a la globalización del comercio y la industria, el Comité Internacional de Pesas y Medidas (CIPM) suscribió un acuerdo sobre el reconocimiento mutuo de los certificados de calibración emitidos por los INM. (Dube, 2003)

Los materiales de referencia y materiales de referencia certificados son una necesidad en el medio de la química analítica y se vuelven obligatorios cuando una de sus aplicaciones, es

requerir la demostración de que un producto o un bien cumple con las expectativas de calidad en el ámbito comercial nacional e internacional. Los materiales de referencia proporcionan trazabilidad metrológica, y esto al mismo tiempo proporcionan confianza de medición. (Wenclawiak, Koch, & Hadjicostas, 2004).

Argumento de: ¿qué?

Material de referencia preparado localmente que cumple con las necesidades y requisitos de instituciones y empresas dedicadas al análisis fisicoquímico de productos o servicios que requiere una declaración de la conformidad.

Argumento de: ¿por qué?

Actualmente, no se cuenta con ningún organismo, ni estatal ni privado, que fabrique algún tipo de material de referencia, y el único modo de conseguir un material de referencia es importándolos. Lo que implica que aumenta el costo del servicio analítico, periodos de tiempo más extensos para proporcionar resultados, solicitar permisos sanitarios que en muchas ocasiones el tramitarlos se vuelven tediosos o lentos, retención de los productos en las aduanas con el riesgo de perder la garantía del valor de referencia y el material mismo.

Argumento de: ¿para qué?

El usuario, al utilizar el material de referencia pueda demostrar competencia técnica bajo los protocolos internacionales en los procesos de calibración de equipos y validación de métodos analíticos. Proporcionar trazabilidad metrológica a un patrón nacional o internacional. Fabricar materiales de referencia adecuados a las necesidades de los usuarios nacionales, con matrices muy similares a las que se encuentran y abordan localmente.

5 Delimitación en tiempo y espacio

6.1 Delimitación en tiempo

Duración del proyecto de investigación: 10 meses

Las actividades del proyecto de investigación se han agrupado en función de metas comunes, por lo que se generaron 3 grupos de actividades: actividades administrativas, actividades concernientes al Material de Referencia y actividades concernientes al proceso de Ensayo de intercomparación y Laboratorio de Materiales de Referencia. Las fechas de inicio, desarrollo y finalización de cada actividad se encuentra en el diagrama de Gantt en el apéndice No. 4.

6.1.1. Actividades administrativas.

Entre las actividades administrativas se encuentran: la contratación del personal solicitado, la compra de los equipos, reactivos y demás insumos. Considerando la demora de la apertura de partidas presupuestales en la Dirección General de Investigación se considera un tiempo de tres meses para adquisición de equipos clave y personal para la fabricación del material de referencia.

6.1.2. Actividades concernientes al Material de Referencia.

Entre las actividades de este grupo se encuentra: la fabricación del Material de Referencia, el empaque y almacenamiento, el estudio de homogeneidad, el estudio de estabilidad, la asignación de valor de referencia, la determinación de la incertidumbre de los valores asignados y la caracterización del Material de Referencia.

6.1.3. Actividades concernientes al proceso de Ensayo de intercomparación y Laboratorio de Materiales de Referencia.

Entre las actividades de este grupo se encuentra: documentación de las especificaciones del Material de Referencia (características generales, caracterización fisicoquímica, el valor asignado de los parámetros certificables, la trazabilidad de las mediciones, almacenaje adecuado, precauciones en el manejo del Material, los resultados de los estudios de homogeneidad y estabilidad, instrucciones de la eliminación segura del Material), documentación de los requisitos generales para la competencia de los productores de material de referencia con base a la norma ISO 17034:2016, documentación de los requisitos generales para los ensayos de aptitud (evaluación de la conformidad) con base a la norma ISO 17043:2010, documentación del ensayo de intercomparación a realizar con el Material de Referencia fabricado.

6.2 Delimitación espacial:

Las actividades de investigación experimental se realizarán en las instalaciones del Laboratorio de Investigación Química y Ambiental (LIQA), adscrito al Grupo de investigación Ambiental (GIA), reconocido por el Instituto de Investigaciones Químicas y Biológicas (IIQB) de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia. Adicionalmente, el LIQA tiene reconocimiento por parte de la Junta Directiva de la misma facultad para el emprendimiento de investigación en las áreas de calidad de aire, calidad de agua y química ambiental.

6 Marco teórico

Las muestras de referencia y los materiales de referencia se han utilizado en química analítica desde que la química analítica se aplica. La necesidad de comparar resultados analíticos entre laboratorios y países está documentada desde 1906, cuando la Oficina Nacional de Estándares de EE. UU. (NBS) inició un programa para proporcionar materiales de referencia, originalmente conocidos como muestras estándar, en gran medida en respuesta a las necesidades de la industria metalúrgica. La fiabilidad de todos los resultados analíticos depende completamente de la disponibilidad de los materiales de referencia y hoy en día casi todas las ramas de la química analítica manifiestan una necesidad urgente de materiales de referencia.

El concepto básico es considerar a la metrología como una herramienta poderosa en química analítica y no en química analítica como parte de la metrología. La química analítica no es equivalente a medir química. Pero la medición química es una parte crucial de la química analítica, enfatizando los aspectos de medición. Las mediciones químicas también se aplican en otras disciplinas científicas como biología, física, medicina y muchos otros campos de prueba. Los materiales de referencia deben reflejar el alcance completo de la química analítica y las mediciones químicas. También tienen que reflejar los desarrollos de la química analítica, por ejemplo, el análisis de procesos.

"La química analítica es una disciplina científica que desarrolla y aplica métodos, instrumentos y estrategias para obtener información sobre la composición y naturaleza de la materia en el espacio y el tiempo (Federation of European Chemical Societies (FECS), 1990).

Los denominados materiales de referencia deben caracterizarse tanto por su homogeneidad como por su estabilidad y solo son válidos en un sistema de referencia descrito por los problemas analíticos, los analitos definidos y el sistema de medición.

La química analítica con sus resultados de prueba crea una base para decisiones en economía, política, protección ambiental, servicios de salud, comercio, administración de justicia y deportes. Las demandas sobre química analítica difieren en cierta medida dependiendo de si provienen de fuentes puramente científicas o surgen en el campo de las pruebas. En este último caso, el cliente define la demanda. Las demandas reunidas tienen un significado parcialmente superpuesto y no son independientes entre sí.

Asegurar al mismo tiempo selectividad, precisión y sensibilidad (Valcarcel & Ríos, 1997) es inalcanzable por las mismas razones que la seguridad simultánea de fiabilidad, rapidez y bajo costo. Siempre hay un óptimo en el cumplimiento de un cierto número de demandas que hace que el análisis químico sea adecuado para su propósito. La calidad es el grado de aptitud para el propósito. Las herramientas para evaluar el cumplimiento de las demandas son la calibración, la validación y las pruebas de competencia. Estos son elementos importantes en la garantía de calidad (QA) y el control de calidad (QC), además de ser parte de la acreditación. Se necesitan materiales de referencia para todo esto. Procedimientos. Los materiales de referencia establecen la trazabilidad de los resultados analíticos (Zschunke, 2000).

Medidas diseñadas para generar confianza: La importancia de los materiales de referencia para la fiabilidad de los resultados analíticos exige un alto grado de confianza en la calidad de los materiales de referencia. El certificado de un material de referencia y posiblemente un informe adicional revelan información importante sobre aspectos de calidad:

- valores de propiedad y sus rangos de incertidumbre;
- información de trazabilidad (conformidad con una evaluación de incertidumbre de tipo GUM);
- técnicas de medición, el uso de métodos primarios y el procedimiento para la evaluación de datos;
- instrucciones para el uso correcto del material de referencia;
- instrucciones de estabilidad, transporte y almacenamiento;
- estado de homogeneidad (tamaño mínimo de muestra);
- declaración de conformidad con estándares y guías (por ejemplo, Guías ISO 30-35, Directrices ¹BCR)

La disponibilidad de un informe de certificación que contenga aún más detalles del procedimiento de certificación sería un aspecto adicional de confianza en la calidad del material.

Un criterio particularmente importante será la confianza en la organización responsable de la certificación del material de referencia. En ocasiones, la organización responsable del suministro tanto del material de referencia como de la autorización de los datos que acompañan al material de referencia (certificados) se denomina productor. La confianza en el productor se basa en la experiencia (probada por la cooperación internacional, la tradición y las publicaciones) y en la competencia (probada por comparaciones clave entre laboratorios y reputación de expertos). Un instrumento importante para proporcionar confianza podría ser la evaluación por terceros de la competencia del material de referencia. productor por acreditación, siguiendo la Guía ISO 34 u otra específica documentos de requisitos (Zschunke, 2000).

Clasificación de materiales de referencia: Los materiales de referencia se pueden clasificar según diversos aspectos. Sin embargo, las clasificaciones consideradas en este capítulo están

¹ BCR. Oficina Comunitaria de Referencia: Programa europeo de investigación de la metrología aplicada y análisis químico.

lejos de las categorizaciones sistemáticas disponibles para compuestos orgánicos, por ejemplo. En cambio, la intención es delinear aspectos importantes relacionados con la práctica analítica.

Carácter físico: Los materiales de referencia pueden ser gases, líquidos y sólidos. Cada estado de la materia tiene sus características y problemas específicos relacionados con preparación y manejo de materiales de referencia. Además, los materiales de referencia sólidos ofrecen la posibilidad de considerar características a granel, características localizadas y características de distribución espacial.

Propiedad suministrada: Los materiales de referencia para la química analítica están diseñados para realizar una o varias propiedades. Estos pueden ser un químico puro especie, la composición de una mezcla o una propiedad fisicoquímica. En, Además, como ya se mencionó, para los materiales sólidos existe, al menos en principio, una transición suave de los materiales de referencia a granel a los objetos de referencia.

Calificación Metrológica: Los materiales de referencia son el edificio principal, bloques de cadenas de trazabilidad en química analítica. Como tal, sus características metrológicas, en particular la incertidumbre de las propiedades suministradas y la posición en una jerarquía de trazabilidad, son elementos de interés focal para seguro de calidad.

Método de preparación: Los materiales de referencia se pueden preparar de acuerdo con diferentes procedimientos, principios o incluso "filosofías". Los materiales gaseosos y líquidos con mayor frecuencia se preparan sintéticamente. Sin embargo, los materiales de referencia sólidos están cargados de fuertes efectos matriciales. Por lo tanto, en particular en el análisis ambiental, se prefieren los materiales naturales analizados a los materiales sintéticos.

Uso previsto. Los materiales de referencia se utilizan principalmente para la calibración de instrumentos analíticos, es decir, la determinación de la relación entre la respuesta del instrumento y el contenido del analito, y la validación de los métodos analíticos, es decir, la evaluación del rendimiento del método, en particular la precisión. La identificación de analitos es otro campo importante de aplicación. Recientemente, los "materiales de prueba de aptitud", diseñados para su uso en estudios de rendimiento entre laboratorios, han recibido considerable atención (Zschunke, 2000).

Definiciones:

Material de referencia: Material suficientemente homogéneo y estable con respecto a propiedades especificadas, establecido como apto para su uso previsto en una medición o en un examen de propiedades cualitativas.

Los materiales de referencia con o sin valores asignados pueden servir para controlar la precisión de la medida, mientras que únicamente los materiales con valores asignados pueden utilizarse para la calibración o control de la veracidad de medida.

Los materiales de referencia comprenden materiales que representan tanto magnitudes como propiedades cualitativas.

EJEMPLO 1 Ejemplos de materiales de referencia que representan magnitudes:

- a) agua de pureza declarada, cuya viscosidad dinámica se emplea para la calibración de viscosímetros.
- b) suero humano sin valor asignado a la concentración de colesterol inherente, utilizado solamente como material para el control de la precisión de la medida.
- c) tejido de pescado con una fracción másica determinada de dioxina, utilizado como calibrador.

EJEMPLO 2 Ejemplos de materiales de referencia que representan propiedades cualitativas:

- a) carta de colores mostrando uno o más colores especificados.
- b) ADN conteniendo una secuencia especificada de nucleótido.
- c) orina conteniendo 19-androstenediona.

Material de referencia certificado (MRC): Material de referencia acompañado por la documentación emitida por un organismo autorizado, que proporciona uno o varios valores de propiedades especificadas, con incertidumbres y trazabilidades asociadas, empleando procedimientos válidos. Los MRC generalmente se preparan en lotes y los valores de propiedad se determinan dentro de los límites de incertidumbre establecidos mediante mediciones en muestras representativas de todo el lote, empleando el modelo estadístico apropiado.

EJEMPLO Suero humano, con valores asignados a la concentración de colesterol y a la incertidumbre de medida asociada, indicados en un certificado, empleado como calibrador o como material para el control de la veracidad de la medida.

La “documentación” mencionada se proporciona en forma de “certificado” -véase la Guía ISO 31:2015- (ISO/REMCO, 2015). Los procedimientos para la producción y certificación de materiales de referencia certificados pueden encontrarse, por ejemplo, en las Guías ISO 34 e ISO 35. En esta definición, el término “incertidumbre” se refiere tanto a la “incertidumbre de la medida” como a la incertidumbre asociada al valor de la propiedad cualitativa, tal como su identidad y secuencia. El término “trazabilidad” incluye tanto la trazabilidad metrológica del valor de la magnitud como la “trazabilidad del valor de la propiedad cualitativa”. Los valores de las magnitudes especificadas de los materiales de referencia certificados requieren una trazabilidad metrológica con una incertidumbre de medida asociada (Hibbert, 2006).

Certificación de un material de referencia: Procedimiento que establece el (los) valor (es) de una o más propiedades de un material o sustancia mediante un proceso que garantiza la trazabilidad a una realización precisa de las unidades en las que se expresan los valores de las propiedades, y eso conduce a la emisión de un certificado.

Certificado de material de referencia. Documento que acompaña a un material de referencia certificado que establece uno o más valores de propiedad y sus incertidumbres, y confirma que se han llevado a cabo los procedimientos necesarios para garantizar su validez y trazabilidad.

Incertidumbre de medida. parámetro no negativo que caracteriza la dispersión de los valores atribuidos a un mensurando, a partir de la información que se utiliza.

La incertidumbre de medida incluye componentes procedentes de efectos sistemáticos, tales como componentes asociadas a correcciones y a valores asignados a patrones, así como la incertidumbre debida a la definición. Algunas veces no se corrigen los efectos sistemáticos estimados y en su lugar se tratan como componentes de incertidumbre. El parámetro puede ser, por ejemplo, una desviación típica, en cuyo caso se denomina incertidumbre típica de medida (o un múltiplo de ella). En general, la incertidumbre de medida incluye numerosas componentes. Algunas pueden calcularse mediante una evaluación tipo A de la incertidumbre de medida, a partir de la distribución estadística de los valores que proceden de las series de mediciones y pueden caracterizarse por desviaciones típicas. Las otras componentes, que pueden calcularse mediante una evaluación tipo B de la incertidumbre de medida, pueden caracterizarse también por desviaciones típicas, evaluadas a partir de funciones de densidad de probabilidad basadas en la experiencia u otra información.

Trazabilidad metrológica: Propiedad de un resultado de medida por la cual el resultado puede relacionarse con una referencia mediante una cadena ininterrumpida y documentada de calibraciones, cada una de las cuales contribuye a la incertidumbre de medida.

En esta definición, la referencia puede ser la definición de una unidad de medida, mediante una realización práctica, un procedimiento de medida que incluya la unidad de medida cuando se trate de una magnitud no ordinal, o un patrón. La trazabilidad metrológica requiere una jerarquía de calibración establecida. (Zschunke, 2000)

La ILAC considera que los elementos necesarios para confirmar la trazabilidad metrológica son: una cadena de trazabilidad metrológica ininterrumpida a un patrón internacional o a un patrón nacional, una incertidumbre de medida documentada, un procedimiento de medida documentado, una competencia técnica reconocida, la trazabilidad metrológica al SI y los intervalos entre calibraciones. Algunas veces el término abreviado “trazabilidad” se utiliza en lugar de “trazabilidad metrológica” así como para otros conceptos, como trazabilidad de una muestra, de un documento, de un instrumento, de un material, etc., sin embargo, es preferible utilizar el término completo “trazabilidad metrológica” para evitar confusión.

Patrón de medida: (comúnmente llamado patrón) Realización de la definición de una magnitud dada, con un valor determinado y una incertidumbre de medida asociada, tomada como referencia. Ejemplos: Patrón de masa de 1 kg, con una incertidumbre típica asociada de 3 μg . Resistencia patrón de 100 Ω , con una incertidumbre típica asociada de 1 $\mu\Omega$. Patrón de frecuencia de cesio, con una incertidumbre típica relativa asociada de 2×10^{-15} . Disolución tampón de referencia con un pH de 7,072 y una incertidumbre típica asociada de 0,006.

La “realización de la definición de una magnitud dada” puede establecerse mediante un sistema de medida, una medida materializada o un material de referencia. El término “realización” se emplea aquí en su sentido más general. Se refiere a tres procedimientos de “realización”. El primero, la realización stricto sensu, es la realización física de la unidad de medida a partir de su definición. El segundo, denominado “reproducción”, consiste, no en realizar la unidad a partir de su definición, sino en construir un patrón altamente reproducible basado en un fenómeno físico, por ejemplo, el empleo de láseres estabilizados en frecuencia para construir un patrón del metro, el empleo del efecto Josephson para el volt o el efecto Hall

cuántico para el ohm. El tercer procedimiento consiste en adoptar una medida materializada como patrón. Es el caso del patrón de 1 kg (Zschunke, 2000).

Características físicas: Los materiales de referencia pueden ser gases, líquidos o sólidos. Cada El estado de la materia tiene sus características y problemas específicos relacionados con la preparación y manipulación de los materiales de referencia. Además, los materiales de referencia sólidos ofrecen la posibilidad de considerar características a granel, características localizadas y características de distribución espacial.

Los materiales de referencia gaseosos, a menudo llamados gases de referencia o gases de calibración, se aplican principalmente en el análisis de gases, que incluye el análisis de la composición de la mezcla de gases, el análisis de impurezas traza en los gases puros y la medición de las propiedades fisicoquímicas del gas, como el valor calorífico de combustibles gaseosos Al ingresar a este campo de la química analítica, uno tiene que acostumbrarse a la característica de que los gases son sustancias volátiles y casi inmateriales, que se manejan exclusivamente en sistemas cerrados.

Los materiales de referencia líquidos suelen ser soluciones acuosas que contienen cantidades definidas de uno o varios analitos especificados, por ejemplo, iones de metales pesados. Su uso típico es la calibración de instrumentos analíticos, por ejemplo, espectrómetros de adsorción atómica. Sin embargo, las soluciones de calibración de ninguna manera se limitan al análisis elemental. Entre muchos otros, las soluciones de compuestos orgánicos traza en solventes orgánicos se usan en análisis ambiental, soluciones de materiales de suero en análisis clínicos y soluciones de sales inorgánicas en la medición de conductividad electrolítica.

Como regla general, las soluciones de calibración se preparan sintéticamente, disolviendo cantidades medidas de sustancias puras en cantidades medidas de disolvente. Las principales fuentes de posibles errores a dominar son las impurezas de las sustancias parentales y el disolvente.

Similar a las mezclas de gases, las soluciones de calibración se pueden preparar con alta precisión, mientras que pueden surgir problemas en el almacenamiento y manejo. Entre otras, las soluciones de calibración pueden sufrir contaminación por componentes del aire. (por ejemplo, el dióxido de carbono afectará cualquier solución alcalina estándar), contaminación por lixiviación de los materiales del recipiente, evaporación del disolvente (por ejemplo, a

temperatura ambiente las soluciones acuosas almacenadas en botellas de plástico pueden exhibir una mejora significativa debido a la difusión del vapor de agua), y degradación de Analitos inestables (Wampfler & Rösslein, 1998).

Los materiales de referencia para química analítica están diseñados para realizar uno o varias propiedades. Estas pueden ser una especie química pura, la composición de una mezcla o una propiedad fisicoquímica.

Las sustancias puras son, por supuesto, utópicos. Lo que se necesita en realidad son sustancias donde el contenido total de impurezas es muy bajo e, igualmente importante, conocido de forma segura. Sin embargo, esta condición no es fácil de cumplir en la práctica. Esto se debe al hecho de que la determinación directa del componente principal, por ejemplo, la fracción de masa de cobre en un material de cobre puro en un nivel de 99.999%, generalmente carecerá de la precisión requerida, que sería 10^{-6} (error: 0,0001 %). Por lo tanto, la única salida es identificar todas las impurezas potenciales, determinar estas y restar del 100%. Este enfoque, sin embargo, tiene el inconveniente de que, al menos en principio, se pueden pasar por alto las impurezas significativas, como ha sucedido con los gases en los metales.

El tipo más importante de propiedad suministrada es la composición de la mezcla, es decir, el contenido de uno o varios analitos especificados en una mezcla. Evidentemente, los materiales de referencia de composición desempeñan el papel de estándares de medición para las mediciones de composición, es decir, para el análisis químico cuantitativo. Rara vez se requiere una composición de mezcla completa, una excepción prominente es el gas natural, donde la composición completa se usa para determinar el valor calorífico. Como regla general, solo se determina el contenido de uno o algunos analitos específicos, junto con una especificación cualitativa o semi-cuantitativa de la matriz. Los materiales de referencia de composición están diseñados de manera correspondiente, como realizaciones de composiciones de referencia relevantes para la práctica analítica.

Sin embargo, los materiales de referencia también se utilizan para realizar varias referencias valores de propiedades fisicoquímicas. Ejemplos destacados son: calor de combustión (ácido benzoico), puntos fijos de la Escala Internacional de Temperatura (zinc, estaño y otros

metales), y puntos fijos en la escala de pH IUPAC² (soluciones amortiguadoras). Además, los materiales de referencia sólidos se pueden usar para obtener propiedades localizadas, como la composición u otras propiedades de las capas superficiales, o propiedades de distribución espacial, como la distribución del tamaño de poro en poros materiales. Los elementos como los bloques de dureza se llamarían objetos de referencia en lugar de materiales de referencia. De todos modos, existe un amplio rango entre los materiales a granel de los cuales se toman muestras de alícuotas para la medición y los artefactos que se usan como una entidad.

Se han desarrollado subdivisiones mucho más finas con respecto a los tipos de propiedades suministradas en catálogos de materiales de referencia de organismos como el Instituto Nacional de Ciencia y Tecnología (NIST) y la Oficina de Referencia de la Comunidad Europea (BCR) y en la base de datos COMAR³. En un documento reciente de ILAC⁴ estas clasificaciones se han fusionado en un sistema de clasificación detallado, comenzando con cinco categorías principales como sigue:

Categoría A: Composición química. Materiales de referencia, ya sea compuestos químicos puros o matrices de muestra representativas, ya sean naturales o con analitos añadidos (por ejemplo, grasas animales enriquecidas con pesticidas para el análisis de residuos), caracterizados por uno o más valores de propiedades químicas o fisicoquímicas.

Categoría B: Propiedades biológicas y clínicas. Materiales de referencia similar a la Categoría A, pero caracterizado por uno o más productos bioquímicos o valores de propiedad clínica, por ejemplo: actividad enzimática.

Categoría C: Propiedades físicas. Materiales de referencia caracterizados por uno o más valores de propiedades físicas, por ejemplo: punto de fusión, viscosidad, densidad.

Categoría D: Propiedades de ingeniería. Materiales de referencia caracterizados para uno o más valores de propiedades de ingeniería, por ejemplo: dureza, resistencia a la tracción, características superficiales.

Categoría E: Propiedades varias. Estas categorías principales se subdividen en subcategorías, que emplean hasta tres niveles adicionales. Como ejemplo, una aleación de aluminio

² IUPAC: Unión Internacional de Química Pura y Aplicada.

³ COMAR. Comisión de Materiales de Referencia del Instituto Federal de Investigación de Materiales y Ensayos.

⁴ ILAC. International Laboratory Accreditation Cooperation: Cooperación Internacional de Acreditación de Laboratorios.

caracterizada por el contenido de componentes menores como Mn, Si, Cu, Ni y Cr sería listado bajo composición química - metales - metales no ferrosos - aleaciones de aluminio.

Calificación Metrológica: Los materiales de referencia son los principales componentes básicos de las cadenas de trazabilidad en Química analítica. Como tal, sus características metrológicas, en particular la incertidumbre de las propiedades suministradas y la posición en una jerarquía de trazabilidad, son elementos de interés focal para el aseguramiento de la calidad.

Con respecto al primer calificador, la incertidumbre de las propiedades suministradas, hay dos requisitos principales: la incertidumbre debe ser conocida y adecuada para su propósito. Por lo tanto, los materiales de referencia pueden clasificarse según el nivel de incertidumbre (cuanto más bajo, mejor) y según el nivel de fiabilidad y autenticación de la declaración de incertidumbre.

Hasta ahora, en química analítica no se ha establecido un sistema análogo, con la excepción de campos específicos en el análisis de gases (por ejemplo, mediciones de escape de automóviles). Esto tiene que ver con el hecho de que la comparación de estándares analíticos generalmente implica sub-muestreo y pretratamiento de la muestra, mientras que los estándares físicos, por ejemplo: dos bloques de calibración, a menudo se pueden comparar directamente.

Por lo tanto, en química analítica, la incertidumbre asociada con los enlaces de trazabilidad es a menudo mucho mayor, con la consecuencia de que las largas cadenas de trazabilidad son ineficaces. En la actualidad, la única clasificación ampliamente aceptada de los materiales de referencia relacionados con aspectos metrológicos se encuentra entre "materiales de referencia certificados", y "materiales de referencia internos", que es el nombre común de los materiales de referencia preparados por los usuarios para sus propios fines. Estas dos clases difieren claramente con respecto al nivel de autenticación, pero no necesariamente con respecto al nivel de incertidumbre.

Recientemente, sin embargo, se han hecho esfuerzos considerables para establecer el concepto de "materiales de referencia primarios" como un análogo de los estándares primarios de medición. El punto de partida de esta iniciativa fue la fundación del "Comité Consultatif pour la Quantite de Matiere" (Comité Consultivo para la Cantidad de Materia (CCQM) en 1993,

como un nuevo comité de la Convención del Medidor, relacionado con la unidad SI "mole", con la tarea de desarrollar conceptos, métodos y estructuras para metrología de alto nivel en química analítica.

Como una de sus primeras acciones, el CCQM adoptó una definición general de un "método primario de medición", destinado a servir como una definición más precisa de lo que a menudo se ha llamado un método absoluto o un método definitivo. Los materiales de referencia primarios fueron entonces definidos como materiales de referencia cuyos valores se determinaron utilizando un método primario.

Las definiciones formales adoptadas por el CCQM son las siguientes (Quinn, 1997):

"Un método primario de medición es un método que tiene el más alto cualidades metrológicas, cuya operación se puede describir y comprender completamente, para lo cual se puede escribir una declaración de incertidumbre completa hacia abajo en términos de unidades SI, y cuyos resultados son, por lo tanto, aceptados sin referencia a un estándar de la cantidad que se está midiendo".

"Un material de referencia primario es uno que tiene las cualidades metrológicas más altas y cuyo valor se determina mediante un método primario".

En la actualidad, sin embargo, para los materiales de referencia certificados, el valor (certificado) normalmente se determina en un estudio inter laboratorio, como un valor de consenso derivado de los resultados obtenidos por diferentes laboratorios expertos que utilizan varios métodos independientes. No hay razón por la cual este procedimiento no deba calificar, en principio, para la generación de materiales de referencia de nivel primario. Sin embargo, las condiciones cruciales serían que solo se admiten métodos validados con incertidumbre específica y que solo se asigna un valor de consenso si los resultados individuales concuerdan dentro de los límites de incertidumbre especificados. Recientemente, este punto de vista también ha sido ampliamente aceptado por el CCQM. Además, el concepto de "método primario de medición" debe complementarse con el de un "método primario de preparación", aplicable a la preparación de mezclas o soluciones a partir de sustancias puras.

Método de preparación: Los materiales de referencia se pueden preparar de acuerdo con diferentes procedimientos, principios o incluso "filosofías". Los materiales gaseosos y líquidos son más frecuentes preparado sintéticamente. Sin embargo, los materiales de referencia sólidos

están cargados de fuertes efectos matriciales. Por lo tanto, particularmente en el análisis ambiental, se prefieren los materiales naturales analizados a los materiales sintéticos.

La preparación de un material de referencia de sustancia pura implica dos pasos principales. Primero se purifica una materia prima apropiada, es decir, se eliminan las impurezas. Como regla general, la purificación de alto nivel requiere técnicas altamente especializadas, adaptadas al material, las impurezas y el nivel de impurezas en cuestión. En segundo lugar, se especifica el contenido de impurezas residuales. Esto está hecho para dos propósitos diferentes. Como ya se mencionó anteriormente, la determinación directa de la pureza, es decir, del contenido del componente principal, por ejemplo, la fracción de masa de cobre en un material de cobre puro, generalmente carecerá de la precisión requerida. Por lo tanto, la pureza casi siempre se determina indirectamente, es decir, Las impurezas identificadas se determinan y restan del 100%. Además, se pueden usar sustancias puras con impurezas cuantificadas como materiales de referencia para el análisis de trazas.

Como regla general, las soluciones sintéticas se prefieren a las soluciones naturales, en gran medida por las siguientes razones:

- las mezclas naturales a menudo contienen componentes no deseados en la mezcla, que pueden afectar negativamente la estabilidad de la mezcla o interferir con la determinación de analitos especificados en las aplicaciones previstas;
- para mezclas naturales a menudo no será práctico establecer la composición completa, es decir, el contenido de todos los componentes hasta el nivel de traza;
- pueden prepararse mezclas estacionarias (por ejemplo: mezclas en botellas presurizadas) con una precisión mucho mayor (0.1% relativa y mejor), usando el gravimétrico método, que la precisión disponible por análisis;
- Las mezclas con analitos a niveles extremadamente bajos o analitos reactivos no pueden mantenerse lo suficientemente estable en contenedores y, por lo tanto, debe prepararse "en línea" (Zschunke, 2000).

Uso previsto: Los materiales de referencia se utilizan principalmente para la calibración de instrumentos analíticos, es decir, la determinación de la relación entre la respuesta del instrumento y el contenido del analito, y la validación de los métodos analíticos, es decir, la evaluación del rendimiento del método, en particular la precisión. Recientemente, los

"materiales de prueba de aptitud", diseñados para su uso en estudios de rendimiento entre laboratorios, han recibido considerable atención.

La función básica de los materiales de referencia en química analítica es proporcionar valores de referencia de composición química o propiedades fisicoquímicas (Zschunke, 2000).

Calibración de sistemas de medición: En el análisis de composición por métodos instrumentales, la cantidad objetivo, por ejemplo, el contenido de un analito especificado en una matriz especificada, a menudo no se mide directamente. En cambio, se mide una respuesta instrumental, que debe ser convertido en un contenido analito. Para determinar la relación entre la respuesta instrumental y el contenido de analito, la respuesta se mide por calibración de muestras con contenido de analito conocido, cubriendo el rango de medición. De la comparación entre las respuestas medidas y los valores de referencia del contenido de analito, se derivan los parámetros de la curva de respuesta utilizando modelos de ajuste estadístico (por ejemplo, pendiente e intersección de una línea recta o de algún otro modelo de ecuación de orden superior), incluidas las incertidumbres en estos parámetros. Mediante estos datos, el contenido de analito de una muestra desconocida se puede predecir a partir de su respuesta medida y de la incertidumbre de la respuesta medida y las incertidumbres de los parámetros de la curva de respuesta se puede calcular la incertidumbre del contenido de analito previsto (Zschunke, 2000).

Evaluación de métodos de medición: Como parte de un estudio de validación del método, se determina el sesgo potencial y se corrige si es significativo, utilizando materiales de referencia cuya matriz coincide estrechamente con la de las muestras que se analizarán, a menudo solo una muestra de validación, debido a la falta de materiales de referencia de matriz adecuados. Para determinar el sesgo potencial, el método analítico se aplica a las muestras de validación, y los resultados se comparan con los valores de referencia atribuidos a los materiales de referencia usados. Alternativamente, el método analítico bajo investigación y un método de referencia (es decir, un método cuya incertidumbre es conocida y suficientemente pequeña) se aplican en paralelo a las muestras apropiadas, y los resultados del método candidato se comparan con los del método de referencia.

Esta comparación se realiza y evalúa en una serie de tres pasos de la siguiente manera:

- se comparan los resultados de medición y los valores de referencia correspondientes, teniendo en cuenta las incertidumbres relevantes;
- si se encontró un sesgo significativo, se aplica una corrección de sesgo, preferiblemente por ajuste del procedimiento o instrumentación, o mediante cálculo utilizando un factor de corrección o un término de corrección aditiva, por ejemplo;
- la incertidumbre de los resultados de las mediciones futuras, incluida la corrección de sesgo, se calcula mediante la combinación de dos contribuciones: la incertidumbre del resultado de la medición no corregida y la incertidumbre de la corrección.

Mediante este procedimiento, la precisión del método analítico se remonta a los valores de referencia, incluidas sus incertidumbres, atribuidos a las muestras de validación. Por lo tanto, estos datos deben estar bien establecidos por sí mismos (por ejemplo, valores certificados) o trazables a estándares de referencia reconocidos (Zschunke, 2000).

Prueba de aptitud (PT, del inglés *Proficiency test*).

Una tendencia importante que produce demanda de materiales de referencia de se ha desarrollado un tipo especial durante la última década. Esta tendencia es hacia un mayor uso de las pruebas de aptitud en relación con la acreditación de laboratorio. Básicamente, en las pruebas de aptitud, los participantes analizan muestras ciegas idénticas, sin embargo, cuyo contenido de analito (u otro valor de propiedad) es conocido por el organizador, y el rendimiento se evalúa mediante la comparación de los resultados de los participantes con el valor objetivo, utilizando una medida de rendimiento adecuada, como la puntuación z (ISO/CASCO, 2010). Para este propósito, el valor objetivo debe estar bien establecido, por ejemplo: de un análisis de referencia independiente (Rasberry, 1998).

Este procedimiento ya se reconoce claramente como insuficiente. Como consecuencia, los organizadores de esquemas de PT demandan cada vez más muestras de PT con valores objetivo bien establecidos. Un ejemplo destacado de un esquema de prueba de aptitud "trazable por SI" es el Programa Internacional de Evaluación de Mediciones (IMEP) del IRMM.

Evidentemente, los requisitos sobre los materiales de PT son básicamente los mismos que para los materiales de referencia: sus valores de propiedad deben estar suficientemente bien establecidos, homogéneos y estables para ser utilizados para el propósito previsto. Sin embargo, una mayor incertidumbre puede ser aceptable que para un material de referencia certificado análogo, y no se requiere prueba de estabilidad a largo plazo. Por lo tanto, los materiales de PT podrían prepararse en una línea de producción separada o en conjunto con una línea de producción de MRC, donde parte del material se libera después de las pruebas preliminares de estabilidad, con valores asignados en un estudio preparatorio inter laboratorio.

Trazabilidad: "La trazabilidad es propiedad del resultado de una medición o del valor de un estándar por el cual puede relacionarse con referencias establecidas, generalmente estándares nacionales o internacionales, a través de una cadena ininterrumpida de comparaciones, todas con incertidumbres declaradas" (Comisión Guatemalteca de Normalización, 2013).

La trazabilidad de los valores certificados es un requisito esencial para el estado de los materiales de referencia. Sin embargo, la trazabilidad no es solo un valor en sí mismo; más bien es una condición previa esencial para establecer la comparabilidad de los resultados de medición.

En el caso de materiales de referencia certificados, el certificador normalmente no refiere otros materiales de referencia, sino directamente a las unidades del SI [kg] o [mol] o a las normas escritas que describen un método de medición. La referencia directa a las unidades estándar internacionales [kg] o [mol] se logra mediante la introducción de cantidades pesadas de elementos o compuestos suficientemente puros como patrones en el proceso analítico. La calibración, por lo tanto, es una parte importante del procedimiento de certificación, pero de ninguna manera es la única.

Para los usuarios, un material de referencia certificado es la herramienta más importante para lograr la trazabilidad de sus propios resultados de medición. Incluso pueden extender la cadena de trazabilidad de las comparaciones hacia abajo al referirse al MRC en el proceso de definición de materiales de referencia secundarios y estándares de trabajo (Zschunke, 2000).

Evaluación de datos: influencia de la homogeneidad y estabilidad en la confiabilidad de cantidades certificadas.

Los materiales de referencia certificados se utilizan para la calibración de instrumentos analíticos (espectrometría de emisión de chispas, XRF) y especialmente para controlar la precisión de los resultados analíticos. Para un cálculo impecable de la precisión utilizando MRC, se deben cumplir las siguientes condiciones:

La composición de cualquier muestra del material de referencia certificado debe corresponder perfectamente a los valores certificados declarados en el certificado.

Esta condición tiene que ser válida por el tiempo total de garantía de estabilidad.

Si un resultado obtenido por análisis del MRC es significativamente diferente a el valor certificado (el área de incertidumbre del análisis de control no se superpone con el área de incertidumbre del valor certificado), entonces para el usuario debe ser una conclusión lógica que el resultado del análisis de control implica un error sistemático considerando una probabilidad estadística adecuada de error.

La cuestión de la relevancia con respecto a la magnitud de la variación no está influenciada por estas consideraciones. Por lo tanto, la homogeneidad y la estabilidad son dos aspectos importantes que influyen de manera crítica en la confiabilidad de las cantidades certificadas y la calidad de los MRC.

La influencia de la estabilidad en la calidad de los MRC: La estabilidad de los componentes de un MRC tiene una influencia esencial en la fiabilidad de un valor certificado, así como en la homogeneidad. Pero esta influencia solo puede tenerse en cuenta en el contexto de la incertidumbre del valor certificado.

La variación de la cantidad real de un componente MRC causada por la inestabilidad depende del tiempo. Este efecto se expresará como una descomposición del componente (compuestos orgánicos) o por reacción con el entorno de la muestra (oxígeno, dióxido de carbono, humedad). Con respecto al caso más frecuente que es una pérdida del analito y sin considerar los casos que involucran un aumento dependiente del tiempo en la cantidad (pérdida de solvente, contaminación por O, C o H), se pueden sacar las siguientes conclusiones.

No existe una conexión causal entre la contribución relativa a la incertidumbre causada por la reproducibilidad de la prueba inter laboratorio y las posibles heterogeneidades y la inestabilidad. Debido a esto, el límite superior de confianza (inestabilidad no tomada en

cuenta) deriva a valores más bajos y se aproxima al valor certificado. El límite inferior del intervalo de confianza se aleja del valor certificado.

La consecuencia es que en el caso de componentes inestables de un MRC o una materia prima inestable con frecuencia encontrará resultados de un análisis de control que son significativamente más bajos que el valor certificado. Los valores significativamente más altos que el valor certificado serán menos comunes.

Tal interpretación errónea solo es evitable si la dependencia del tiempo de la estabilidad es bien conocida y la contribución de la inestabilidad a la incertidumbre se tiene en cuenta en el momento de la certificación. Por lo tanto, durante la producción de sustancias orgánicas volátiles o altamente oxidables, las investigaciones para evaluar la homogeneidad y la estabilidad deben integrarse en el procedimiento de certificación (Zschunke, 2000).

7 Estado del arte

En 2019, Herwahyu et al (Herwahyu Krismastuti & Hamim, 2019), realizó una investigación en condiciones similares a la presente investigación, en la que preparó dos formulaciones de agua residual sintética (fabricación de una muestra de agua similar al agua residual natural) con el fin de certificar una de las dos formulaciones como material de referencia local y evaluarlo en un ensayo de intercomparación, con laboratorios que requerían demostrar competencia técnica, mantener la acreditación o por disposiciones regulatorias. El estudio demostró que las dos formulaciones eran aptas para convertirse como Material de Referencia Certificado, pero solo se escogió una por la facilidad que presentaba en su preparación.

Felipe Medeiros et al. (Medeiros de Albano & Schwengber ten Caten, 2014), realizaron una revisión exhaustiva sistemática de las investigaciones reportadas sobre la importancia de los ensayos de intercomparación y los Materiales de Referencias relacionadas con estos. Encontraron que, entre los años 2005 y 2012 la producción científica en esta área registró un importante aumento: 113 publicaciones en revistas indexadas y otras 34 referencias adicionales. La mayoría de las conclusiones reportadas se orientan a la importancia del análisis estadístico utilizado sobre los datos de los ensayos, la función de distribución de probabilidad utilizado cuando se asignó el valor de referencia del material de referencia por consenso, los criterios para seleccionar los parámetros de estudio de homogeneidad y estabilidad, el vínculo con los ensayos de intercomparación y la determinación de la incertidumbre de los valores asignados.

Ewa Bulska et al. (Bulska, Krata, Kalabun, & Wojciechowski, 2017), registran la importancia de desarrollar materiales de referencia en matrices ambientales complejas, utilizando el método primario de diluciones isotópicas, para la asignación del valor de referencia del material preparado.

Siempre es importante regresar a los orígenes para conocer cómo avanza la academia, de esa cuenta Ivanka Lovrenčić (Lovrenčić Mikelic, 2020), reportó la necesidad del fortalecimiento de la enseñanza de los conceptos de acreditación de laboratorios de ensayo y calibración sobre la norma ISO/IEC 17025 a nivel de la educación superior para que las universidades respondan satisfactoriamente a la demanda de profesionales capacitados en el área de la calidad analítica. Algo que ya había comentado Ines Hexsel et al (Hexsel Grochau, Schwengber ten Caten, & de Camargo Forte, 2018), en el artículo “Motivación, beneficios y retos sobre la acreditación ISO/IEC 17025 de laboratorios de instituciones de la educación superior de Norteamérica”. En el artículo destaca las principales dificultades de los laboratorios de investigación y servicio analítico de universidades estatales y cómo estos a través de decisiones institucionales, clientes externos y requerimientos regulatorios los llevan a la acreditación.

8 Objetivos

8.1 Objetivo general:

Preparar un material de referencia de agua potable siguiendo los lineamientos de la norma NTG ISO 17034, para que sea utilizado (por los laboratorios públicos y privados de análisis fisicoquímico de agua) como una herramienta de evaluación de la calidad de los resultados.

8.1.1 Objetivos específicos:

- a) Preparar un material de referencia de agua potable con la homogeneidad suficiente para ser utilizado por laboratorios de análisis físico químicos, como una herramienta para la evaluación de la calidad de sus resultados, siguiendo los lineamientos de la guía ISO Guía 35:2017.
- b) Preparar un material de referencia de agua potable con la estabilidad suficiente para ser utilizado por laboratorios de análisis físico químicos, como una herramienta para la evaluación de la calidad de sus resultados, siguiendo los lineamientos de la guía NTG ISO 17034.
- c) Determinar los valores de referencia del material de referencia preparado para los parámetros de agua potable: dureza total, sulfatos, hierro, cobre y zinc en sus fracciones solubles y conductividad eléctrica.

d) Determinar la incertidumbre de los valores asignados a los analitos de interés del material de referencia preparado, para los parámetros de agua potable: dureza total, sulfatos, hierro, cobre y zinc en sus fracciones solubles y conductividad eléctrica.

8.2 Objetivo general:

Desarrollo de una prueba de intercomparación con laboratorios públicos y privados que tengan interés en la evaluación del desempeño técnico en los parámetros fisicoquímicos seleccionados utilizando el Material de Referencia fabricado.

8.2.1 Objetivos específicos:

e) Desarrollar un ensayo de intercomparación con laboratorios públicos y privados con participación voluntaria para evaluar la competencia técnica de los mismos, utilizando el material de referencia preparado, siguiendo la normativa NTG ISO 17043:2011.

f) Establecer un sistema de gestión de calidad bajo las normas: NTG ISO 17034 (Requisitos generales para la competencia de los productores de materiales de referencia) y NTG ISO IEC 17043 (Evaluación de la conformidad – Requisitos generales para los ensayos de aptitud), necesarias para garantizar la calidad de la fabricación del Material de Referencia de agua potable y la realización del ensayo de aptitud.

9 Hipótesis (si aplica)

- a) Los valores asignados de los analitos del material de referencia son lo suficientemente estables y homogéneos durante el tiempo que dure el ensayo de intercomparación (7 meses).
- b) La incertidumbre declarada para cada valor asignado de los analitos del material de referencia es adecuada para los fines de su uso (como material de referencia).

10 Materiales y métodos

10.1 Enfoque de la investigación

El enfoque de la investigación es **cuantitativo**, dado que el producto final será definido y caracterizado por valores numéricos calculado por ensayos estadísticos extraídos de procedimientos experimentales.

10.2 Método

El método utilizado es el método científico, que a través de la observación y la colección de datos y que cuando se relacionan con la distribución de probabilidad que presentan los datos muestrales se establecen parámetros para caracterizar el fenómeno.

Recurso humano: tres personas constituyen la fuerza de trabajo del presente proyecto. El coordinador del proyecto con grado académico de maestría en química analítica, con estudios en el área de metrología química y la investigadora con grado académico de maestría en toxicología; ambos con conocimiento en la norma COGUANOR NTG 17025. Un objetivo tácito del proyecto es la capacitación de nuevo recurso humano a través del involucramiento de estudiantes de pregrado de la licenciatura de química con el fin de adquirir conocimiento y experiencia en investigación, así como las competencias requeridas para enfrentar retos en el área de investigación.

Recurso institucional: Tanto el coordinador como la investigadora forman parte del Laboratorio de Investigación Química y Ambiente (LIQA), por lo que se tiene acceso a las instalaciones y a los siguientes equipos (considerados como contrapartida): espectrofotómetro de emisión y absorción atómica y sus accesorios, espectrofotómetro de ultravioleta visible, voltamperómetro y equipo y cristalería para titrimetría y potenciometría.

Declaración del Material de Referencia a fabricar: 10 litros de disolución acidificada que contienen concentraciones definidas de los analitos de interés, que simularán una muestra de agua potable. Los analitos o parámetros de interés a declarar son:

Dureza total: sales de calcio y magnesio solubles.

Hierro disponible: sal de hierro (III) soluble.

Zinc disponible: sal de zinc (II) soluble

Cobre disponible: sal de cobre (II) soluble

Sulfato: sal de sulfato soluble, y

Conductividad eléctrica: medida eléctrica que está relacionada con la cantidad de iones disueltos.

Todos los parámetros fisicoquímicos indicados son de análisis obligatorio para muestras de agua potable según la norma COGUANOR NTG 29001, y han sido elegidos bajo los siguientes criterios: analitos representativos (no se podía incluir todos los analitos), factibilidad de medición instrumental y alta estabilidad. La disolución se acidifica para mantener los iones en disolución previniendo pérdidas por precipitación.

Universo de trabajo: Material de Referencia preparado, 10 litros de agua potable (sintética) con analitos disueltos en disolución ácida, a esta disolución se le llamará: lote de trabajo.

Unidad de muestreo: alícuota de 250 mL de agua potable (sintética) almacenado en recipientes de polipropileno con tapa hermética, apropiadamente lavados.

Preparación del material de referencia: En la preparación del Material de Referencia se emplea: agua de grado ultra pura de reciente producción, alícuotas de disoluciones patrones certificadas como materia prima de los analitos de interés y ácido nítrico grado ultra puro. Se mezclan todas las sustancias en un contenedor de 10 L de polipropileno utilizando agitación mecánica (con propela de PTFE). Las mediciones de las disoluciones patrón y de la disolución final (Material de Referencia) se realiza por gravimetría. Las concentraciones nominales de los analitos de interés en el Material de Referencia se calculan con la relación entre el peso de la alícuota de la disolución patrón certificada, la densidad de la misma disolución reportada en el certificado y el peso de la disolución final (Material de Referencia).

Empaque y almacenamiento: La disolución madre preparada se fraccionará en alícuotas de 250 mL llamadas unidades de trabajo. Cada unidad de trabajo se transferirá a un contenedor, de igual capacidad, de polipropileno que puede cerrarse herméticamente y que contiene el volumen de muestra necesario para que el usuario realice los análisis fisicoquímicos de los analitos de interés. Se espera obtener 40 unidades de trabajo y serán almacenadas en un anaquel en condiciones de temperatura ambiente y libre del contacto de los rayos del sol. Cada unidad de trabajo será etiquetada con la información pertinente y un código unívoco.

Estudio de Homogeneidad del Material de Referencia: El objetivo del estudio de homogeneidad es garantizar que la variación de las concentraciones de los analitos de interés, debido a la falta de homogeneidad entre las unidades de trabajo, se encuentran por debajo de la

incertidumbre declarada de cada analito. Para realizar el estudio, se elige una cantidad de unidades de trabajo para analizar, y que por el tamaño tan pequeño del lote de trabajo ($U = 40$ unidades) se utiliza la siguiente ecuación:

$$n_{hom} = \sqrt[3]{n_{tot}} \quad \text{Ecuación 10.1}$$

Donde n_{het} representa la cantidad de unidades de trabajo elegidas para realizar el estudio de homogeneidad y n_{tot} representa la totalidad de las unidades del lote de trabajo. Realizando el cálculo anterior, 4 unidades serán las utilizadas para realizar el estudio de homogeneidad, lo que representa el 10% del lote de trabajo, serán seleccionadas por medio del muestreo aleatorio estratificado.

Los resultados son analizados estadísticamente por el análisis de varianzas de una vía y se debe comparar los resultados de las mediciones con la dispersión bajo condiciones de repetibilidad. Los datos anómalos también son evaluados por la prueba de Grubbs. Todas las pruebas estadísticas se llevan a cabo con un 95% de confiabilidad (ISO/REMCO, 2017).

Estudio de Estabilidad del Material de Referencia: El objetivo del estudio de estabilidad es garantizar que ningún analito pierda sus propiedades asignadas durante el tiempo que se lleve a cabo la prueba de intercomparación o un tiempo definido por el productor del Material de Referencia. Para realizar el estudio se debe de establecer los parámetros del mismo y estos serán: estudio por multipunto (varios puntos durante el tiempo de almacenamiento), en condiciones de medición isócrono (al mismo tiempo), duración del estudio acelerado (6 meses) y condiciones especiales se evaluará si el almacenamiento y el transporte tienen algún efecto sobre la estabilidad de las unidades de trabajo. Se seleccionará una unidad de trabajo por punto espacial (1 cada mes durante 6 meses) por muestreo aleatorio, realizando el análisis por cada muestra por triplicado de forma independiente. La selección del tamaño y método de muestreo están fundamentados en la norma ISO 35. Se realizará el estudio experimental de forma isócrona (al mismo tiempo), y para el análisis estadístico sobre los resultados se utilizará prueba de hipótesis sobre una distribución t de student (ISO/REMCO, 2017).

Asignación de valores de referencia de los analitos de interés: la asignación de valor es el proceso de medición realizado para establecer el valor numérico de la magnitud certificada a

un material y debe ser un buen estimado del “valor real” y no solamente el promedio de una población. En pocas palabras es darle un valor numérico a la concentración del analito de interés con una incertidumbre apropiada, sustentado en procedimientos de análisis estadísticos y la transferencia de trazabilidad metrológica, que es lo que le proporciona el carácter de sustancia patrón.

Los criterios que se aplicaran para la asignación de valor son:

- a) Transferencia de valor de un Material de Referencia Certificado a otro material similar, en este caso el Material de Referencia preparado, aplicando un método de medición por un único laboratorio (LIQA);
- b) y asignación de valor basada en las cantidades utilizadas de patrones certificados en la preparación del Material de Referencia.

Con el enfoque del inciso a, se asigna valor mediante comparación directa de los resultados obtenidos del Material de Referencia “Preparado” con los resultados de un Material de Referencia Certificado similar ya caracterizado (“MRC primario”), el proyecto contempla la adquisición de dos materiales de referencia certificados de matriz semejante de institutos metrológicos internacionales reconocidos. La trazabilidad del Material de Referencia preparado estaría establecida por la misma referencia que el Material de Referencia Certificado “primario”. Los resultados obtenidos en los estudios de homogeneidad serán utilizados para la comparación con los resultados del material de referencia “primario” (ISO/REMCO, 2017)

Estudio de Caracterización y Conmutabilidad del Material de Referencia: En muchos estudios de fabricación o preparación de Materiales de Referencia la caracterización es sinónimo de asignación de valor de la propiedad. Sin embargo, el concepto original de caracterización va más allá. La caracterización es una descripción del estado fisicoquímico, eventualmente termodinámico, del analito y del entorno que lo rodea. Para poder certificar un material de referencia, la norma ISO Guía 35:2017 establece que, en la medida de lo posible, es importante proporcionar información de otros parámetros del Material de Referencia, aunque no se les asigne valor, desde el punto de vista metrológico. Es decir, proporcionar información de la identificación y, cuando aplique, cuantificación de los analitos adicionales a los de interés. Así

como propiedades intrínsecas del Material de Referencia preparado, como, por ejemplo: valor de la densidad o peso específico, concentración de nitratos, cloruros, fuerza iónica, entre otros parámetros que podrían ser de ayuda al usuario.

La conmutabilidad es la propiedad de un material de referencia, demostrado experimentalmente, que proporciona la se puede utilizar para comparar con muestras de diferente matriz. La conmutabilidad está asociada con los métodos analíticos empleados para el análisis del analito de interés. Se evaluará la posibilidad de la conmutabilidad del Material de Referencia preparado con muestras de aguas servidas.

Ensayo de intercomparación: Actividad que tiene como objetivo la evaluación de la conformidad de laboratorios de análisis fisicoquímicos públicos y privados en el alcance de los analitos certificables del Material de Referencia preparado. Se abrirá convocatoria, utilizando las redes sociales para información, en la participación gratuita de los laboratorios que muestren interés para el ensayo de intercomparación. Cada laboratorio participante se le proporcionará una unidad de trabajo para que realice los ensayos correspondientes en un tiempo prudencial con el compromiso de proporcionar dichos resultados. Se contará con un máximo de 25 unidades de trabajo para la misma cantidad de laboratorios participantes. El diseño, la preparación, la ejecución, el análisis de datos y los resultados finales serán llevados a cabo según la Norma ISO/IEC 17043:2011 (Comisión Guatemalteca de Normas, 2011).

10.2.1 Procedimiento general para la evaluación de la homogeneidad según norma ISO 13528:2015.

10.2.1.1 Para realizar una evaluación de homogeneidad para una preparación a granel de ítems de la prueba de aptitud, seguir el procedimiento que se indica a continuación:

Elegir una propiedad (o propiedades) o mensurando(s) para evaluar la homogeneidad.

Elegir un laboratorio para realizar el control de homogeneidad y un método de medición a utilizar. El método debe tener una desviación estándar de repetibilidad (s_r) suficientemente pequeña para que se pueda detectar cualquier falta de homogeneidad significativa. La relación entre la desviación estándar de la repetibilidad del método y la desviación estándar para la

evaluación de la competencia debe ser inferior a 0,5, como se recomienda en el Protocolo Armonizado de la IUPAC (o $1/6$ de δ_E). Se reconoce que esto no siempre es posible, por lo que en ese caso el proveedor de ensayos de aptitud debería utilizar más réplicas.

Preparar y embotellar los ítems de la prueba de aptitud para una ronda del esquema de ensayo de aptitud, asegurándose de que haya suficientes ítems para los participantes en el esquema de ensayo de aptitud y para la comprobación de homogeneidad.

Seleccionar un número g de ítems en su forma embotellada utilizando un proceso de selección aleatorio adecuado, donde $g \geq 10$. El número de ítems incluidos en el ensayo de homogeneidad puede reducirse si se dispone de datos adecuados de controles de homogeneidad anteriores en ítems similares preparados por los mismos procedimientos.

Preparar $m \geq 2$ porciones de prueba de cada ítem (para réplicas) utilizando técnicas apropiadas para el ítem y minimizar las diferencias entre porciones de prueba.

Tomando las porciones de prueba $g \times m$ en orden aleatorio, obtener un resultado de medición para cada propiedad, completando toda la serie de mediciones en condiciones de repetibilidad.

Calcular el promedio general $\bar{\bar{x}}$, la desviación estándar dentro de la muestra s_w y la desviación estándar entre muestras s_s , como se muestra en el inciso 10.2.1 (Fórmulas para evaluar la homogeneidad)

Cuando no es posible realizar mediciones repetidas, por ejemplo, con pruebas destructivas, la desviación estándar de los resultados se puede usar como s_s . En esta situación, es importante tener un método con una desviación estándar de repetibilidad suficientemente baja, s_r .

10.2.2 Criterios de evaluación para control de homogeneidad

10.2.2.1 Se deben usar las tres verificaciones siguientes para garantizar que los datos de la prueba de homogeneidad sean válidos para el análisis:

- a) Examinar los resultados de cada porción del ítem en orden de medición para buscar una tendencia (o deriva) en el análisis; si hay una tendencia aparente, tomar la acción correctiva apropiada con respecto al método de medición, o tener cuidado en la interpretación de los resultados.

- b) Examinar los resultados de los promedios de los ítems por orden de producción; si hay una tendencia seria que hace que el ítem de la prueba de aptitud exceda el criterio en B.2.2 o de otra manera impide el uso del ítem de la prueba de aptitud, entonces: (i) asignar valores individuales a cada ítem de la prueba de aptitud; o (ii) descartar los valores de las réplicas de los ítems significativamente afectados y volver a evaluar el resto para verificar si hay suficiente homogeneidad; o (iii) si la tendencia afecta a todos los ítems, seguir las disposiciones del método cuando no se conoce σ_{pt} (consultar inciso B.2.4. de la Norma ISO 13528:2015)
- c) Comparar la diferencia entre las réplicas (o el rango, si hay más de 2 réplicas) y, si es necesario, evaluar si hay una diferencia estadísticamente significativa entre las réplicas, utilizando la prueba de Cochran (ISO 5725-2). Si la diferencia entre las réplicas es grande para cualquier par, revisar una explicación técnica de la diferencia y, si corresponde, eliminar el grupo atípico del análisis o, si $m > 2$ y la varianza alta es causada por un único valor atípico, eliminar el punto atípico.

NOTA. Si $m > 2$ y se elimina una sola observación, el cálculo posterior de s_w y s_s deberá tener en cuenta el desbalance resultante.

Comparar la desviación estándar entre muestras, s_s , con la desviación estándar obtenida de la prueba del ensayo de aptitud, σ_{pt} . Los ítems pueden considerarse suficientemente homogéneos si:

$$s_s \leq 0,3 \sigma_{pt} \qquad \text{Ecuación 10.2}$$

NOTA 1. La justificación del factor de 0,3 es que cuando se cumple este criterio, la desviación estándar entre muestras contribuye con menos del 10 % de la varianza para la evaluación del desempeño, por lo que es poco probable que la evaluación del desempeño se vea afectada.

NOTA 2. De manera equivalente, s_s se puede comparar con δ_E :

$$s_s \leq 0,1 \delta_E \qquad \text{Ecuación 10.3}$$

10.2.3 Fórmulas para evaluar la homogeneidad según norma ISO 13528:2015.

La estimación de la desviación estándar dentro de la muestra s_w y la desviación estándar entre muestras s_s puede calcularse usando el análisis de varianza como se muestra a continuación. El método que se muestra es para un número elegido g de ítems de la prueba de aptitud, medidos en réplicas m veces (o m réplicas).

Los datos de una verificación de homogeneidad están representados por $x_{t,k}$

donde

t representa el ítem de la prueba de comparación inter laboratorio ($t = 1, 2, \dots, g$)

k representa la porción o réplica del ítem ($k = 1, 2, \dots, m$)

Definir el promedio y la varianza de los ítems de la prueba de aptitud como:

$$\bar{x}_t = \frac{1}{m} \sum_{k=1}^m x_k \quad \text{Ecuación 10.4}$$

$$s_t^2 = \frac{1}{m} \sum_{k=1}^m (x_k - \bar{x}_t)^2 \quad \text{Ecuación 10.5}$$

y la estimación de la varianza entre porciones de prueba como:

$$w_t^2 = \frac{1}{(m-1)} \sum_{k=1}^m (x_k - \bar{x}_t)^2 \quad \text{Ecuación 10.6}$$

Calcular el promedio general:

$$\bar{\bar{x}} = \frac{1}{g} \sum_{t=1}^g \bar{x}_t \quad \text{Ecuación 10.7}$$

la estimación de la varianza de los promedios muestrales:

$$s_{\bar{x}}^2 = \frac{1}{(g-1)} \sum_{t=1}^g (\bar{x}_t - \bar{\bar{x}})^2 \quad \text{Ecuación 10.8}$$

y la varianza dentro de la muestra:

$$s_w^2 = \frac{1}{g} \sum_{t=1}^g s_t^2 \quad \text{Ecuación 10.9}$$

Estime la varianza combinada de s_s y s_w

$$\begin{aligned} s_{s,w}^2 &= \frac{1}{(g-1)} \sum_{t=1}^g (\bar{x}_t - \bar{\bar{x}})^2 + \left(1 - \frac{1}{m}\right) s_w^2 \\ &= s_s^2 + s_w^2 \end{aligned} \quad \text{Ecuación 10.10}$$

Finalmente, estime la varianza entre muestras como

$$s_s^2 = s_{s,w}^2 - s_w^2 = \frac{1}{(g-1)} \sum_{t=1}^g (\bar{x}_t - \bar{\bar{x}})^2 - \frac{1}{m} s_w^2 \quad \text{Ecuación 10.11}$$

NOTA: En el caso de que $s_s^2 < 0$, entonces es apropiado usar $s_s = 0$.

10.2.4 Procedimiento general para evaluar la estabilidad

Consideraciones generales para comprobar la estabilidad:

1. Estas cláusulas brindan orientación para cumplir con los requisitos de estabilidad: Homogeneidad y estabilidad de los ítems del ensayo de aptitud.
2. Cuando exista una certeza razonable a partir de estudios experimentales previos, experiencia o conocimiento previo de que la inestabilidad es poco probable, las evaluaciones experimentales de estabilidad pueden limitarse a una evaluación de cambios significativos en el transcurso de la ronda de pruebas de aptitud, llevada a cabo durante y después de la ronda misma. En otras circunstancias, los estudios de los efectos del transporte y la estabilidad durante la duración típica de una ronda de pruebas de aptitud pueden tomar la forma de estudios planificados antes de la circulación de los elementos de la prueba de aptitud, ya sea para cada ronda o durante los primeros estudios de planificación y factibilidad para establecer transporte y condiciones de almacenaje. Los proveedores de pruebas de aptitud también pueden buscar evidencia de inestabilidad al verificar los resultados informados para una tendencia con la fecha de la medición.

Las siguientes consideraciones se aplican a las evaluaciones de estabilidad:

- 1) Todas las propiedades que se utilizan en el esquema de pruebas de aptitud deben ser controladas o verificarse de otra manera para determinar su estabilidad. Esto se puede lograr con experiencia previa y justificación técnica basada en el conocimiento de la matriz (o artefacto) y el mensurando.
- 2) Se deben ensayar más de 2 ítems si la variabilidad entre los ítems de prueba de aptitud es grande; se deben usar más muestras o más réplicas si la repetibilidad es sospechosa (por ejemplo, si s_w o $s_r > 0,5 \sigma_{pt}$).

NOTA: La Guía ISO 35 proporciona estrategias para minimizar el efecto sobre los estudios de estabilidad de variación a largo plazo en el proceso de medición, como los estudios isócronos o el uso de materiales de referencia estables.

Procedimiento para comprobar la estabilidad durante el transcurso de una ronda de ensayos de aptitud:

Un modelo conveniente para probar la estabilidad en las pruebas de aptitud es probar una pequeña muestra de los ítems al final de una ronda de ensayo de aptitud y compararlos con los ítems probados antes de la ronda, para asegurar que no haya ocurrido ningún cambio durante el tiempo de la prueba de la ronda. La verificación puede incluir una prueba de cualquier efecto de las condiciones de transporte mediante la exposición adicional de los ítems retenidos durante la duración del estudio a los escenarios que representan las condiciones de transporte. Para los estudios destinados únicamente a comprobar los efectos del transporte, la comparación se realiza entre ítems que se envían con elementos de ensayo de aptitud que se conservan en condiciones controladas.

NOTA 1. Los proveedores de pruebas de aptitud pueden usar los resultados de las pruebas de homogeneidad antes de la ronda de pruebas de aptitud en lugar de seleccionar y medir un conjunto separado de elementos de prueba de aptitud.

NOTA 2. Este modelo se aplica por igual a los esquemas de ensayo de aptitud en ensayo y calibración.

Si un proveedor de ensayos de aptitud incluye ítems enviados en la evaluación de estabilidad tomando en cuenta las consideraciones que se aplican a las evaluaciones de estabilidad en

el presente método, entonces los efectos del transporte se incluyen en la evaluación de estabilidad. Si los efectos del transporte se comprueban por separado, se debe utilizar el procedimiento descrito en la sección B.6 de la norma ISO 13528:2015.

A continuación, se presente un procedimiento para la verificación de estabilidad básica utilizando mediciones antes y después de una ronda de pruebas de aptitud:

- a. Seleccionar al azar un número $2g$ de los ítems, donde $g \geq 2$.
- b. Seleccionar un único laboratorio utilizando un único método de medición con buena precisión intermedia.
- c. Medir g ítems antes de la fecha prevista de distribución de los ítems a los participantes. Las mediciones repetidas deben realizarse en un orden totalmente aleatorio.
- d. Reservar los ítems restantes de la prueba de aptitud g en condiciones similares a las condiciones de almacenamiento esperadas en las instalaciones de los participantes.
- e. Tan pronto como sea razonablemente posible, después de la fecha de cierre para la devolución de los resultados de los participantes, medir los g ítems restantes de la prueba de aptitud, utilizando el mismo laboratorio, método de medición y número de repeticiones que en el inciso a, con todas las repeticiones en orden aleatorio.
- f. Calcular los promedios y_1 e y_2 de los resultados de los dos grupos (antes y después), respectivamente.

Pueden utilizarse las siguientes variaciones del procedimiento anterior:

1. El primer grupo de ítems, g , puede omitirse si se dispone de otras mediciones en el conjunto de ítems del mismo laboratorio y método de ensayo. Por ejemplo, se pueden utilizar los datos de un control de homogeneidad anterior.
2. Las condiciones que probablemente aceleren el cambio pueden utilizarse para proporcionar una mayor seguridad de estabilidad.
3. El segundo conjunto de ítems de prueba de competencia puede estar sujeto adicionalmente a las condiciones esperadas en el envío, para incluir una prueba del efecto del envío.

4. Se podrá utilizar cualquier otro diseño y condiciones que, junto con el criterio de control de estabilidad elegido, proporcionen igual o mayor seguridad de estabilidad.

10.2.5 Criterio de evaluación para un control de estabilidad

Comparar la media general de las medidas obtenidas en la comprobación previa a la distribución con la media general de los resultados obtenidos en la comprobación de estabilidad. Los ítems pueden considerarse adecuadamente estables si:

$$|\bar{y}_1 - \bar{y}_2| \leq 0,3 \sigma_{pt}$$

Ecuación 10.12

10.3 Recolección de información

La recolección de los datos se puede establecer de dos fuentes:

- a) Fuente interna: generados dentro del mismo laboratorio de experimentos y evaluaciones del material de referencia. Aquí se incluyen los resultados de la preparación del material de referencia, los resultados de homogeneidad, los resultados de estabilidad y los resultados de la validación de los métodos analíticos.
- b) Fuentes externas: generados por laboratorios participantes en el ensayo de comparación interlaboratorio.

10.4 Técnicas e instrumentos

1.2 Técnicas e instrumentos:

1.2.1 Técnicas analíticas para evaluar los parámetros del material de referencia.

Analitos o mensurandos	Técnica(s) analítica(s)	
Dureza total (como CaCO ₃)	Volumetría (Complexometría)	
Hierro	Espectrofotometría de	Voltamperometría de

Informe final proyecto de investigación 2021

Dirección General de Investigación –DIGI-

Cobre	absorción atómica de flama	redisolución anódica
Zinc		
Sulfatos	Turbidimetría / espectrofotometría visible.	
Conductividad eléctrica	Conductimetría	

10.5 Procesamiento y análisis de la información

Homogeneidad:	Evaluación estadística:	Herramienta estadística:
	Evaluación de tendencias	Regresión lineal, análisis gráfico.
	Identificación de valores anómalos	Prueba de Grubbs (95%)
	Evaluación de la distribución	Pruebas de normalidad
	Variabilidad entre unidades. Estimación de la varianza (s^2) entre muestras	Modelo: $x_{ij} = \mu + \delta_i + \epsilon_{ij}$ Dónde: μ , valor de la población; δ_i , desviación de la unidad i con respecto a μ ; ϵ_{ij} , error aleatorio por la réplica j de la unidad i.
	Variabilidad dentro de unidades. Estimación de la varianza (s^2) dentro de muestras.	
	Incertidumbre de homogeneidad	Comprobar que: $s_{bb} < \frac{\mu_{analito}}{3}$ Dónde: s_{bb} , es la desviación estándar de la pendiente de regresión lineal y $\mu_{analito}$ es la incertidumbre asociada al analito.
Estabilidad:	Evaluación estadística:	Herramienta estadística:
Condiciones de medición: isócrono Duración del estudio: tiempo real (7 meses) Objetivo del estudio: estabilidad por almacenamiento Condiciones de almacenamiento a evaluar: temperatura ambiente (23 °C). Condiciones de referencia: 2 °C. Evaluación multipunto (un punto por cada mes durante 7 meses)		
	Evaluación de tendencias	Regresión lineal, análisis gráfico.
	Identificación de valores anómalos	Prueba de Grubbs (95%)
	Distribución de residuales	Gráfico de normalidad

Informe final proyecto de investigación 2021

Dirección General de Investigación –DIGI-

	Ajuste lineal	Coefficiente de Pearson
Asignación de valor:		
	Asignación por transferencia del valor de un MRC similar	Curva de calibración multipunto con el MRC primario.
	Incertidumbre asociada:	Incertidumbre del MRC primario. Incertidumbre del método escogido. Efecto de la repetibilidad de los resultados.

10.6 Evaluación del desempeño

Para la evaluación del desempeño de los laboratorios participantes se utilizó puntaje z (z-score), siguiendo el criterio del inciso 8.6 definido en la norma ISO 13528:2015: a partir de datos obtenidos en la misma ronda de un esquema de ensayo de aptitud, con la siguiente ecuación:

$$z_i = \frac{x_i - x_{ic}}{\sigma_{pt}} \quad \text{Ecuación 10.13}$$

Donde:

x_i :	Es el valor promedio del parámetro en el ítem de ensayo determinado y reportado por el laboratorio participantes i .
x_{ic} :	Es el valor asignado del parámetro obtenido del análisis estadístico robusto.
σ_{pt} :	Es una estimación de la desviación estándar obtenida del análisis estadístico robusto equivalente al MADe.
z_i :	Es el valor de desempeño del participante i .

Los resultados de desempeño para los laboratorios participantes empleando el puntaje z se establecen bajo los siguientes criterios que se muestran a continuación:

Criterio	Resultado del desempeño
$ z_i \leq 2$	Satisfactorio
$2 < z_i \leq 3$	Dudoso
$ z_i > 3$	No satisfactorio

11 Resultados y discusión

11.1 Resultados:

11.1.1 Resultados de la preparación del material de referencia:

El material de referencia fue preparado utilizando el método gravimétrico, a partir de disoluciones patrón certificadas. La gravimetría ofrece una mayor exactitud en el proceso de medición comparado contra la volumétrica. Se tomaron alícuotas preestablecidas de todos los patrones y que al ser diluidos con el disolvente (agua) alcanzaran la concentración teórica calculada o concentración estimada.

Informe final proyecto de investigación 2021

Dirección General de Investigación –DIGI-

En las siguientes tablas se resume las características y las cantidades de las sustancias patrón certificadas calculadas y los datos del certificado analíticos donde se puede evidenciar la trazabilidad metrológica:

No.	Sustancia patrón	Código	Lote	Período de vigencia:	Concentración indicada en el certificado / corregido*:
1.	Disolución patrón de calcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$)	170373	HC04022873	2020/10/21 2024/10/31	9597 mg/kg \pm 60 mg/kg *
1.1.	Disolución patrón de calcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$)	119778	HC03535678	2020/10/26 2024/10/31	992 mg/kg \pm 5 mg/kg *
2.	Disolución patrón de magnesio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$)	119788	HC01346988	2020/02/05 2023/01/31	984 mg/kg \pm 5 mg/kg *
3.	Disolución patrón de sulfato (Na_2SO_4)	119813	HC04023913	2020/10/21 2023/10/31	1002 mg/kg \pm 4 mg/kg
4.	Disolución patrón de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$)	119786	HC90773586	2019/11/08 2022/10/31	983 mg/kg \pm 5 mg/kg *
5.	Disolución patrón de hierro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$)	119781	HC15460381	2021/02/24 2025/02/28	981 mg/kg \pm 5 mg/kg *
6.	Disolución patrón de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$)	170389	HC87991489	2018/12/19 2021/11/30	9638 mg/kg \pm 60 mg/kg *
6.1.	Disolución patrón de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$)	119806	HC98850506	2019/03/21 2022/03/31	984 mg/kg \pm 5 mg/kg *
7.	Ácido nítrico	100441	Z0627941	2020/03/10 2023/03/31	65,4 % ultrapuro. Elementos de interés < 1,0 ppb (SO_4^{2-} < 200 ppb)
8.	Agua ultrapura	Obtenido por Purificador de agua ELGA, Purelab Q-10. Conductividad: 0,05 $\mu\text{S}/\text{cm}$.			

Tabla: 11.1. (*) Corrección por efecto de pérdida de disolvente por transpiración a través de las paredes del contenedor de la botella sellada, donde: $w(t)$ = fracción de masa del elemento después del almacenamiento en t meses. t = tiempo del almacenamiento, en meses de la botella sellada. $w(t_0)$ = fracción de la masa del elemento que indica el certificado:

Disolución patrón de calcio: $w(t) = 0,230 \cdot t + w(t_0)$

Disolución patrón de magnesio, cobre, hierro: $w(t) = 0,012 \cdot t + w(t_0)$

Disolución patrón de zinc: $w(t) = 0,430 \cdot t + w(t_0)$

Se prepararon aproximadamente 3 litros de disolución para ser utilizados en el ensayo de comparación interlaboratorio. Todas las mediciones fueron gravimétricas por lo que las unidades de medida se encuentran en mg/kg. Empleando un picnómetro se determinó la densidad de la

disolución para establecer la concentración en mg/L. Se midieron alícuotas de los diferentes materiales de referencia certificados utilizando una balanza analítica ($\pm 0,0001$ g) y se mezclaron con agua ultra pura, que también fue medido en una balanza ($\pm 0,01$ g), se mezcló la disolución mecánicamente por 15 minutos a velocidad constante. Posteriormente, la disolución fue envasada en recipientes de polipropileno de 250 mL de capacidad, lavados previamente, agregando 225 mL en cada uno obteniendo 28 ítems de trabajo. Cada uno de las botellas fue etiquetado con la información básica del contenido y el objetivo del uso del mismo, identificando cada botella con un numero correlativo.

11.1.2 Descripción general de los ítems

Cada participante recibió un ítem de ensayo (*), con una presentación de 250 mL y un contenido neto de 225 mL. El volumen de muestra fue seleccionado considerando el volumen mínimo necesario para el análisis de todos los parámetros de análisis requeridos por triplicado. Los ítems de ensayo corresponden a un lote de disolución sintética de agua potable (sin identificación). Los parámetros de análisis de la muestra de comparación interlaboratorio fueron elegidos por varios criterios: son parámetros que se encuentran en la norma guatemalteca NTG 29001, como parámetros de calidad de agua; representatividad de una serie de parámetros que evalúan diferentes características fisicoquímicas y su relativa facilidad de medición. La disolución del material de referencia fue preparada por el Laboratorio de Metrología Química de la USAC (LdMQ/USAC), a partir de la dilución de disoluciones patrón certificadas. Dicha disolución fue envasada por el LdMQ/USAC en botellas de plástico de polipropileno de boca ancha y fueron identificadas con una etiqueta que incluía el código del ítem (figura 1 (**)).

Observaciones:

(*): Un laboratorio participante solicitó un segundo ítem manifestando un accidente de pérdida de muestra. El LdMQ al no tener una política definida sobre el tema y considerando la existencia de más ítems disponibles, aprobó la solicitud. La dirección del LdMQ advierte la necesidad de regular la gestión de este tipo de solicitudes, por lo que en los próximos ensayos se dispondrá de una política definida para el efecto.

(**): Un laboratorio participante recibió una botella no etiquetada y sin empaque. La dirección del LdMQ ha tomado este caso como una falla al sistema de gestión de calidad y está trabajando para evitar de nuevo el incidente.

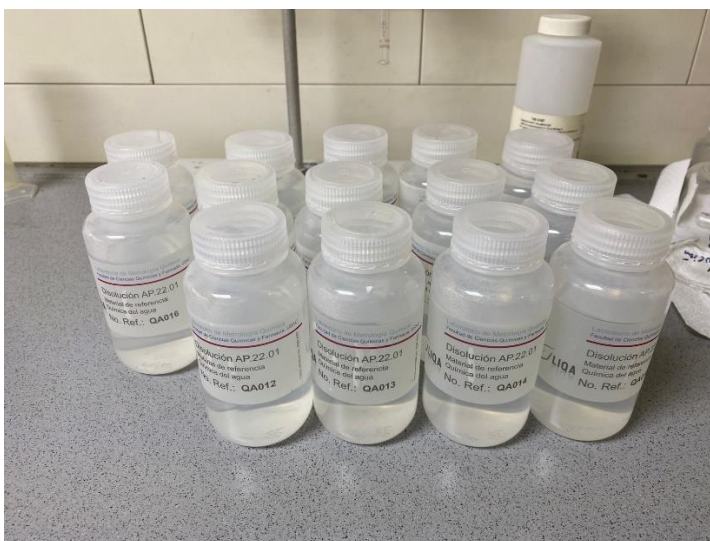


Figura 11.1 Fotografía de botellas de plástico con la disolución del material de referencia. Fuente: LdMQ, 2022/01.

Las botellas que se seleccionaron para ser entregadas a los laboratorios participantes fueron empacadas en sobre de papel manila con una recubierta interna de plástico con burbujas de aire, etiquetada o en su defecto, empacadas en sobres de papel manila simple etiquetada y la botella de plástico recubierta con envoltorio acolchado con burbujas de aire (figura 2). Acompañada con un instructivo de uso y una forma para completar las condiciones de recepción del ítem (PG.12F) almacenadas en una bolsa con cierre hermético.



Figura. 11.2 *Fotografía izquierda:* sobre de papel manila tamaño medio oficio, etiquetado con la información básica de la actividad y la descripción del contenido. *Fotografía derecha:* imagen del interior del sobre de papel manila con el ítem y las instrucciones de uso.
 Fuente: LdQM, 2022/01.

11.1.3 Rango de concentración o de valores de los parámetros del ítem.

En la siguiente tabla se listan los parámetros seleccionados y el rango de fracción de concentración a determinar en la muestra fueron:

No.	Parámetro / analito	Unidad de medida	Rango mínimo	Rango máximo
1.	Conductividad eléctrica	mS/cm	2,00	10,0
2.	Dureza total (como CaCO ₃)	mg/L	40(*)	400
3.	Sulfatos	mg/L	25	200
4.	Cobre(II)	mg/L	0,10	1.50
5.	Hierro(III)	mg/L	0,05	2,00
6.	Zinc(II)	mg/L	5,00(*)	40,0
7.	HNO ₃ (0,05 mol/L)			

Tabla 11.2. Rangos de concentración de trabajo (y de conductividad) para ubicar las diluciones correspondientes a los laboratorios participantes.

(*) Por desviaciones cometidos en el procedimiento de preparación del material de referencia, existen cambios significativos en los rangos de fracción de concentración de algunos de los parámetros de análisis. Los cambios son los siguientes:

Informe final proyecto de investigación 2021

Dirección General de Investigación –DIGI-

No.	Parámetro / analito	Unidad de medida	Rango mínimo	Rango máximo
1.	Dureza total (como CaCO ₃)	mg/L	10	400
2.	Cobre(II)	mg/L	0,10	1,5
3.	Zinc(II)	mg/L	0,5	40,0

Tabla 11.3. Corrección a los rangos de concentración de trabajo a algunos de los parámetros de análisis.

En el caso del cobre(II), la desviación se encontró en que no se transfirió la información correctamente a los documentos de salida de la actividad, en este caso corresponden a los documentos: “Instructivo General. IG.AP.22.01” y el “Instructivo del manejo del ítem. IG.MG.22.01”, éste último acompañaba físicamente al ítem.

11.1.4 Documentos compartidos durante el progreso de la actividad.

Durante la actividad se compartieron diferentes documentos e instructivos que guiaron a los participantes en las diferentes etapas de la actividad:

El documento: IG-AP.22.01 “Instructivo general: ensayo de intercomparación No. AP.22.0.”, dispone de las instrucciones detalladas sobre el evento.

Documento: PG.10F Formato de “Expresión de interés”, documento digital donde el laboratorio participante muestra el genuino interés en participar en la actividad del ensayo de comparación interlaboratorio.

Documento: PG.12F “Condiciones de recepción del ítem”, documento físico donde el responsable de recibir el ítem (muestra de la disolución del material de referencia) describe las condiciones de recepción tales como apariencia, sello, etiquetado, etc.

Documento: PG18F “Informe de resultados del ensayo de intercomparación”, documento digital donde el encargado o responsable de las actividades de análisis químico manifiestan los resultados del análisis realizado al ítem.

11.1.5 Instituciones / Laboratorios participantes:

En la actividad participaron 15 laboratorios, 11 laboratorios privados y 4 laboratorios que pertenecen a instituciones de gobierno. No todas las instituciones participaron en la evaluación de todos los

Informe final proyecto de investigación 2021

Dirección General de Investigación –DIGI-

parámetros de la muestra. A cada laboratorio se le informó sobre el código alfanumérico correspondiente a tres dígitos para usarlo como identificación en el presente informe final, con el fin de mantener la confidencialidad de cada Institución / Laboratorio.

11.1.6 Resultados de homogeneidad:

11.1.6.1 Utilizando los valores de la concentración de sulfatos:

s_x^2	2.03882E-05
s_w^2	5.57457E-05
$s_{s,w}^2$	7.05593E-05
s_s^2	1.48136E-05

s_s	0.0038
σ_{pt}	0.0622
$0,3 \sigma_{pt}$	0.0187

Criterio: $s_s \leq 0,3 \sigma_{pt}$

Es homogéneo

11.1.6.2 Utilizando los valores de la conductividad eléctrica:

s_x^2	0.002569444
s_w^2	0.000214444
$s_{s,w}^2$	0.002748148
s_s^2	0.002533704

s_s	0.0503
σ_{pt}	0.22065
$0,3 \sigma_{pt}$	0.0662

Criterio: $s_s \leq 0,3 \sigma_{pt}$

Es homogéneo

11.1.7 Resultados de estabilidad:

Informe final proyecto de investigación 2021

Dirección General de Investigación –DIGI-

Estabilidad utilizando valores de:	Conductividad (mS/cm)	Sulfatos (mg/L)
Valor antes de la prueba:	7.38	40.15
Valor después de la prueba:	7.35	41.60
σ_{pt}	0.27	5.96
$ y_1 - y_2 $	0.030	1.450
$0,3 \times \sigma_{pt}$	0.081	1.788
Criterio: $ y_1 - y_2 \leq 0,3 \times \sigma_{pt}$		
Resultado:	Estable	Estable

11.1.8 Resultados sobre el ensayo de intercomparación:

11.1.8.1 Introducción.

El siguiente informe presenta los resultados estadísticos del ensayo de comparación interlaboratorio de algunos parámetros que miden la calidad de una muestra de agua potable, como son: conductividad eléctrica, dureza total, sulfatos, cobre(II), hierro(III) y zinc(II) organizado por el Laboratorio de Metrología Química (LdMQ) en colaboración con el Laboratorio de Investigación Química y Ambiental (LIQA) y el financiamiento de la Dirección General de Investigación (DIGI) a través del proyecto de investigación: “Preparación de un material de referencia de agua potable para la evaluación de la conformidad en laboratorios del país”, DES08-2021.

Como dato importante, se le indicó a cada laboratorio que utilizara la metodología que rutinariamente emplea en los ensayos de muestras.

La muestra fue entregada en botellas de plástico herméticos de boca ancha y etiquetados con la información básica de la misma muestra y código único para cada botella. Todas las botellas fueron lavadas apropiadamente para garantizar la limpieza de la superficie interna bajo procedimiento interno del LdMQ, secados y etiquetados. El ensayo de estabilidad aún no finaliza, ya que el material fue preparado en el mes de enero y se planificó que durante los próximos seis meses a partir de la fecha de preparación se evaluará mensualmente. El ensayo de homogeneidad se llevó a cabo completamente, presentando los resultados en el informe final del proyecto de investigación.

Informe final proyecto de investigación 2021

Dirección General de Investigación –DIGI–

Los resultados generados por las Instituciones / Laboratorios participante fueron entregados por el formato (PG.18F) indicado y compartido, por vía del correo electrónico.

El informe final fue elaborado utilizando las técnicas estadísticas recomendadas por la NTG ISO 17043 “, ISO 13528:2015, M. Reichebächer & J. Einax en su obra “Challenges in Analytical Quality Assurance” de (Springer, 2011), entre otras. Aunque el análisis estadístico fue suprimido para obtener la repetibilidad y reproducibilidad entre laboratorios ya que varios de las instituciones participantes no enviaron las réplicas necesarias ni la información de la desviación estándar o incertidumbre de la medida. Los valores asignados de cada parámetro fueron establecidos por varios criterios: material de referencia certificado y valor consensuado de los resultados de los participantes, previa evaluación de datos anómalos.

El desempeño analítico de cada institución / laboratorio participante fue evaluado empleando el estadístico Z score tomando el valor reportado por el laboratorio, el valor de referencia del material / mediana de los datos y una estimación de la desviación estándar utilizando la desviación absoluta de la mediana calculada por el análisis de tendencia central.

11.1.9 Información de la actividad del ensayo de comparación interlaboratorio.

Las actividades desarrolladas para el ensayo de comparación interlaboratorio se listan a continuación con las fechas de las actividades:

Actividad	Fecha	Lugar / vía	Horario
Convocatoria	15/01/2022	Correo electrónico	
Entrega de la muestra	Del 01/02/2022 al 10/02/2022.	LIQA(†)	8:30 a 12:00
Envío de resultados	18/02/2022 (**)	Correo electrónico	Hasta las 23:55 h
Informe y constancias	20/02/2022 (***)	Correo electrónico	Después de 14:00 h

Tabla 11.4. Actividades importantes y fechas relacionadas. (†) Laboratorio de Investigación Química y Ambiental –LIQA–, primer nivel, Edificio T-12. Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia, USAC. Ciudad universitaria, zona 12.

(**) **NOTA:** Debido a retrasos en la entrega de los resultados por parte de algunas instituciones / laboratorios, la fecha final de recepción de los resultados se trasladó para el 25/02/2022 y como

consecuencia también se traslada la fecha para la entrega del informe final del ensayo de comparación interlaboratorio.

(***) El informe se entregó el 25 de marzo de 2022, después de un exhaustivo trabajo de análisis estadístico y aprendizaje.

11.1.10 Resultados generales presentados por los laboratorios.

Consideraciones de confidencialidad:

Como aspectos que señalar al manejo de la confidencialidad de la información del presente ensayo de aptitud se consideran:

- El personal del laboratorio que provee las muestras como el que organiza el ensayo ha firmado un compromiso de confidencialidad sobre la información sensible de los laboratorios participantes y los resultados que los mismos compartieron.
- Toda información entregada por los participantes es confidencial y anónima, sólo conocida por el proveedor y el mismo participante.
- La identidad de los participantes es protegida mediante un código numérico alfanumérico personalizado.

El informe final de resultados, en los que se presentan los resultados y las conclusiones de la actividad, son de libre acceso, respetando el anonimato de los participantes.

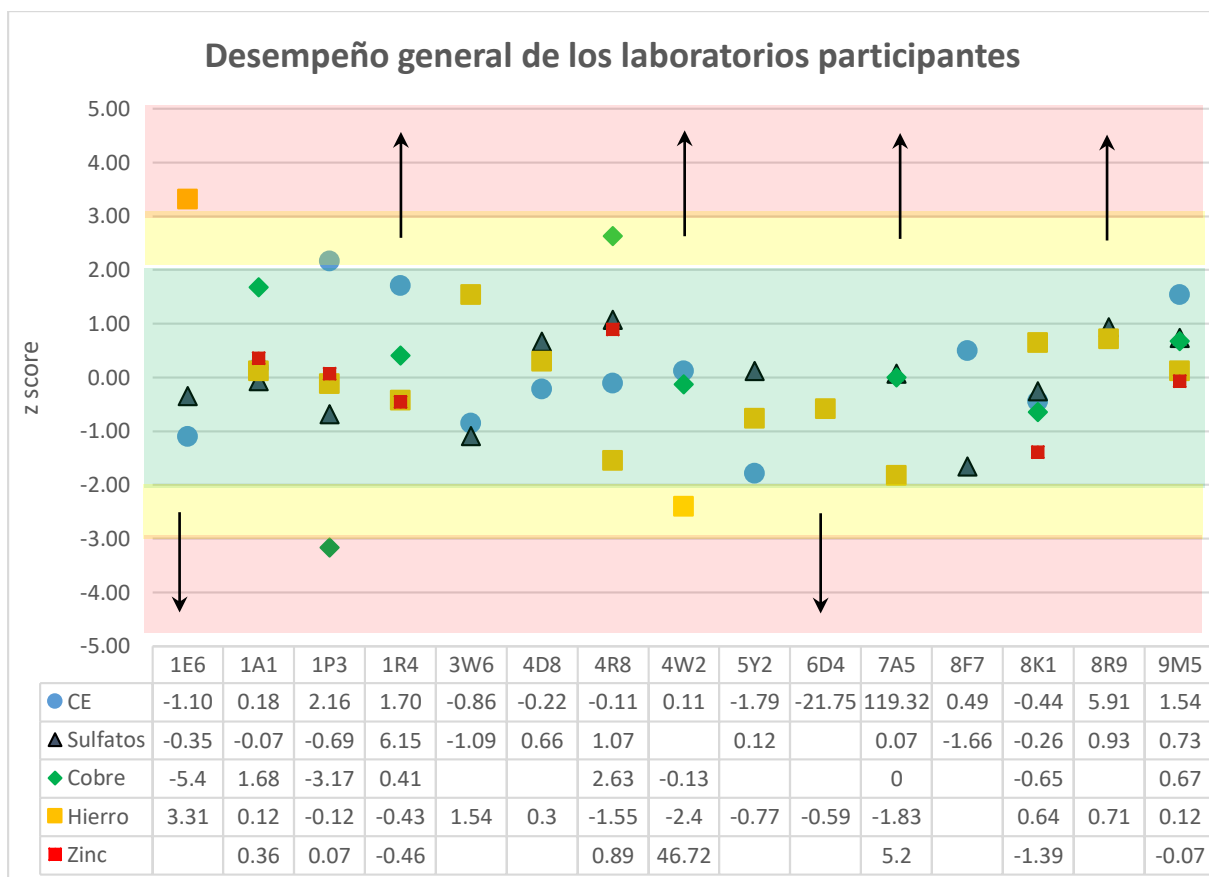
En los resultados correspondientes al ensayo de intercomparación, la identificación de cada laboratorio se encuentra codificada, precisamente para cumplir con la confidencialidad del origen del resultado.

Informe final proyecto de investigación 2021

Dirección General de Investigación –DIGI–

Código del laboratorio	Parámetros evaluados y los resultados enviados por los laboratorios participantes											
	Conductividad eléctrica (mS/cm)		Dureza total (mg/L)		Sulfatos (mg/L)		Cobre(II) (mg/L)		Hierro(III) (mg/L)		Zinc(II) (mg/L)	
1A1	7,39		32,0		41,6		1,26		0,28		0,83	
	0,02	nr	10	nr	0,25	nr	0,05	nr	0,02	np	0,04	nr
1E6	7,08		51,3		38,5		0,37		0,37		NP	
	nr	0,13	nr	nr	nr	nr	nr	0,006	np	0,007		
1P3	7,87		19,4		36,0		0,65		0,27		0,80	
	0,02	nr	1,61	nr	0,82	nr	0,02	nr	0,01	np	0,04	nr
1R4	7,76		16,8		86,7		1,10		0,26		0,75	
	0,01	0,74%	0,178	nr	0,577	0,58%	0,0249	nr	0,011	np	0,01	nr
3W6	7,14		51,3		33,0		NP		0,32		NP	
	nr	nr	nr	nr	nr	nr			nr	nr		
4D8	7,29		NP		46,0		NP		0,29		NP	
	nr	0,16			2,82	nr			0,044	nr		
4R8	7,32		15,1		49,0		1,38		0,23		0,88	
	nr	nr	nr	0,5	nr	2,56	nr	0,084	nr	0,01	nr	0,042
4W2	7,38		169,2		NP		1,03		0,21		5,57	
	0,035	nr	12,6	nr			0,0056	0,048	0,0028	0,015	0,127	0,016
5Y2	6,91		47,0		42,0		NP		0,26		NP	
	nr	6,3	nr	nr	np	np			nr	nr		
6D4	2,08		425		NP		NP		0,26		NP	
	0,007	nr	66,1	nr					nr	nr		
7A5	36,25		NP		41,6		1,05		0,23		1,33	
	nr	nr			np	np	nr	nr	nr	nr	nr	nr
8F7	7,47		246,9		28,8		NP		NP		NP	
	0,58	nr	11,5	nr	0,75	np						
8K1	7,24		65,3		39,2		0,97		0,29		0,65	
	nr	0,05	0,577	2,9	0,762	1,7	0,0207	0,1285	0,008	3,55	0,021	0,128
8R9	8,78		52,4		48,0		NP		0,30		NP	
	nr	nr	nr	nr	np	np			nr	nr		
9M5	7,72		17,2		46,5		1,13		0,28		0,79	
	0,194	nr	0,495	nr	np	0,707	0,0233	nr	0,0141	nr	0,016	Nr

Tabla 11.5. Valores promedio reportados por los laboratorios participantes con los respectivos valores de desviación estándar e incertidumbre. nr: no reportado; NP: no participó. Cada resultado está compuesto por tres valores, el valor principal o central que indica el valor promedio reportado por el laboratorio en las unidades de medida indicada, dos valores ubicados justo abajo: derecha, desviación estándar; izquierda, incertidumbre de la medición. nr = no reportó el dato.



Gráfica 11.1. Esquema donde se muestran los resultados de la evaluación de desempeño de los laboratorios participantes, utilizando puntaje z (z-score). Parámetros evaluados: círculos azules = conductividad eléctrica; triángulos negros = sulfatos; rombos verdes = cobre(II); cuadrados amarillos = hierro(III) y cuadros rojos = zinc(II). Las zonas coloreadas muestran los criterios de desempeño: verde claro: satisfactorio; amarillo: dudoso; y rojo claro: no satisfactorio. Las flechas negras con orientación hacia arriba y abajo indican resultados que se quedan afuera de la gráfica.

La gráfica de la figura 3 denota que la mayoría de los resultados (80%) son satisfactorios, otros resultados se distribuyen entre dudosos (5%) y no satisfactorios (15%).

Informe final proyecto de investigación 2021

Dirección General de Investigación –DIGI-

VALORES ASIGNADOS UTILIZANDO LOS VALORES DE LOS MATERIALES DE REFERENCIA CERTIFICADOS			
Parámetro evaluado	Valor asignado, x_{pt} (unidad de medida)	Incertidumbre expandida $U_{(pt)}^a$ (unidad de medida)	Trazabilidad MRC: (Código/lote)*
Conductividad eléctrica	7,35 (mS/cm)	0,24 (mS/cm)	101203/HC02139203
Dureza Total	16,2 (mg/L)**	- - - - -	119778/HC03535678
			119788/HC01346988
Sulfatos	40,15 (mg/L)	1,40 (mg/L)	119813/HC04023913
Cobre(II)	1,25 (mg/L)	0,028 (mg/L)	119786/HC90773586
Hierro(III)	0,260 (mg/L)	0,006 (mg/L)	119781/HC15460381
Zinc(II)	0,826 (mg/L)	0,019 (mg/L)	119806/HC98850506

Tabla 11.6. Valores asignados para los parámetros de medición de la disolución utilizada como material de referencia.

$U_{(pt)}^a$ Incertidumbre expandida obtenida según norma ISO 13528:2015.

*(Código/lote): Número de código de identificación y número de lote de fabricación asociado a un certificado de análisis con trazabilidad metrológica. Todas las sustancias empleadas provienen de la empresa Merck.

** Valor calculado en mg/L de carbonato de calcio utilizando los certificados de los materiales de referencia certificados (MRC) empleados.

11.1.11 Análisis estadístico.

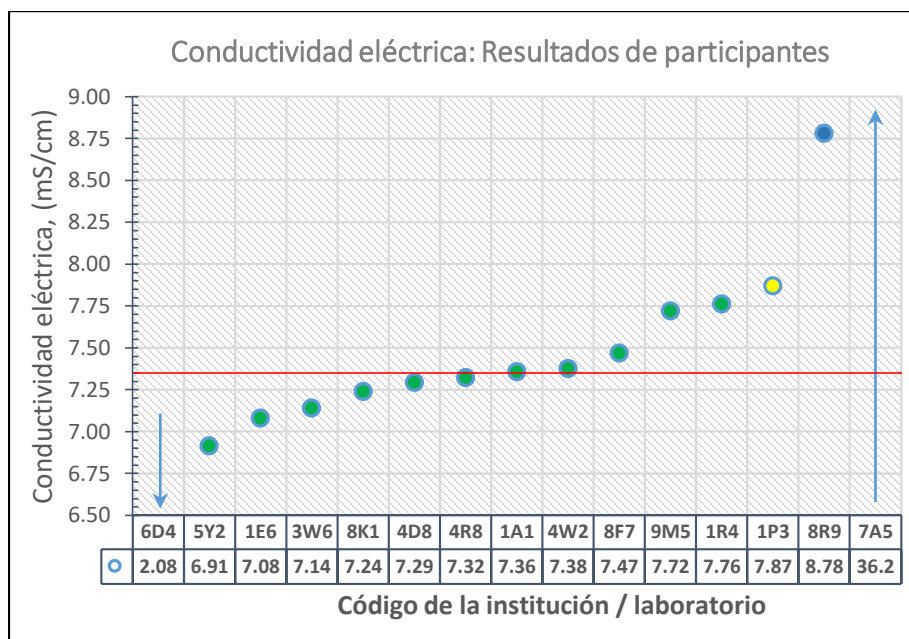
El análisis estadístico de los datos recibidos por parte de las instituciones / laboratorios se basó en los modelos estadísticos indicados en la norma NTG ISO 17043, en la Guía ISO 13528:2015 y otros ejemplares relacionadas con el tema.

En la tablas y gráficos que a continuación se presentan, se encuentran los resultados del análisis estadístico robusto para las instituciones / laboratorios participantes identificados con el código alfanumérico propio.

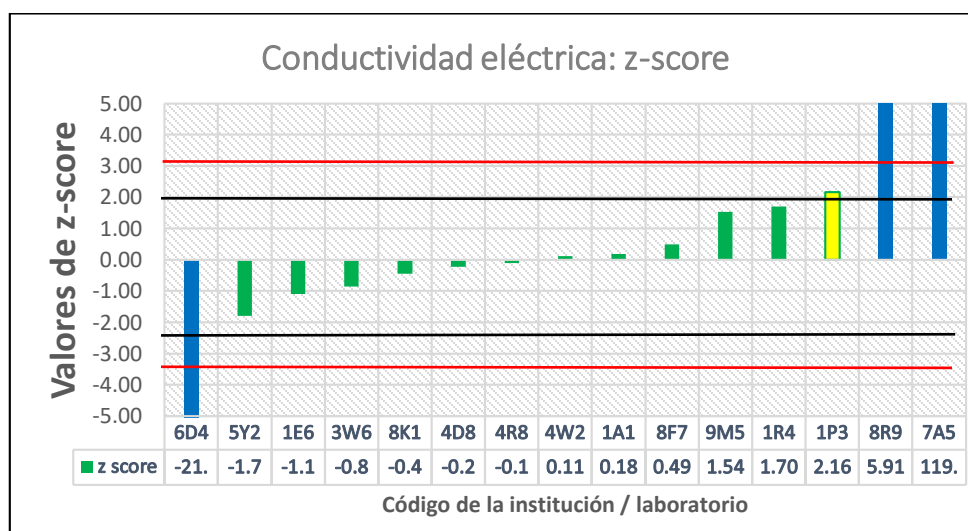
11.1.11.1 Conductividad eléctrica:

CÓDIGO	\bar{x}	S _{rep.}	U _{rep.}	Técnica	z-score	Calificación
6D4	2,08	nr	nr	Conductimetría	-21,75	Anómalo
5Y2	6,91	0,58	nr	Conductimetría	-1,79	Satisfactorio
1E6	7,08	0,0353	nr	Conductimetría	-1,10	Satisfactorio
3W6	7,14	nr	0,16	Conductimetría	-0,86	Satisfactorio
8K1	7,24	0,02	nr	Conductimetría	-0,44	Satisfactorio
4D8	7,29	nr	nr	Electrometría	-0,22	Satisfactorio
4R8	7,32	nr	0,05	Conductimetría	-0,11	Satisfactorio
4W2	7,38	0,01%	0,74%	Conductimetría	0,11	Satisfactorio
1A1	7,39	nr	0,21	Potenciométrico	0,18	Satisfactorio
8F7	7,47	nr	nr	Potenciométrico	0,49	Satisfactorio
9M5	7,72	nr	6,3	Conductimetría	1,54	Satisfactorio
1R4	7,76	0,1945	nr	Conductimetría	1,70	Satisfactorio
1P3	7,87	nr	nr	Conductimetría	2,16	Dudoso
8R9	8,78	0,0069	nr	Conductimetría	5,91	Anómalo
7A5	36,25	nr	0,13	Potenciométrico	119,32	Anómalo

Tabla 11.7. Donde: \bar{x} = valor reportado o promedio aritmético de los valores reportados por las entidades / laboratorios participantes; s_{rep} = desviación estándar reportado por las entidades / laboratorios participantes; U_{rep} = incertidumbre reportada por las entidades / laboratorios participantes; *nr* = no reportó; *z-score* = valor estadístico de desempeño analítico.



Gráfica 11.2. Gráfico de los valores promedio o valores en simple reportados por los laboratorios participantes para la conductividad eléctrica. La línea roja establece la mediana (después de eliminación de datos anómalos). Puntos verdes: resultados satisfactorios; punto amarillo: resultado dudoso; punto rojo: resultado no satisfactorio; punto azul: dato anómalo. la línea azul vertical indica dato fuera de la gráfica.



Gráfica 11.3. Gráfico de barras de z score (5,00 a - 5,00) para ensayo de comparación interlaboratorios en la cual los participantes determinaron la conductividad eléctrica de la muestra. Calificación: Barras de color verde = satisfactorio; amarillo = dudoso y azul = anómalo (no satisfactorio).

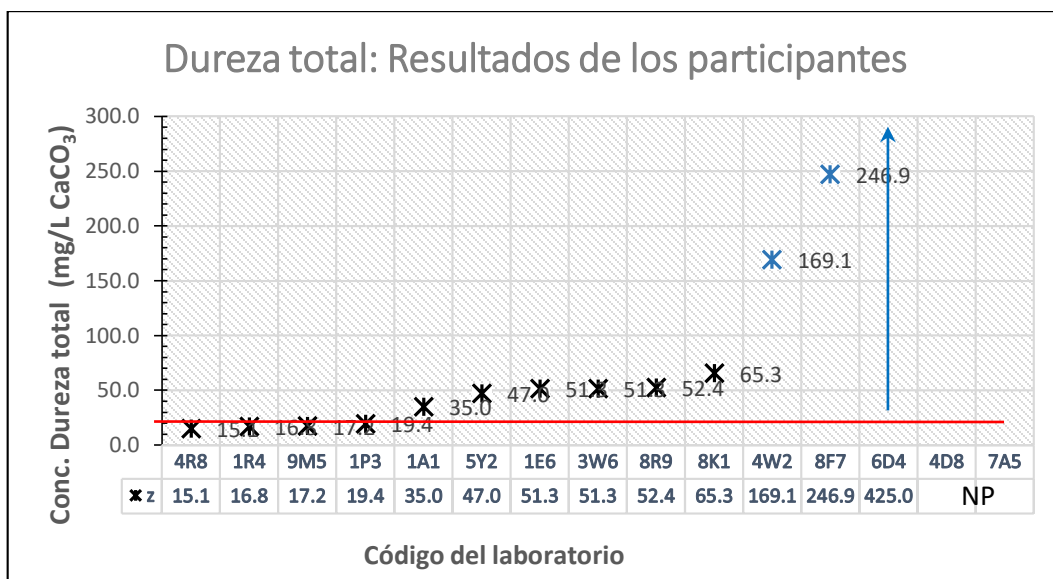
Informe final proyecto de investigación 2021

Dirección General de Investigación –DIGI–

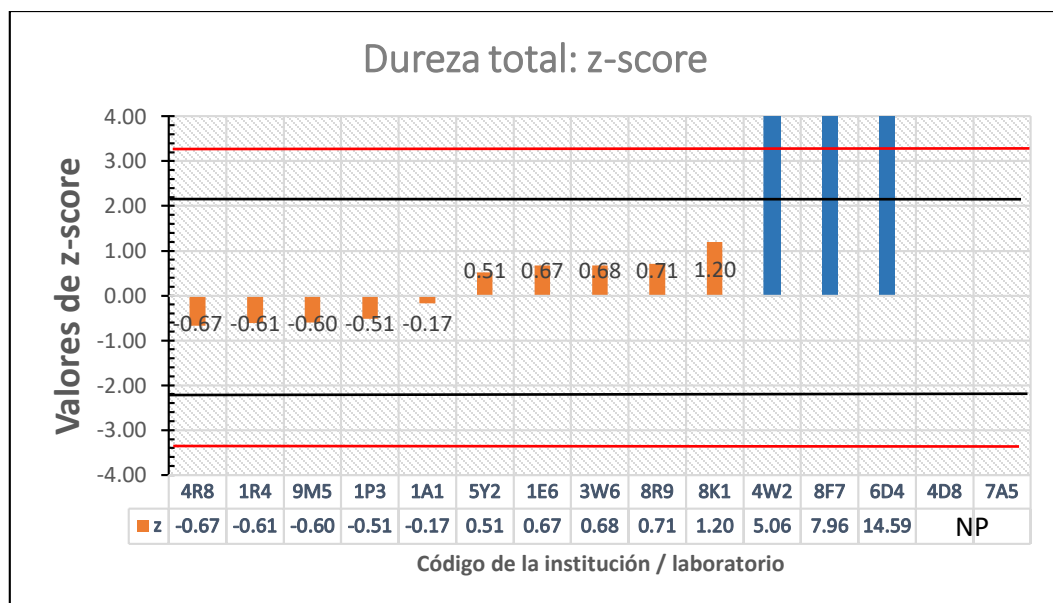
11.1.11.2. Dureza total:

CÓDIGO	\bar{x}	$s_{rep.}$	$U_{rep.}$	Técnica	z-score	Calificación
4R8	15.1	nr	0.5	EAAF	-0.67	Satisfactorio
1R4	16.8	0.18%	nr	ICP	-0.61	Satisfactorio
9M5	17.2	0.495	nr	EAAF	-0.60	Satisfactorio
1P3	19.4	1.61	nr	Volumetría	-0.51	Satisfactorio
1A1	35.0	5.0	nr	Volumetría	-0.17	Satisfactorio
5Y2	47.0	nr	nr	Volumetría Test(*)	0.51	Satisfactorio
1E6	51.3	nr	nr	Volumetría	0.67	Satisfactorio
3W6	51.3	nr	nr	Volumetría	0.68	Satisfactorio
8R9	52.4	nr	nr	Espectrofotometría	0.71	Satisfactorio
8K1	65.3	0.5774	2.9	Volumetría Test(*)	1.20	Satisfactorio
4W2	169.1	12.58	nr	Volumetría Test(*)	5.06	Anómalo
8F7	246.9	11.52	nr	Volumetría	7.96	Anómalo
6D4	425.0	66.144	nr	Volumetría Test(*)	14.59	Anómalo
4D8	NP				NP	No participó
7A5	NP				NP	No participó

Tabla 11.8. Donde: \bar{x} = valor reportado o promedio aritmético de los valores reportados por las entidades / laboratorios participantes; s_{rep} = desviación estándar reportado por las entidades / laboratorios participantes; U_{rep} = incertidumbre reportada por las entidades / laboratorios participantes; nr = no reportó; z-score = valor estadístico de desempeño analítico; NP = No participó. Técnicas: EAAF = Espectrofotometría de Absorción Atómica de flama; ICP = Espectroscopia de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente. (*) Volumetría test: se entiende como método basado en una volumetría que utiliza un kit o juego de reactivos de una marca comercial.



Gráfica 11.4. Gráfico con los valores promedio o valores en simple reportados por los laboratorios participantes para la dureza total. La línea roja establece la mediana (después de eliminación de datos anómalos). La flecha azul indica dato fuera de la gráfica.

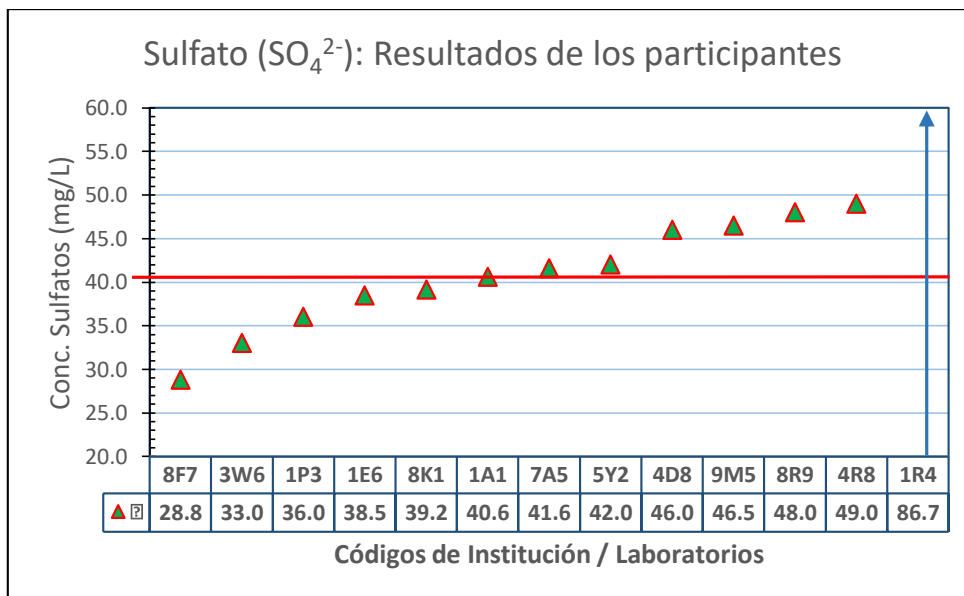


Gráfica 11.5. Gráfico de barras de z-score (4,00 a – 4,00) para una ronda de un ensayo de comparación interlaboratorios en la cual los participantes determinaron la dureza total de la muestra, expresada como mg/L de carbonato de calcio (CaCO₃).

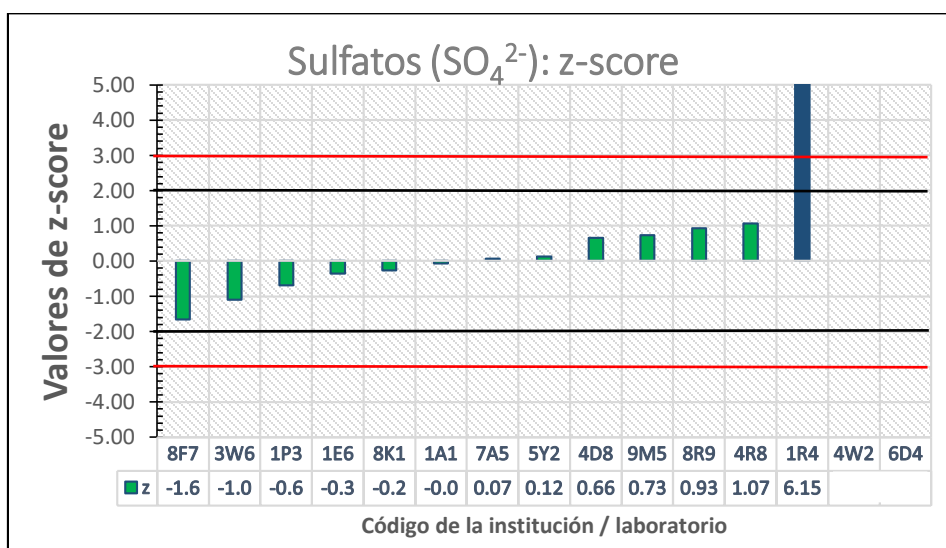
11.1.11.3. Sulfatos:

CÓDIGO	\bar{x}	s_{rep}	U_{rep}	Técnica	z-score	Calificación
8F7	28,8	0,75	nr	Esp. Visible	-1,66	Satisfactorio
3W6	33,0	nr	nr	nr	-1,09	Satisfactorio
1P3	36,0	0,82	nr	Esp. Visible	-0,69	Satisfactorio
1E6	38,5	nr	nr	Esp. Visible	-0,35	Satisfactorio
8K1	39,2	0,7627	1,7	Esp. Visible	-0,26	Satisfactorio
1A1	40,6	nr	nr	Turbidimetría	-0,07	Satisfactorio
7A5	41,6	nr	nr	Turbidimetría	0,07	Satisfactorio
5Y2	42,0	nr	nr	Visible (Supelco)	0,12	Satisfactorio
4D8	46,0	2,82	nr	Turbidimetría	0,66	Satisfactorio
9M5	46,5	nr	0,7071	Esp. Visible	0,73	Satisfactorio
8R9	48,0	nr	nr	Esp. Visible	0,93	Satisfactorio
4R8	49,0	nr	2,56	Spectroquant	1,07	Satisfactorio
1R4	86,7	0,58%	0,5773	Spectroquant	6,15	Anómalo
4W2	NP				NP	No participó
6D4	NP				NP	No participó

Tabla 11.9. Donde: \bar{x} = valor reportado o promedio aritmético de los valores reportados por las entidades / laboratorios participantes; s_{rep} = desviación estándar reportado por las entidades / laboratorios participantes; U_{rep} = incertidumbre reportada por las entidades / laboratorios participantes; *nr* = no reportó; *z-score* = valor estadístico de desempeño analítico; NP = No participó. Técnicas: Esp Visible = Espectrofotometría visible. Spectroquant = Marca comercial de un conjunto de métodos empleando un instrumento analítico y kits o juegos de reactivos específicos.



Gráfica 11.6. Gráfico de los valores promedio o valores en simple reportados por los laboratorios participantes para sulfatos. La línea roja establece la mediana (después de eliminación de datos anómalos). Triángulos verdes con contorno rojo: resultados satisfactorios; la línea azul vertical indica dato fuera de la gráfica.



Gráfica 11.7. Gráfico de barras de *z-score* (5,00 a – 5,00) para una ronda de un ensayo de comparación interlaboratorios en la cual los participantes determinaron la fracción de concentración de los iones sulfato de la muestra.

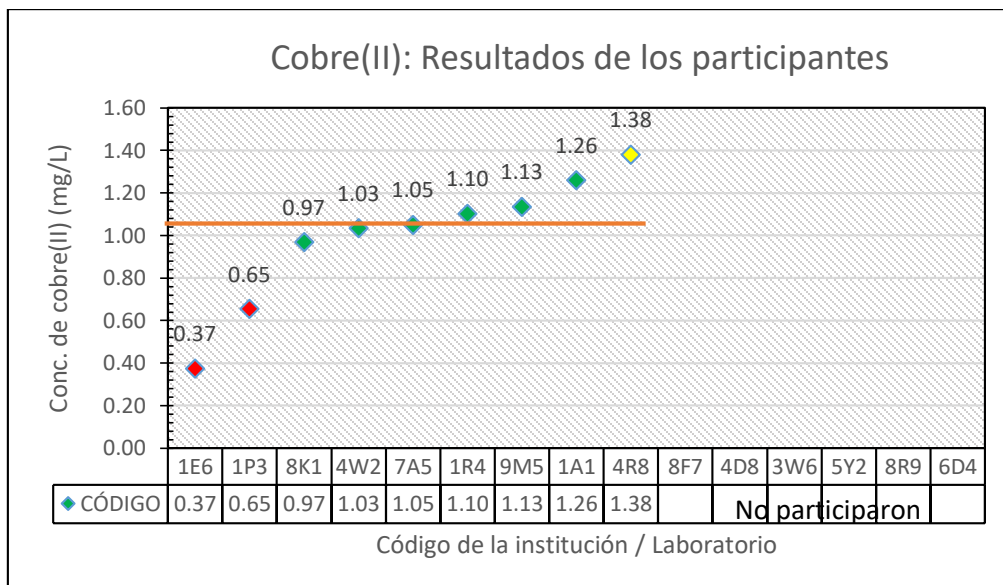
Informe final proyecto de investigación 2021

Dirección General de Investigación –DIGI-

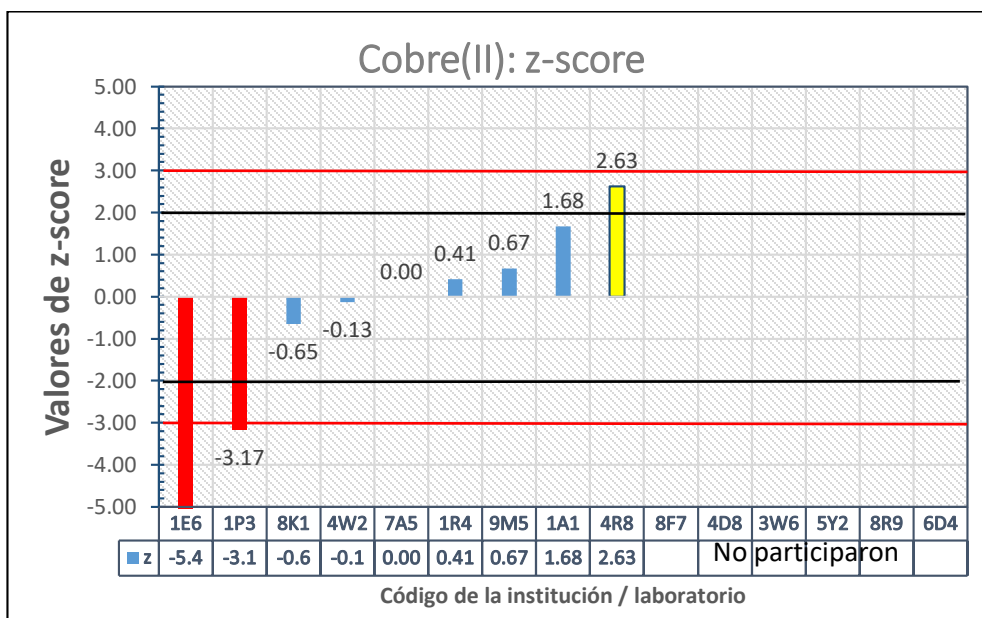
11.1.11.4. Cobre(II):

CÓDIGO	\bar{x}	$s_{rep.}$	$U_{rep.}$	Técnica	z-score	Calificación
1E6	0,37	nr	0,006	Esp. Visible	-5,40	No satisfactorio
1P3	0,65	0,02	nr	Esp. Visible	-3,17	No satisfactorio
8K1	0,97	0,0207	0,1285	EAAF	-0,65	Satisfactorio
4W2	1,03	0,0056	0,048	EAAF	-0,13	Satisfactorio
7A5	1,05	nr	nr	EAAF	0,00	Satisfactorio
1R4	1,10	0,02%	nr	ICP	0,41	Satisfactorio
9M5	1,13	0,0233	nr	Esp. Visible	0,67	Satisfactorio
1A1	1,26	nr	nr	EAAF	1,68	Satisfactorio
4R8	1,38		0,084	EAAF	2,63	Dudoso
8F7	NP				NP	No participó
4D8	NP				NP	No participó
3W6	NP				NP	No participó
5Y2	NP				NP	No participó
8R9	NP				NP	No participó
6D4	NP				NP	No participó

Tabla 11.10. Donde: \bar{x} = valor reportado o promedio aritmético de los valores reportados por las entidades / laboratorios participantes; s_{rep} = desviación estándar reportado por las entidades / laboratorios participantes; U_{rep} = incertidumbre reportada por las entidades / laboratorios participantes; *nr* = no reportó; *z score* = valor estadístico de desempeño analítico; NP = No participó. Técnicas: EAAF = Espectrofotometría de Absorción Atómica de flama; ICP = Espectroscopia de emisión por plasma acoplado; Esp Visible = Espectrofotometría visible.



Gráfica 11.8. Gráfico de los valores promedio o valores en simple reportados por los laboratorios participantes para la concentración de cobre(II). La línea naranja establece la mediana (después de eliminación de datos anómalos). Rombos verdes: resultados satisfactorios; rombo amarillo: resultado dudoso; rombos rojos: resultado no satisfactorio.

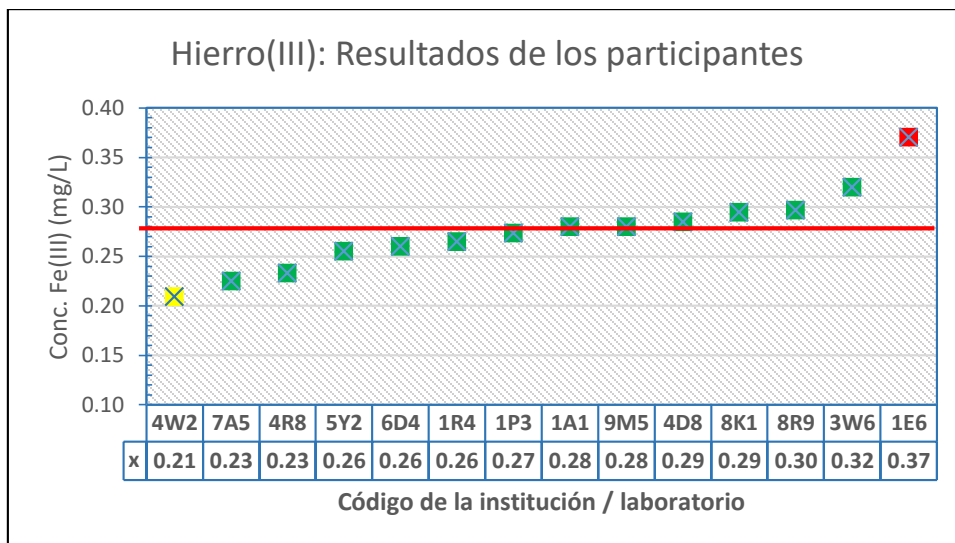


Gráfica 11.9. Gráfico de barras de z score (5,00 a – 5,00) para una ronda de un ensayo de comparación interlaboratorios en la cual los participantes determinaron la fracción de concentración de los iones cobre(II) de la muestra.

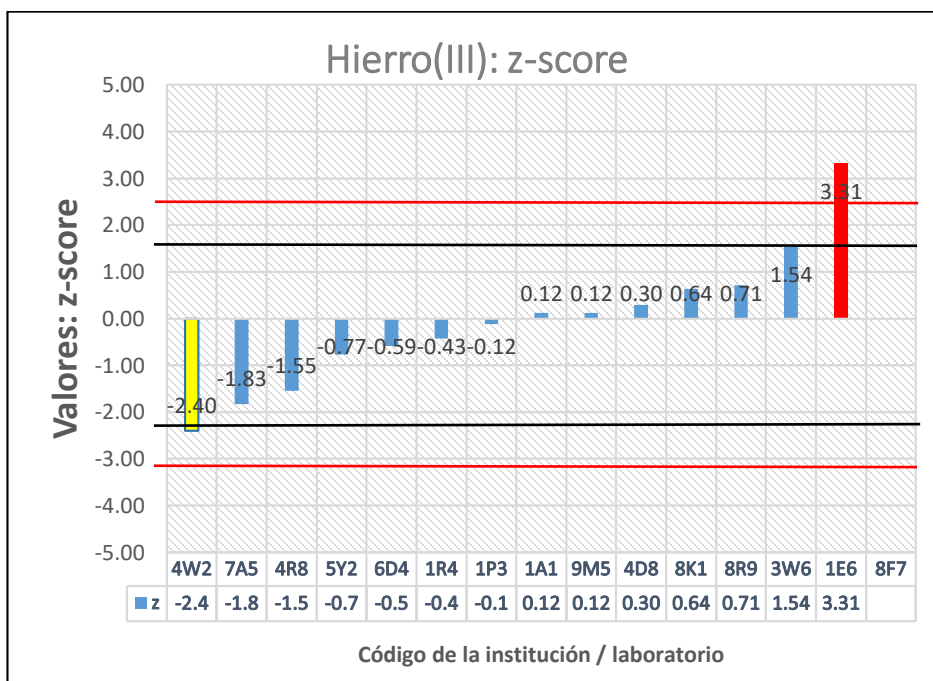
11.1.11.5. Hierro(III)

CÓDIGO	\bar{x}	s_{rep}	U_{rep}	Técnica	z-score	Calificación
4W2	0,21	0,0028	0.015	EAAF	-2,40	Dudosa
7A5	0,23	nr	nr	EAAF	-1,83	Satisfactorio
4R8	0,23	nr	0.01	EAAF	-1,55	Satisfactorio
5Y2	0,26	nr	nr	Espectrofotometría	-0,77	Satisfactorio
6D4	0,26	nr	nr	Spectroquant	-0,59	Satisfactorio
1R4	0,26	0,01%	nr	ICP	-0,43	Satisfactorio
1P3	0,27	0,01	nr	Espectrofotometría	-0,12	Satisfactorio
1A1	0,28	nr	nr	EAAF	0,12	Satisfactorio
9M5	0,28	0,0141	nr	Espectrofotometría	0,12	Satisfactorio
4D8	0,29	0,044	nr	Fotometría	0,30	Satisfactorio
8K1	0,29	0,008	3,5552	EAAF	0,64	Satisfactorio
8R9	0,30	nr	nr	Espectrofotometría	0,71	Satisfactorio
3W6	0,32	nr	nr	Espectrofotometría	1,54	Satisfactorio
1E6	0,37	nr	nr	Espectrofotometría	3,31	No satisfactorio
8F7	NP				NP	No participó

Tabla 11.11. Donde: \bar{x} = valor reportado o promedio aritmético de los valores reportados por las entidades / laboratorios participantes; s_{rep} = desviación estándar reportado por las entidades / laboratorios participantes; U_{rep} = incertidumbre reportada por las entidades / laboratorios participantes; *nr* = no reportó; *z-score* = valor estadístico de desempeño analítico; NP = No participó. Técnicas: EAAF = Espectrofotometría de Absorción Atómica de flama; ICP = Espectroscopia de emisión atómica por plasma inducido.



Gráfica 11.10. Gráfico de los valores promedio o valores en simple reportados por los laboratorios participantes para la concentración de hierro(III). La línea roja establece la mediana (después de eliminación de datos anómalos). Cuadrados verdes: resultados satisfactorios; cuadrado amarillo: resultado dudoso; cuadrado rojo: resultado no satisfactorio.



Gráfica 11.11. Gráfico de barras de z-score (5,00 a – 5,00) para una ronda de un ensayo de comparación interlaboratorios en la cual los participantes determinaron la fracción de concentración de los iones hierro(III) de la muestra.

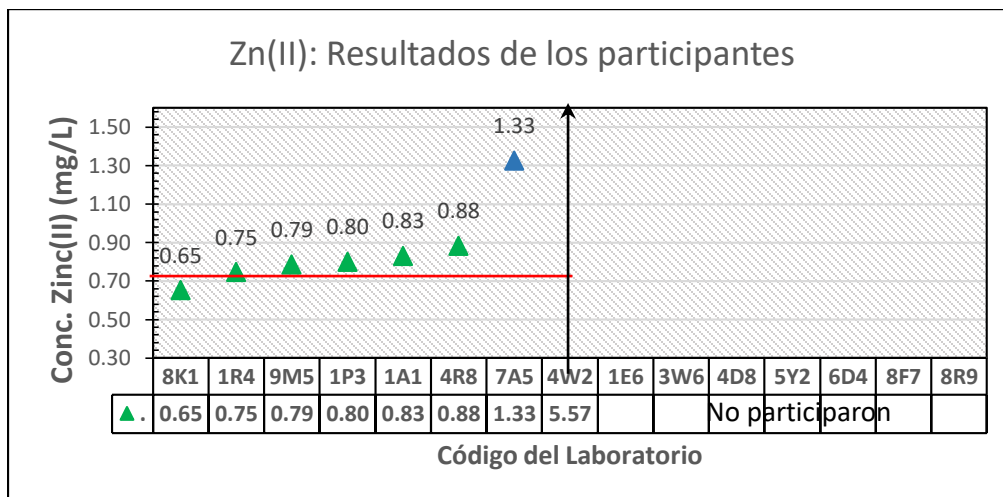
Informe final proyecto de investigación 2021

Dirección General de Investigación –DIGI–

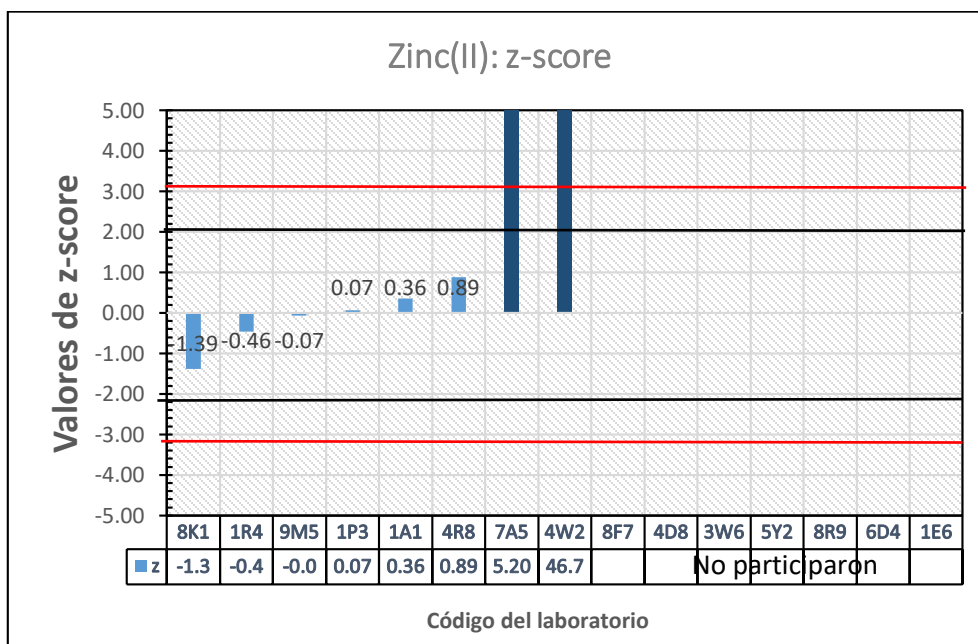
11.1.11.6. Zinc(II)

CÓDIGO	\bar{x}	$s_{rep.}$	$U_{rep.}$	Técnica	z-score	Calificación
8K1	0,65	0,021	0,1285	EAAF	-1,39	Satisfactorio
1R4	0,75	0,01	nr	ICP	-0,46	Satisfactorio
9M5	0,79	0,0163	nr	EAAF	-0,07	Satisfactorio
1P3	0,80	0,04	nr	Esp. Visible	0,07	Satisfactorio
1A1	0,83	nr	nr	EAAF	0,36	Satisfactorio
4R8	0,88	nr	0,042	EAAF	0,89	Satisfactorio
7A5	1,33	nr	nr	EAAF	5,20	Anómalo
4W2	5,57	0,1266	0,0156	EAAF	46,72	Anómalo
8F7	NP					No participó
4D8	NP					No participó
3W6	NP					No participó
5Y2	NP					No participó
8R9	NP					No participó
6D4	NP					No participó
1E6	NP					No participó

Tabla: 11.12. Donde: \bar{x} = valor reportado o promedio aritmético de los valores reportados por las entidades / laboratorios participantes; s_{rep} = desviación estándar reportado por las entidades / laboratorios participantes; U_{rep} = incertidumbre reportada por las entidades / laboratorios participantes; *nr* = no reportó; *z-score* = valor estadístico de desempeño analítico; NP = No participó. Técnicas: EAAF = Espectrofotometría de Absorción Atómica de flama; ICP = Espectroscopia de emisión por plasma acoplado; Esp Visible = Espectrofotometría visible.



Gráfica 11.12. Gráfico de los valores promedio o valores en simple reportados por los laboratorios participantes para el ion zinc(II). La línea roja establece la mediana (después de eliminación de datos anómalos). Triángulos verdes: resultados satisfactorios; triángulos azules: dato anómalo; la flecha negra vertical indica dato fuera de la gráfica.



Gráfica: 11.13. Gráfico de barras de z-score (5,00 a – 5,00) para una ronda de ensayo de comparación interlaboratorios en la cual los participantes determinaron la fracción de concentración de los iones zinc(II) de la muestra (en mg/L). Las barras azules salen de la gráfica.

11.2 Discusión de resultados:

11.2.1 Ensayo de comparación interlaboratorio:

Durante la evaluación estadística los parámetros: conductividad eléctrica, sulfatos, hierro y zinc presentaron una buena homogeneidad y normalidad, previamente eliminando datos anómalos, utilizando la prueba de Grubbs al 95% de confiabilidad. Sin embargo, las pruebas de repetibilidad y reproducibilidad entre laboratorios no fueron posibles concluir las debido a que la mayoría de los laboratorios no enviaron la información de dispersión solicitada (incertidumbre del método o desviación estándar del método) y los datos de origen no presentan el número de repeticiones para evaluarlos. Algunos laboratorios presentaron resultados únicos para cada parámetro, sin réplicas ni reportaron algún valor de dispersión (desviación estándar o incertidumbre).

El número de laboratorios que participaron fue bajo, predecible, considerando que no hay muchos laboratorios interesados en procesos de acreditación o acreditados en el país; pero que establece el tipo de estadística a utilizar: estadística robusta. Se empleó el puntaje z (z -score) como estimador estadístico para evaluación del desempeño analítico, es decir un estimador que sugiere la calidad de trabajo en la medición del parámetro específico. Se calcula como la diferencia entre el resultado del laboratorio participante y el resultado asignado para el parámetro (la entidad coordinadora tendrá la responsabilidad de asignar dicho valor), entre la desviación estándar del ensayo. Los laboratorios que obtuvieron valores de z -score entre $-2,0$ y $+2,0$ se consideran satisfactorios en su desempeño analítico, en otras palabras, que el trabajo generado es de calidad bajo un sistema de gestión adecuado y buenas prácticas de laboratorio bien aplicadas. Los laboratorios que tuvieron valores de z -score entre $+2,0$ y $+3,0$ y entre $-2,0$ y $-3,0$ se consideran dudosos. Finalmente, todos aquellos laboratorios que obtuvieron un z -score por debajo de $-3,0$ y por arriba de $+3,0$ se consideran no satisfactorios y que tienen una mejora continua que resolver.

11.2.2 Homogeneidad de los ítems de ensayo

Se llevó a cabo un estudio de homogeneidad en el contenido de los ítems previo a su distribución entre los participantes, siguiendo los lineamientos de la norma ISO 13528:2015. Los estudios de homogeneidad se enfocaron en dos analitos: conductividad eléctrica y hierro, aprovechando lo indicado por la misma norma, advirtiendo que si varios analitos asumen un comportamiento

similar se puede elegir un subconjunto de analitos para análisis. El estudio consistió en la evaluación de una submuestra de 4 unidades de ítem de ensayo, extraída aleatoriamente. A cada unidad se le midió, por duplicado, los mensurandos de conductividad eléctrica y hierro. Los métodos de medición utilizados fueron por potenciometría para la conductividad electrolítica y por espectrofotometría de absorción atómica de llama para el hierro. A partir de estos resultados, se estimó la variabilidad entre unidades para cada mensurando y se contrastó contra la desviación estándar para la evaluación de aptitud (σ_{pt}), de acuerdo con los lineamientos de la norma ISO 13528:2015. En los dos casos se evidenció contar con suficiente homogeneidad para los propósitos del presente ensayo de comparación.

11.2.3 Estabilidad de los ítems de ensayo

El estudio de estabilidad está en curso, siguiendo los lineamientos de la norma ISO 13528:2015. El estudio de estabilidad consiste en la evaluación de una submuestra de un ítem, extraída aleatoriamente; midiendo, por duplicado, los mensurandos: conductividad eléctrica y sulfato, cada mes por seis meses. Hasta la elaboración del presente informe, se cuenta con los resultados de dos meses. Con dichos resultados, se evaluó la diferencia entre los nuevos promedios y los promedios de los estudios de homogeneidad, contrastando la diferencia contra la varianza (σ^2_{pt}) de este ensayo de comparación interlaboratorio. La prueba estadística utilizada demuestra que no hay diferencias significativas.

11.2.4 Asignación de valores de los parámetros de análisis

Las concentraciones finales para la dureza total, cobre(II) y zinc(II) en la preparación del material de referencia, fueron modificadas por diversas razones, todos los cambios son desviaciones al procedimiento general. Para el caso del zinc(II), la desviación se encontró en la definición del rango de concentración de trabajo indicado en los documentos: “Instructivo General. IG.AP.22.01” y el “Instructivo del manejo del ítem. IG.MG.22.01”. La planificación general estableció como concentración final para zinc(II): 1,20 mg/L, por lo que el valor final en el rango para este elemento debería ser 1,50 mg/L. Lamentablemente, no fue correctamente transferida a los documentos indicados.

Para la dureza total y cobre(II), se trató de otro tipo de desviación. Se utilizaron los patrones de una concentración diferente, 10 veces más diluidas. El valor teórico planificado para la dureza total (entre el calcio y el magnesio) fue de 160 mg/L como CaCO_3 , sin embargo, el valor teórico experimental fue de 16 mg/L como CaCO_3 . El valor teórico planificado para el zinc(II) fue de 8,0 mg/L, el valor experimental fue de 0,80 mg/L (que al final, después del análisis estadístico robusto, produjo 0,783 mg/L). Las dos desviaciones fueron evaluadas y se presentaron como gestión del trabajo no conforme, se realizó un análisis de causa raíz y se generó una acción correctiva. Hasta este punto la actividad ya no se podía detener para un cambio de muestras y la norma permite realizar correcciones documentales en cuanto al resultado final siempre y cuando se realizara el mejor esfuerzo para notificar a los usuarios de los posibles efectos, en este caso, los resultados de las concentraciones finales. Por lo tanto, la acción correctiva será aplicada en la preparación del siguiente material o lote de disolución, debiendo considerarse este informe como documento oficial de notificación de las correcciones de las concentraciones finales de los elementos metálicos bajo estudio.

Procedimiento para la asignación de los valores de los parámetros de análisis:

Se determinaron los valores asignados (x_{pt}) para los parámetros de los iones metálicos (cobre, hierro y zinc), sulfatos y dureza presentes en los ítems de ensayo utilizando materiales de referencia certificados. Se tomaron diferentes alícuotas de los materiales de referencia mezclándose en una disolución final con agua ultrapura.

La asignación de la incertidumbre del material de referencia ($U_{(pt)}$), proviene del análisis de los resultados obtenidos en la preparación gravimétrica con las disoluciones patrón certificadas, las diluciones y los valores de incertidumbre de las disoluciones de los materiales de referencia indicados en los mismos certificados. Los valores de esta manera asignados se contrastaron con pruebas de hipótesis, con los valores promedio aportados por los participantes previo análisis de datos anómalos. Todos a excepción del zinc y dureza total se corrobora los valores asignados por el material de referencia certificada. Para el caso del zinc, hay diferencia significativa entre los valores por lo que el valor final es asignado por consenso de los participantes. El caso de la dureza total merece un apartado completo para el análisis (ver discusión de resultados).

Con la conductividad eléctrica, al no tener un valor certificado, el valor se asignó con los valores en consenso de los participantes, utilizando el método de estadística robusta y las técnicas de evaluación de datos anómalos. Para la asignación de la incertidumbre de medición de la conductividad eléctrica se utilizó la desviación absoluta de la mediana (MADe).

Los resultados de los participantes fueron tratados mediante técnicas estadísticas para la determinación de datos anómalos, evaluación de la normalidad para cada grupo de datos de cada parámetro, y evaluación con análisis robusto (mediana y desviación absoluta de la mediana escalada, MADe), como se recomienda en la norma ISO 13528:2015, para grupo de datos con alta dispersión. Los valores calculados por esta forma se detallan en la tabla 6.

	Parámetros analizados por estadística robusta					
Parámetros de consenso	Conductividad eléctrica (mS/cm)	Dureza total (mg/L)	Sulfatos (mg/L)	Cobre(II) (mg/L)	Hierro(III) (mg/L)	Zinc(II) (mg/L)
x^*	7,39	33,2	41,6	0,995	0,275	0,783
U^*	0,08	10,6	2,5	0,059	0,010	0,052

Tabla 11.13. Mediana de los datos (x^*) y la incertidumbre robusta expandida (U^*), $k = 2$, para un 95 % de cobertura aproximadamente, calculada por el modelo de estadística robusta.

Para evaluar la legitimidad del estudio se compararon los valores de consenso contra los valores asignados con los materiales de referencia certificados utilizados para elaborar la disolución, siguiendo el criterio indicado en la norma ISO 13528:2015 con la siguiente expresión:

$$|x_{pt} - x^*| \leq 2 \sqrt{u_{pt}^2 + (u^*)^2} \quad \text{Ecuación 11.1}$$

Se compararon los resultados de sulfato, cobre(II), hierro(III) y zinc(II). El parámetro de conductividad eléctrica, por obtenerse directamente como valor de consenso no se evaluó y la dureza total se estimó una incertidumbre típica muy grande lo que sugiere que existe evidencia de sesgo. Los resultados de todos los parámetros evaluados pasan el criterio por lo que estadísticamente son iguales los valores de consenso (mediana) y los valores asignados. Esta igualdad se explica porque las incertidumbres obtenidas en el análisis robusto son significativamente elevadas, ocasionando que la curva normal del conjunto de datos de los participantes se traslapa con la curva normal de los valores asignados por MRC.

No se pudo desarrollar un análisis de dispersión con los datos de los participantes, ya que fueron muy pocos los laboratorios que compartieron la incertidumbre de sus mediciones. Y en un par de casos particulares los valores de las incertidumbres son muy grandes, sugiriendo que habrá algún error en su evaluación o en el mejor de los casos una equivocada captura de los datos.

11.2.5 Resultados por parámetro del ensayo de comparación interlaboratorio

El ensayo de comparación inter laboratorio de agua potable No. AP.22.01 se llevó a cabo en los meses de enero y febrero de 2022, realizando el análisis estadístico en el mes de marzo. Los ítems de ensayos fueron sometidos a ensayos de homogeneidad y estabilidad hasta el momento de la prueba, demostraron, según los lineamientos de la norma ISO 13528:2015 contar con la suficiente homogeneidad y estabilidad para cubrir el objetivo del presente ensayo de comparación.

Todos los resultados que los laboratorios enviaron fueron sometidos a ensayos estadísticos para evaluar tendencias, normalidad, datos anómalos, estadística robusta. El análisis de estadística robusta para los parámetros: conductividad eléctrica, sulfatos, cobre(II), hierro(III) y zinc(II) fue realizado por el pequeño tamaño de datos generados por los participantes. Los resultados de dicho análisis presentaron buena concordancia con los valores asignados por material de referencia certificado (MRC). Sin embargo, el criterio utilizado para establecer los valores asignados fue por consenso de los resultados de laboratorios participantes, criterio recomendado por la norma debido al pequeño número de participantes previamente eliminando datos anómalos, utilizando la prueba de Grubbs (95% de confiabilidad). Sin embargo, las pruebas de repetibilidad y reproducibilidad entre laboratorios no fueron posibles concluir las debido a que los datos de origen no presentan el número de repeticiones para evaluarlos. Algunos laboratorios enviaron un único resultado para cada parámetro que participaron, sin réplicas, ni reportaron algún valor de dispersión (desviación estándar o incertidumbre).

El puntaje z (z -score) fue el estimador estadístico utilizado para evaluar el desempeño analítico de los participantes recomendado, también por la norma, al utilizar la estadística robusta.

A continuación, se describe una breve reseña de cada parámetro analítico en su análisis estadístico.

Conductividad eléctrica:

Parámetro que pertenece, según la clasificación metodológica, a las electrométricas. Todos los laboratorios participantes presentaron resultados para esta prueba. Esta es una prueba muy complicada de calcular teóricamente, por lo contrario, sencilla de evaluar experimentalmente. Todos los participantes reportaron haber realizado la prueba con conductímetro (basado en la potenciometría). La prueba de la conductividad electrolítica, como es el nombre correcto de la técnica, es muy dependiente de la temperatura. Lamentablemente, la solicitud de evaluación de esta prueba en el procedimiento original no contempló la medición con corrección de temperatura a 25 °C o al menos proporcionar el dato con medición a temperatura controlada. Algunos laboratorios reportaron la temperatura a la que se realizó la medición, pero todas diferentes a 25 °C. Es muy probable que la variabilidad del resultado por la temperatura se halla incorporado al factor aleatorio en el proceso del análisis estadístico y que no influyera de manera significativa en el resultado final.

Después de una evaluación visual (Tabla 7 y gráfico 2), dos resultados son anómalos por encontrarse muy alejados del conjunto de datos (6D4 y 7A5), comprobándose por prueba de Grubbs la no pertenencia al grupo. Finalmente, el resultado de 8R9 también se encontró anómalo por la misma prueba estadística. Con el resto de los datos cumplió las pruebas de contraste a la normalidad de Shapiro Wilk (Heiberger & Holland, 2015) y d'Agostino-Pearson, lo que significa que los datos pertenecen a una población normalmente distribuida. Finalmente, hay muy poca dispersión de los datos ya que se calculó un coeficiente de variación de 1,12%.

Al no tener un valor guía o teórico para esta prueba, el valor asignado fue por consenso de los resultados de los participantes (eliminando los datos anómalos). La trazabilidad metrológica fue asegurada por el equipo de medición empleado para la validación del método, medición del ítem, estudio de homogeneidad y estudio de estabilidad, que fue calibrado con patrón de disolución de KCl que contiene certificado por NIST (MRC para medición de conductividad eléctrica, C = 0,01 mol/L. Código del producto: 101203; Lote: HC02139203) (tabla 4).

En general, hay una buena respuesta por los participantes para la medición de la conductividad eléctrica. 11 laboratorios marcaron satisfactorio, uno dudoso y tres anómalos (que por oficio se consideran datos no satisfactorios y estadísticamente se consideran que no pertenecen al conjunto bajo estudio).

Sulfatos.

Parámetro representante de los aniones. Existen muchos métodos para la determinación de la concentración de sulfatos en función de las condiciones de la disolución; sobre todo, de la concentración del ion sulfato, la cantidad de muestra y la presencia de interferentes. Los métodos más utilizados se concentran en gravimétricos y la nefelometría (que puede emplear un turbidímetro o un espectrofotómetro visible). En esta prueba, dos laboratorios no participaron. Todos los laboratorios, excepto uno, que participaron en esta prueba informaron que utilizaron la nefelometría (técnica que determina la luz dispersa por partículas sólidas en suspensión) con diferentes fuentes bibliográficas del método. La variación de la temperatura, en un rango de 10 °C no causa error apreciable.

Realizando una evaluación visual (Tabla 9 y gráfica 6) se sospecha que el dato de 1P4 es anómalo lo que se confirma con la prueba de Grubbs. No se encontraron más datos anómalos. Con el resto de los datos cumplieron las pruebas de normalidad de Shapiro Wilk y d'Agostino-Pearson, con un coeficiente de variación de datos normalizados en 12,2%, estadístico que revela alta dispersión, pero que era esperado por la misma prueba ya que bibliografía metodológica reporta recuperaciones desde 85 al 91%.

El valor asignado para la prueba de sulfatos se realizó por el criterio del uso de material de referencia certificado (MRC) y por el valor de consenso de los resultados de los participantes. Se decidió evaluar el desempeño analítico por puntaje z (z -score) empleando el criterio por consenso de resultados debido a la alta dispersión que presentan los datos y por el número pequeño de participantes. Sin embargo, la norma 13528:2015 aconseja certificar la evaluación del análisis estadístico del estudio comparando el valor de consenso de los resultados contra el valor asignado con el material de referencia certificado utilizado para elaborar la disolución, siguiendo la ecuación 11.1.

Para el método de sulfatos, se cumple el criterio de la expresión anterior, por lo que se puede argumentar que el valor asignado por consenso de los resultados de laboratorios participantes y el valor asignado por uso de material de referencia certificado no presentan sesgo.

Finalmente, la evaluación estadística de sulfatos fue la que mejor se comportó de todos los parámetros evaluados, ya que sólo hubo un dato anómalo y todos los demás puntaron satisfactoriamente.

Dureza total

La dureza total se define como la suma de las concentraciones de calcio y magnesio, ambas expresadas como carbonato de calcio, en miligramos por litro (APHA, AWWA, WEF, 2017); Existen dos métodos muy generalizados: dureza por cálculo y el método titrimétrico AEDT. El primer método, dureza por cálculo, establece la determinación de la concentración de calcio y magnesio por otros métodos y posterior suma como carbonatos de calcio. El segundo método, titrimétrico, es un método complexométrico utilizando AEDT como agente quelante reaccionando bajo condiciones específicas. De los 13 laboratorios que participaron para este parámetro, tres lo realizaron con el método de dureza por cálculo, uno por espectrofotometría y nueve por titrimetría. Evaluando visualmente los resultados de los participantes (gráfica 4), se observan claramente tres sub grupos bien definidos: el primer subgrupo, datos obtenidos por el método de dureza por cálculo (espectroscopía de emisión y absorción atómica y uno de titrimetría) con una mediana de 17,0 mg/L CaCO_3 ; el segundo subgrupo, datos obtenidos por el método titrimétrico con una mediana de 51,3 mg/L CaCO_3 y el tercer subgrupo, datos obtenidos por el método titrimétrico con una mediana de 246,9 mg/L CaCO_3 . Está claro que existe una dispersión enorme (CV = 50%) y no cumplen con los ensayos de contraste de normalidad (Shapiro Wilk y d'Agostino-Pearson). Pareciera que el resultado fuera dependiente del método, ya que los datos de los participantes que emplearon métodos espectrométricos coincidieron con el valor asignado del MCR (16,2 mg/L CaCO_3), sin embargo, el dato de un laboratorio que empleó el método titrimétrico también obtuvo el mismo valor, lo que demuestra que no existe dependencia del método. Se realizaron algunas pruebas con las condiciones del método y se contrastó con las características de la disolución muestra.

El método titrimétrico está diseñado para ser utilizado en muestras de agua de origen natural (río, lagos, efluentes subterráneos) y muestras de agua tratada para consumo. Una de las características físicoquímicas que comparten estas muestras de agua es que mantienen un pH cercano a 7, por lo que unos mililitros de amortiguador de pH son necesarios para alcanzar el pH 10, valor de pH requerido para realizar la titulación complexométrica. Sin embargo, la muestra de ensayo de comparación interlaboratorio posee un pH de 2, y en las pruebas realizadas, 50 mL de muestra requirieron 5 a 6 mL de disolución amortiguadora para alcanzar el pH necesario para comenzar la titulación, 2 ó 3 veces más de lo habitual. El resultado de una titulación donde el valor de pH no alcance 10, es un problema de definición del punto final del indicador utilizado lo que lleva a gastar más volumen de agente titulante. Por otro lado, la literatura en química analítica sobre métodos de análisis menciona que si hay sospecha de presencia de iones metálicos mal llamados “pesados” se requiere limitar su reactividad ya sea, precipitándolos (con sulfuro) o agregando una pequeña porción de agente quelante específico como CDTA, aunque no explica por sí solo o completamente los valores de dureza total altos reportados por la mayoría de los participantes por la técnica titrimétrica, es probable que una titulación a un pH diferente de 10 en presencia de iones metálicos “pesados” si lo haga. Finalmente, se investigó la composición de disoluciones utilizadas en rondas de ensayos de aptitud de otros proveedores (Merck, FAPAS, NIST y LGC), y de los consultados ninguno ofrece los parámetros de dureza total junto con iones metálicos.

Finalmente, a pesar de publicar los resultados de la evaluación para dureza total, al encontrar inconvenientes en el desarrollo de la evaluación de este parámetro (alta dispersión, agrupaciones aisladas de datos, falta de normalidad, entre otros) se decide no considerar la misma como parámetro de evaluación de desempeño para esta ronda con la disolución trabajada.

Metales: cobre(II) y zinc(II).

El análisis estadístico de las pruebas de los metales cobre(II) y zinc(II) se puede realizar en conjunto porque presentan características similares. Para estos ensayos la cantidad de participantes es pequeña, lo que limita en gran medida la aplicación de técnicas estadísticas. Sobre esto, la eliminación de algunos datos por considerarlos anómalos empeora el análisis.

Con el cobre(II), en una primera indagación, apoyándose en la gráfica 8, los datos aportados por 1E6 y 1P3 pueden sospecharse como anómalos lo que se comprueba con el ensayo de Grubbs

(prueba que funciona con pequeños grupos) (gráficas 8 y 12). Los demás datos se consideran que tienen el comportamiento normal pasando el ensayo de contraste de normalidad de Shapiro Wilk, pero por el número reducido de datos el ensayo de d'Agostino-Pearson no puede ser utilizado. Existe mucha dispersión ($CV = 12.2\%$), a pesar de ser una prueba no dependiente de la metodología. Según la asignación de calificación de desempeño con el puntaje z, 6 laboratorios tienen resultados satisfactorios y uno dudoso. No existe sesgo entre el valor asignado por el MRC y el valor asignado por consenso de los resultados de los laboratorios.

Con el zinc(II), existe una tendencia estadística similar como el análisis de cobre(II): pocos datos para evaluar, dos datos anómalos, dispersión alta ($10,1\%$), cumple con la normalidad (ajuste de bondades) de Shapiro Wilk y los valores asignados por ambos criterios no presentan sesgo. Según la asignación de calificación de desempeño con el puntaje z, 6 laboratorios tienen resultados satisfactorios.

Metales: hierro(III).

La descripción del análisis estadístico de la prueba con hierro(III) es diferente a los otros dos metales, comenzando con que se cuenta con más datos ($n = 14$), prevalece la alta dispersión ($CV = 14,8$), pero con alto grado de homogeneidad, lo que provoca que ningún dato de los extremos sea rechazado por el ensayo de Grubbs. Supera las pruebas de contraste para la normalidad tanto de Shapiro Wilk como de d'Agostino-Pearson. La media y la mediana son muy parecidas y concuerda bien entre los valores asignados con los criterios del MRC y por consenso de los resultados de laboratorios participantes. La prueba de hierro(III), al igual que la de sulfato y conductividad eléctrica, fueron las mejores del ensayo.

12. Referencias

- Bulska, E., Krata, A., Kalabun, M., & Wojciechowski, M. (15 de 08 de 2017). On the use of certified reference materials for assuring the quality of results for the determination of mercury in environmental samples. *Environmental Science and Pollution Research*(24), 7889-7897.
- Comisión Guatemalteca de Normalización. (2013). *NTG JCGM 200:2008. Vocabulario Internacional de Metrología. Conceptos fundamentales, generales y términos asociados*. Guatemala: Dirección del Sistema Nacional de la Calidad. MINECO.

- Comisión Guatemalteca de Normas. (2010). *NTG ISO/TR 22869. Laboratorios clínicos – Directrices para la implementación de la norma COGUANOR NTG/ISO 15189:2003 en el laboratorio*. Guatemala: Dirección Nacional de la Calidad. MINECO.
- Comisión Guatemalteca de Normas. (2011). *NTG ISO/IEC 17043:2011. Evaluación de la conformidad – Requisitos generales para los ensayos de aptitud*. Guatemala: Dirección Nacional de la Calidad.
- Comisión Guatemalteca de Normas. (2013). *NTG 29001. Agua para consumo humano (agua potable). Especificaciones*. Guatemala: Dirección Nacional de la Calidad. MINECO.
- Comisión Guatemalteca de Normas. (2017). *NTG ISO 17034. Requisitos generales para la competencia de los productores de materiales de referencia*. Guatemala: Dirección Nacional de la Calidad. MINECO.
- Comisión Guatemalteca de Normas. (2018). *NTG ISO/IEC 17025:2017. Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración*. Guatemala: Dirección Nacional de la Calidad. MINECO.
- Dube, G. (2003). *Measurement Uncertainty in Chemical Analysis*. (P. De Bievre, & H. Günzler, Edits.) Berlin, Alemania: Springer - Verlag. doi:10.1007/978-3-662-05173-3
- Federation of European Chemical Societies (FECS). (1990). Analytical chemistry. *Talanta*, v-vii.
- Herwahyu Krismastuti, F., & Hamim, N. (03 de 08 de 2019). Designing formulation of synthetic wastewater as proficiency testing sample: a feasibility study on a laboratory scale. *Accreditation and Quality Assurance*(24), 437-441.
- Hexsel Grochau, I., Schwengber ten Caten, C., & de Camargo Forte, M. (25 de 05 de 2018). Motivation, benefits and challenges on ISO/IEC 17025 accreditation of higher education institution laboratories. *Accreditation and Quality Assurance*(23), 183-188.
- Hibbert, D. B. (2006). Metrological traceability. *Accreditation and Quality Assurance*, 543-549.
- INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. (2002). Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis. *Pure and Applied Chemistry*, 74(5), 835–855.
- ISO/CASCO. (2010). *ISO/IEC 17043:2010. Conformity assessment -General requirements for proficiency testing-*. Ginebra: International Standards Organization.
- ISO/REMCO. (2015). *ISO GUIDE 31:2015. Reference materials - Contents of certificates, labels and accompanying documentation*. Ginebra: International Organization for Standardization.
- ISO/REMCO. (2017). *ISO GUIDE 35:2017. Reference materials - Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability*. Ginebre: International Standard Organization.
- Lovrenčić Mikelic, I. (13 de 05 de 2020). Accreditation in Croatia: what is the position of testing and calibration laboratories from the science and higher education system? *Accreditation and Quality Assurance*(25), 242-252.
- Medeiros de Albano, F., & Schwengber ten Caten, C. (06 de 07 de 2014). Proficiency test for laboratories: a systemic review. *Accreditation and Quality Assurance*(19), 245-257.
- Quinn, T. J. (1997). Primary methods of measurement and primary standards. *Metrologia*, 34(1), 61-66.
- Rasberry, S. D. (1998). Reference materials in the word of tomorrow. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 360, 277-281.
- Valcarcel, M., & Ríos, A. (1997). Quo vadis, analytical Chemistry? *Fresenius J. Anal. Chem*, 202-205.

Wampfler, B., & Rösslein, M. (1998). How accurate must a reference material be? *Accreditation and Quality Assurance*, 3(11), 468-470.

Wenclawiak, B. W., Koch, M., & Hadjicostas, E. (2004). *Quality Assurance in Analytical Chemistry*. Berlin, Alemania: Springer-Verlag. doi:10.1007/978-3-662-09621-5

Zschunke, A. (2000). *Reference Materials in Analytical Chemistry. A guide for selection and use*. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

13. Apéndice



Figura 13.1. Disoluciones patrón utilizadas para la preparación de la disolución del material de referencia (MR).

Figura 13.2. Preparación de la disolución del material de referencia (MR)



Informe final proyecto de investigación 2021

Dirección General de Investigación –DIGI-

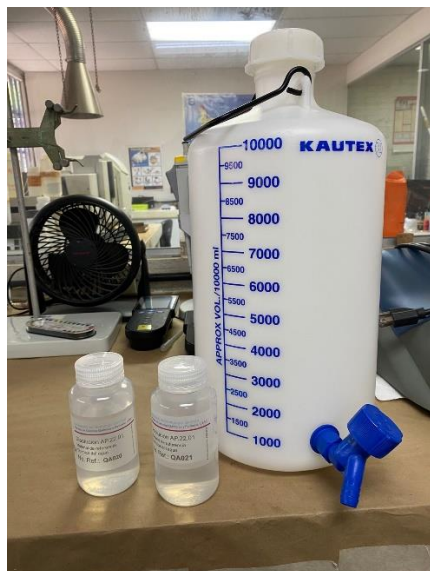
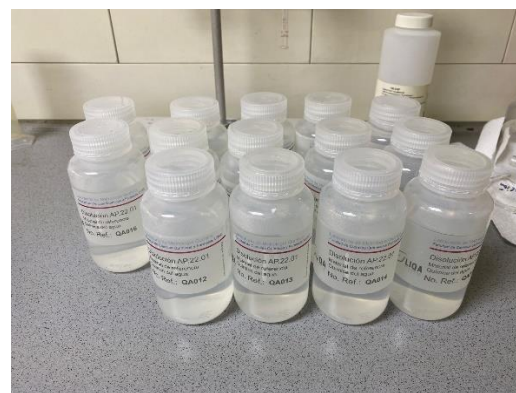


Figura 13.3. Garrafón utilizado para la preparación del material de referencia y dos botellas de plástico llenas con el mismo material listas y etiquetadas para la distribución.

Figura 13.4. Botellas de plástico llenas con la disolución del material de referencia (MR), listas para ser empacadas y distribuidas.



USAC
UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACIA
ESCUELA DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE ANÁLISIS INORGÁNICO

LABORATORIO DE INVESTIGACIÓN QUÍMICA Y AMBIENTAL (LIQA)
-LIQA-

RECEPCIÓN MUESTRAS DE INTERCOMPARACIÓN
MATERIAL DE REFERENCIA CERTIFICADO

No. MRC	FECHA	RECIBIDO POR	FIRMA
01	02/02/2022	Amor Jimeno / Analizer	
06	02/02/2022	Heriberto Ismael / AMISA	
05	03/02/2022	Martín Díaz / UQ	
07	03/02/2022	José Armas / Intertek	
03	03/02/2022	Miguel Herrera / Ecosistemas	
04	04/02/2022	Juan Carlos / DS6	
08	07/02/2022	David González / EcoQuímica	
09	08/02/2022	Margarita Urbante / UQ	
10	09/02/2022	Julio Aguirre / IQB Laboratorios	
15	09/02/2022	Luis Reyes Caballero / BIOLAB	
12	10/02/2022	Geovanny Pineda / Analizer	

Figura 13.5. Forma completada con los datos de los laboratorios participantes en el ensayo de comparación interlaboratorio que recibieron una muestra del materia de referencia (MR).

NOTA: Todo el material fotográfico fue captado en las instalaciones del Laboratorio de Investigación Química y Ambiental (LIQA).

13.1 Documento instructivo de la actividad de ensayo de comparación interlaboratorio.

ENSAYO DE INTERCOMPARACIÓN

No. AP.22.01

Matriz: agua potable

INSTRUCTIVO GENERAL

Responsable: M. Sc. Ricardo Véliz

Laboratorio de Metrología Química (LdMQ)
Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia
Universidad de San Carlos de Guatemala

Declaración de compromiso de confidencialidad

El Laboratorio de Metrología Química (LdMQ) se compromete a mantener la confidencialidad en el manejo de la información de cada participante, antes, durante y posteriormente a la ejecución del presente ensayo de intercomparación. Para garantizar la confidencialidad, cada laboratorio recibirá un código único de identificación, válido solo para este ensayo y conocido solamente por el laboratorio participante y por el coordinador de la actividad. Con este código se identificará el informe de resultados del laboratorio y al laboratorio en el informe final del ensayo de intercomparación.

Contenido

1. Introducción.....	82
2. Objetivo	83
3. Descripción del procedimiento de la actividad de intercomparación de laboratorios.	83
4. Costo del ítem (muestra)	84
5. Entrega del ítem	84
7. Material de ensayo	84
7.1. Características de la muestra	85
7.2. Ensayos a realizar	85
8. Entrega de informes de resultados	85
9. Análisis estadístico de resultados y su publicación	86
Fechas importantes del ensayo de intercomparación	86
Agradecimientos.....	87

Introducción

La unidad de investigación en metrología es una unidad nueva que pertenece a la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia, USAC; y se creó con el objetivo de generar investigación y servicio en el área de metrología química. En esta etapa de génesis se espera que haya una formación importante en la identificación y desarrollo de materiales de referencia que en un futuro próximo se puedan certificar y que puedan estar al alcance de las instituciones, públicas o privadas que los requieran.

La experiencia del grupo de investigación no es nueva. El grupo cuenta con 5 años de capacitaciones y experiencias donde se han fabricado materiales de referencia que han apoyado pequeños ensayos de intercomparación, sobretodo en el sector de la iniciativa privada.

En esta primera actividad, a través de un proyecto de investigación, patrocinado por la Dirección General de Investigación, se fabricó un material de referencia con las características fisicoquímicas similares a una muestra de agua potable, siguiendo los lineamientos de la norma nacional COGUANOR NTG 17034, hasta donde fue posible. Los parámetros que se espera ser certificados son cinco: conductividad eléctrica (mS/cm), concentración de sulfatos, ión cobre, ión hierro(III) e ión zinc, en mg/L y dureza total en mg/L CaCO₃. Para todos estos parámetros, con excepción de la conductividad eléctrica, se utilizaron sustancias patrón certificados de una marca comercial ampliamente conocida y respetable con trazabilidad metrológica demostrada. En el caso de la conductividad eléctrica, resultó de todas las sales disueltas que se utilizaron en el proceso de fabricación del material, ajustado con cloruro de potasio hasta el valor deseado.

Los parámetros antes mencionados, junto con algunos otros que no se incluyen por estrategia del proyecto (pH, densidad, entre otros) fueron medidos con métodos analíticos validados para establecer los valores de homogeneidad y estabilidad.

El material fabricado tiene como objetivo ser la base para evaluar la competencia técnica de laboratorios fisicoquímicos a través de una actividad de comparación interlaboratorio. Dicha actividad es de carácter voluntario, sin costo alguno dado que el proyecto de investigación cubre los gastos del material y análisis de datos.

El ejercicio en general se ha preparado siguiendo los requisitos de la norma ISO 17043 para la organización de ensayos de aptitud de laboratorios.

1. Objetivo

Proporcionar a los laboratorios de análisis fisicoquímico, privados o estatales, que tengan capacidad o alcance en el análisis de muestras de agua potable y que deseen participar, una oportunidad para conocer el desempeño técnico en el análisis de agua potable de origen sintético, bajo condiciones de trabajo normal del laboratorio.

2. Descripción del procedimiento de la actividad de intercomparación de laboratorios.

La actividad se ha diseñado de una manera similar a un ensayo de aptitud.

1. Se publica convocatoria para participar en un ensayo de intercomparación, bajo las siguientes características:
Tipo de laboratorio participante: análisis fisicoquímico; Material de referencia: agua potable; Parámetros a evaluar: conductividad eléctrica (mS/cm), dureza total (mg/L CaCO₃), concentración de sulfatos (mg/L SO₄²⁻), concentración total de ión cobre(II), hierro(III) y zinc(II) (mg/L ión metálico). Fecha de convocatoria: 15/01/2022. Fechas de entrega de la muestra: del 01 al 10 de febrero de 2022. Última fecha de entrega de resultados: 18/02/2022.
2. Los laboratorios que deseen participar en el ensayo de intercomparación expresarán el mismo interés llenando la forma PG10F, que se encuentra en formato digital (Microsoft Word), antes del 10 de febrero de 2022. Dicha forma la pueden solicitar escribiendo a la siguiente dirección de correo electrónico: felix.veliz@profesor.usac.edu.gt o presentar en la oficina del Laboratorio de Investigación Química y Ambiental –LIQA-, primer nivel, Edificio T-12. Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia, USAC. Ciudad universitaria, zona 12, para completar la solicitud.
3. En la forma PG10F se solicita la siguiente información: nombre del laboratorio, dirección donde puedan recibir correspondencia, número telefónico, nombre de la persona que represente al laboratorio participante y que se pueda tener comunicación directa, dirección de correo electrónico y aval de conformidad (firma) en participar en la actividad. La forma completada será enviada por el mismo correo electrónico: felix.veliz@profesor.usac.edu.gt
4. El laboratorio participante se le asigna una clave única que sólo el laboratorio dMQ de la USAC y el laboratorio participante conocerán y que será utilizada en el informe final para identificar los resultados.
5. Entrega/recepción del ítem (muestra de agua): las condiciones de entrega del ítem se discuten en el inciso 5 de este instructivo. Cuando el ítem es ingresado al laboratorio, el encargado del mismo deberá llenar la forma PG12F: “Condiciones de recepción del ítem”, para mayor información ver inciso 6 de este instructivo.
6. Al finalizar de realizar los ensayos, el laboratorio participante deberá completar la forma PG18F llenando los campos con los resultados, los detalles serán discutidos en el inciso 8 de este instructivo.
7. El laboratorio dMQ de la USAC será el responsable de almacenar, capturar, procesar y evaluar estadísticamente los resultados recibidos de los laboratorios participantes. Toda la información

recibida y procesada es confidencial y solo será publicada utilizando los códigos de cada laboratorio participantes. Los detalles serán discutidos en el inciso 9 de este instructivo

8. Los resultados del proceso de análisis estadístico, así como las conclusiones finales serán publicados, en un informe final, el 21 de febrero del presente año. Los detalles serán discutidos en el inciso 9 de este instructivo.

3. Costo del ítem (muestra)

Toda la actividad del ensayo de intercomparación no tiene ningún costo debido a que es patrocinado por el proyecto de investigación de la Dirección General de Investigación (DIGI), de la Universidad de San Carlos de Guatemala (USAC), bajo el proyecto DES08-2021: “Preparación de un material de referencia de agua potable para la evaluación de la conformidad en laboratorios del país”.

4. Entrega del ítem(muestra)

Lugar: Laboratorio de Investigación Química y Ambiental –LIQA-, primer nivel, Edificio T-12. Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia, USAC. Ciudad universitaria, zona 12.

Fecha: Del 01 al 10 de febrero del 2022.

Horario: 8:30 y 12:00 horas.

Contacto: M. Sc. Felix Ricardo Véliz y Licda. María Gabriela Chaulón.

Nota: la muestra puede ser enviada al laboratorio participante por alguna de las diferentes empresas de transporte. El costo del envío corre por parte del mismo laboratorio.

5. Recepción del ítem (muestra)

En el momento en el que el laboratorio participante recibe la muestra, debe llenar la forma PG12F: “Condiciones de recepción del ítem”; mediante el cual se declara las condiciones de recepción del ítem. Los campos a completar son: nombre de la persona que recibe el ítem, fecha y hora de recepción, observaciones sobre las condiciones de recepción, firma de declaración de recepción y sello del laboratorio (opcional). Una vez completada la información deberá escanear el documento y enviar el archivo (formatos admitidos: JPGE o PDF) a la siguiente dirección: felix.veliz@profesor.usac.edu.gt o presentar el documento original en la oficina del Laboratorio de Investigación Química y Ambiental –LIQA-, primer nivel, Edificio T-12. Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia, USAC. Ciudad universitaria, zona 12.

6. Material de ensayo (ítem)

6.1. Características de la muestra

225 mL de muestra líquida, preparada con sustancias de interés provenientes de materiales de referencia certificados, para los análisis de química general y elementos metálicos en agua ultrapura, en medio ácido para su conservación. Envasadas en recipiente de plástico de 250 mL con tapadera hermética, de rosca.

6.2. Ensayos a realizar

La muestra viene preparada utilizando agua ultrapura ASTM grado I. La disolución No se debe diluir antes de hacer las pruebas.

Se recomienda leer la ficha técnica adjunta para un adecuado manejo de la muestra antes y después del análisis.

Parámetro de análisis químico del material y rangos de valores

	Parámetro	Unidad de medida	Rango Mínimo	Rango Máximo
1	Conductividad eléctrica	mS/cm	2,00	10,0
2	Dureza total	mg/L	40	400
3	Sulfatos	mg/L	25	200
4	Cobre(II)	mg/L	0,10	0,75
5	Hierro(III)	mg/L	0,05	2,00
6	Zinc(II)	mg/L	5,00	40,0
	HNO ₃ (0,05 mol/L)			

Nota: Todos los elementos metálicos y los sulfatos se adicionaron como sales solubles y se reportan en sus concentraciones totales

7. Entrega de informes de resultados

Una vez se hayan realizado los análisis de los parámetros que el laboratorio inscrito participó debe llenar la forma PG18F, "Informe de resultados del ensayo de intercomparación AP.22.01".

Los informes de resultados deben ser enviados en el formato que se proporciona e identificados con el código de tres cifras que se le entregará a cada participante como identificación del laboratorio. La forma corresponde a un archivo en formato Excel y solamente se llenará las celdas asignadas para cada dato. Es importante no hacer cambios en el formato general del formulario, las celdas, o estilo de número o letra, para evitar problemas en el traslado de los datos a las hojas de cálculo que se empleará para realizar la evaluación estadística.

Informe final proyecto de investigación 2021

Dirección General de Investigación –DIGI-

La fecha final del envío de informe de resultados en archivo Excel es el **18 de febrero**, y debe enviarse a la siguiente dirección de correo electrónico: felix.veliz@profesor.usac.edu.gt. Por otro lado, puede presentar los resultados en forma impresa del mismo archivo a la oficina del Laboratorio de Investigación Química y Ambiental –LIQA-, primer nivel, Edificio T-12. Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia, USAC. Ciudad universitaria, zona 12.

8. Análisis estadístico de resultados y su publicación

El análisis estadístico se realizará utilizando como base algunos puntos de la norma COGUANOR NTG 17043, ISO 13528 y “The International Harmonized Protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories” de la IUPAC.

En el informe final se presentarán los resultados de manera gráfica y numérica por cada parámetro evaluado, dejando nota de los métodos utilizados por cada laboratorio.

Para los cálculos estadísticos se utilizará estadística robusta, es decir, que se utilizará la mediana para el cálculo de Z. El valor de desempeño se declarará con base en el valor de consenso del grupo y con base en el valor declarado de la muestra.

Una copia del informe final será enviada a cada laboratorio participante para comunicar los resultados de desempeño. Se utilizará el código proporcionada a cada laboratorio participante para su identificación dentro de los resultados.

9. Fechas importantes del ensayo de intercomparación

Actividad	Fecha	Lugar	Horario
Convocatoria	15/01/2022	Correo electrónico	
Entrega de la muestra	Del 01/02/2022 al 10/02/2022.	LIQA(*)	8:30 a 12:00
Envío de resultados	18/02/2022	Correo electrónico	Hasta las 23:55 h
Informe y constancias	20/02/2022	Correo electrónico	Después de 14:00 h

(*) Laboratorio de Investigación Química y Ambiental –LIQA-, primer nivel, Edificio T-12. Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia, USAC. Ciudad universitaria, zona 12

10. Agradecimientos

Dirección General de Investigación (DIGI) de la Universidad de San Carlos de Guatemala, que a través del proyecto DES08-2021 se está llevando a cabo el proyecto de investigación: “Preparación de un material de referencia de agua potable para la evaluación de la conformidad en laboratorios del país”, que costea el presente ensayo de intercomparación.

13.2 Instructivo de manejo del ítem a utilizar en el ensayo de comparación interlaboratorio.

DISOLUCIÓN PARA ENSAYO DE INTERCOMPARACIÓN No. **AP.22.01**

“AGUA POTABLE”

Química del agua

INSTRUCTIVO

MATERIAL DE REFERENCIA

Productor:	Laboratorio de Metrología Química (LdMQ), Escuela de Química, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia, USAC.	
Fecha de producción:	Enero de 2022.	
Descripción:	Disolución de sales solubles en medio ácido.	
Composición:	Química:	Rango de valores:
	Conductividad eléctrica	2,00 – 10,0 mS/cm
	Dureza total (como CaCO ₃)	40,0 – 400 mg/L
	Sulfatos (SO ₄ ²⁻)	25,0 – 200 mg/L
	Cobre(II)	0,10 – 0,75 mg/L
	Hierro(III)	0,05 – 2,00 mg/L
	Zinc(II)	2,00 – 40,0 mg/L
	HNO ₃ (aprox. 0,05 mol/L)	
	Agua (grado ASTM I)	
Envase:	La disolución está contenida en un envase de polipropileno con tapa roscada hermética de 250 mL, semitransparente. Todos los envases fueron lavados con jabón líquido libre de fosfatos en caliente (45 °C) y enjuagados con ácido nítrico grado analítico y agua grado ASTM I.	
Almacenaje:	Almacenar entre +10 °C y +30 °C, bien cerrado, en el envase original y	

Informe final proyecto de investigación 2021

Dirección General de Investigación –DIGI-

lejos de la luz del sol.

Aplicación y uso correcto: La presente disolución está destinada para uso en ensayo de intercomparación y como material de referencia después de concluir el mismo. Agitar bien antes de usar y nunca pipetear directamente desde el envase original.

Fecha de caducidad mínima: Agosto de 2022

Instrucciones generales:

1. Controles Específicos: No es requerido ningún control especial. Usar guantes apropiados (se recomienda nitrilo), lentes de seguridad, bata de laboratorio (BPL).
2. Estabilidad y Reactividad: Evitar mezclar la disolución con las siguientes sustancias: contaminantes metálicos, cloro (como hipoclorito de sodio), materiales orgánicos, bases fuertes, cianuros. Materiales incompatibles: Agentes reductores fuertes y bases fuertes.
3. Información Ecológica: No permitir que esta disolución alcance el manto friático o cuerpos de agua a través de sistemas de desagüe común o municipales.
4. Consideraciones de Desecho: Descartar en recipiente para sales ácidas y seguir procedimientos internos para el descarte. **Si se neutraliza con bicarbonato de sodio puede ser descartada en desagüe común.**

Lavado de cristalería: Toda cristalería y/o instrumental a utilizar debe ser lavado con la metodología apropiada considerando el análisis a realizar. Se **sugiere** el siguiente procedimiento: a) lavar con detergente no iónico libre de fosfatos. b) utilizar ácido clorhídrico al 3% (baño de 24 horas) y c) agua destilada para eliminar todo tipo de contaminante, dejar secar y almacenar hasta el momento del análisis.

Método analítico: Los participantes deben utilizar el método de rutina y describir los mismos en el formulario de resultados. Se recomienda incluir en observaciones la información relativa a la norma de referencia del método analítico, equipamiento utilizado y, de ser posible, la descripción de los materiales utilizados para la calibración.

Incertidumbre: Los participantes deben, preferiblemente, informar la **Incertidumbre** de medición para el valor promedio obtenido para cada parámetro y las componentes de incertidumbre que se han tomado en cuenta. De no ser posible lo anterior, reportar la desviación estándar calculada y el número de réplicas realizadas.

LIQA/USAC
2022.01

Informe final proyecto de investigación 2021

Dirección General de Investigación –DIGI-

13.3 Documento: PG 10F “Expresión de interés (en participar de la actividad de ensayo de comparación interlaboratorio).”

EXPRESIÓN DE INTERÉS

1.	Ensayo de intercomparación No.:	AP.22.01
2.	Clasificación:	Agua potable

3.	ANALITOS:	
	Conductividad eléctrica	
	Dureza total	
	Sulfatos	
	Cobre(II)	
	Hierro(III)	
	Zinc(II)	

4.	Costo:	Sin costo. Patrocinado por proyecto: DES08.21		
5.	Fecha convocatoria (inicio):	2022/01/15		
6.	Fecha entrega de muestras:	2022/02/02	al	2022/02/10
7.	Última fecha de entrega de resultados por laboratorios participantes:	2022/02/18		
8.	Fecha de entrega del informe final:	2022/02/21		

9.	Organización / Laboratorio:	Escribir el nombre la organización / Laboratorio.			
10.	Nombre de contacto:	Escribir el nombre de la persona de contacto.			
11.	Dirección:	Escribir la dirección de la organización/laboratorio			
12.	Ciudad:	Escribir la ciudad de ubicación del laboratorio.			
13.	CP:	Escribir código postal	14.	País:	Seleccione país.
15.	Teléfono:	Escribir el número de teléfono.			
16.	Dirección de correo electrónico:	Escribir el correo electrónico.			

17.	Expreso el deseo de participar en el presente ensayo de intercomparación:			
18.		Firma		Sello (opcional)
19.	Fecha:	Seleccione la fecha.		

20.	Observaciones (opcional):	
		Escribir en este espacio las observaciones o comentarios.

Informe final proyecto de investigación 2021

Dirección General de Investigación –DIGI-

13.4 Documento: “PG 12F Condiciones de recepción del ítem”

CONDICIONES DE RECEPCIÓN DEL ÍTEM

1.	Ensayo de intercomparación No.:	AP.22.01
2.	Clasificación:	Agua potable
3.	Características del ítem enviado:	Un frasco de plástico de 250 mL de capacidad con 225 mL de disolución para el ensayo de intercomparación AP.22.01. Frasco sellado y etiquetado.

DATOS DE LA ORGANIZACIÓN / LABORATORIO QUE RECIBE:

4.	Organización / Laboratorio:		
5.	Nombre de contacto:		
6.	Fecha y hora de recepción:		
7.	Observaciones sobre las condiciones de recepción del ítem:		
8.	Firma y sello (opcional) de recepción:		
9.		Firma	Sello (opcional)

13.5 Etiqueta ubicada en el sobre de papel manila:

Informe final proyecto de investigación 2021

Dirección General de Investigación –DIGI-

PAQUETE PARA ENSAYO DE INTERCOMPARACIÓN AP.22.01

CONTENIDO:

1. Recipiente con 225 mL de disolución
2. Instructivo de manejo del ítem
3. Forma PG12F: “Condiciones de recepción del ítem”

Laboratorio de Metrología Química (LdMQ)
Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia / USAC

13.6 Documento Manual de procedimientos

Laboratorio de Metrología Química	MANUAL DE PROCEDIMIENTOS	Código:MM-001
		Versión: 01
		Fecha: 01/02/2022
		Página: 1 de 4

GESTIÓN DE LOS REGISTRO DEL SISTEMA DE CALIDAD

Esta es una copia contrala si consta del sello en el reverso de sus hojas, en cuyo caso se le advierte al lector que su contenido no puede ser objeto de modificaciones posteriores a la fecha de edición.

1. Objetivo

Establecer un documento que efectúe tareas de control, identificación, recopilación, acceso, almacenamiento, mantenimiento y disposición de los registros de la calidad y técnicos.

2. Definiciones

- 2.1 Formatos: son formularios utilizados para almacenar los registros, un formato no se considera registro hasta que se llene su contenido.
- 2.2 Registro: documento que presenta resultados obtenidos y/o proporciona evidencia de las actividades realizadas.
- 2.3 Copia controlada: son copias de documento, cuyo original está regulado por el dueño del proceso.
- 2.4 Copia no controlada: reproducciones de un documento de uso general para las personas que lo requieran, sin la necesidad de un permiso especial.
- 2.5 Proceso: conjunto de actividades relacionadas para la transformación de los elementos de entrada en resultados específicos.
- 2.6 Revisión: es el análisis que se realiza a los documentos de interés, para que cumplan con la estructura documental que se haya establecido

3. Documentos y Datos relacionados

Código	Nombre del documento
--------	----------------------

Informe final proyecto de investigación 2021

Dirección General de Investigación –DIGI-

NTG ISO 17034:2016	Requisitos generales para la competencia de los productores de materiales de referencia
GUI-GC-07	Guía de Control y Elaboración de documentos. Ministerio de Economía de Guatemala. https://www.mineco.gob.gt/sites/default/files/gui-gc-07_guia_de_elaboracion_y_control_de_documentos_final.pdf

4. Desarrollo de Documentos:

Los documentos que se desarrollen y relaciones con el Sistema de Gestión de la Calidad tales como: manuales, planes, procedimientos, instructivos y registros, serán considerado como internos para el Laboratorio de Metrología Química.

4.1 Elaboración de documentos: seguir instrucciones en el Instructivo para la elaboración de formatos y documentos relaciones con código: IT-001

5. Modo de actuar

5.1 Elaboración del Formatos de Registros:

El encargo de la gestión de la calidad debe de elaborar formatos de cada uno de los registros necesarios para garantizar un buen sistema de gestión de calidad, y guardar un ejemplar de cada uno de ellos para su estudio periódico y evaluar su conveniencia. Si fuera necesario modificar los formatos, lo debe de realizar el encargado de gestión de calidad.

5.2 Proceso de prueba de Registros:

Antes de que entre en vigencia un nuevo registro, es recomendable introducirlo en el procesos como prueba y detectar posibles fallos o mejoras al mismo.

5.3 Control de registros:

El encargado de Gestión de la Calidad debe de tener una Lista de Registros en Vigor para su inspección periódicamente la correcta gestión de cada registro. Todos los registros deben ser legibles y almacenados de modo que se conserven y puedan consultarse en un futuro, los registros se pueden ser en impreso en papel o de forma electrónica.

5.4 Custodia de Registros:

Mientras los registros no sean solicitados por el responsable de Gestión de Calidad, las personas que sean responsables de su cumplimentación deben de asegurarse en todo momento el buen estado de los mismos, evitando su pérdida, daño o deterioro por cualquier índole. En caso de encontrar dificultades en este sentido, se debe de comunicar al responsable de Gestión de Calidad para tomar las medidas que corresponda.

Los registros que sean digitales, al igual que todos los datos informáticos, se deben de guardar en al menos dos discos duros, como también, quincenalmente cuando las circunstancias lo

determinen, se debe de realizar una copia de seguridad de datos en forma física o en la nube, esto es responsabilidad del Departamento de Administración.

5.5 Análisis de Registros:

El responsable de Gestión de Calidad, se encargará de analizar los resultados de los registros y elaborar un informe con la información recabada para su presentación en una revisión. De esta manera se pueden aplicar acciones correctivas o de mejora.

5.6 Archivo y Tiempo de Retención de Registros

Cuando los registros hayan sido analizados y presentados en una revisión, estos se deben de archivar por el responsable de Gestión de la Calidad en cajas plásticas debidamente identificadas y rotuladas, durante el tiempo a convenir.

6. No Conformidad de este Proceso:

Hace referencia a cualquier incumplimiento de los requerimientos por el presente documento, especialmente a la falta o pérdida de los registros en cada uno de los procedimientos que son documentados en el sistema.

13.7 Documento: Instructivo para el lavado de cristalería y botellas de embalaje primario

Laboratorio de Metrología Química	Instructivo para el lavado de cristalería y botellas de embalaje primario	Código: IT-003
		Versión: 01
		Fecha: 09/09/2021
		Página: 1 de 2

1. Objetivo

Establecer un protocolo de limpieza de cristalería de vidrio y botellas para embalaje primario del material de referencia, para cumplir con los requisitos de la norma XXX y asegurar la calidad de los resultados generados por el Laboratorio de Metrología Química.

2. Precauciones

En todo el proceso de lavado se debe de usar bata, zapatos adecuados y accesorios de protección como guantes de nitrilo y gafas de laboratorio. Para la manipulación de los reactivos se debe de hacer de forma muy cuidadosa y usar el material de seguridad antes mencionado. Se debe de retirar todo material roto con precaución.

3. Equipo, reactivos y materiales

3.1 Equipo/Material

- Tinas plásticas
- Frascos de diferentes tamaños
- Canastas plásticas

Informe final proyecto de investigación 2021

Dirección General de Investigación –DIGI-

- Gradillas

3.2 Reactivos

- Ácido Clorhídrico HCl al 5%
- Detergente neutro al 5%

4. Lavado de material con ácido clorhídrico (HCl)

Lavar con agua del grifo el material a limpiar, sumergir en una solución de detergente (libre de fosfatos), dejar por 60 minutos. Posteriormente, enjuagar con abundante agua del grifo.

Sumergir el material en la solución de ácido clorhídrico (HCl) 5% por 30 minutos. Retirar el material de la solución anterior y enjuagar con abundante agua destilada. Dejar escurrir el material en las gradillas correspondientes.

Las botellas de plástico (embalaje primario) se separan por lotes de lavado, etiquetar cada uno y llenar formato de Control de Calidad del lavado de botellas plásticas para embalaje primario con código LB-F01, en donde indique; cantidad botellas lavadas, ácido utilizado, número de lote, persona que realizó el lavado y observaciones que sean

necesarias. Posteriormente el material debe de ser sometido a control de calidad de lavado.

Las botellas que sean aprobados se deben de ubicar en sus respectivos estantes, caso contrario se somete nuevamente al proceso de lavado, entendiendo que el lote es rechazado.

5. Formato

Formato de Control de Calidad del lavado de botellas plásticas para embalaje primario LB-F01.

ELABORÓ: José Alejandro Charuc Muñoz Auxiliar de Investigación I	REVISÓ: Félix Ricardo Véliz Fuentes Coordinador del proyecto de Investigación.	APROBÓ:
---	---	---------

13.8 Documento: Instructivo para la elaboración de la etiqueta del material de referencia

Laboratorio de Metrología Química	Instructivo para la elaboración de la etiqueta del material de referencia	Código: IT-002
		Versión: 1
		Fecha: 02/01/2022
		Página: 1 de 2

1. Objetivos:

1.1 Establecer un instructivo para la elaboración correcta de la etiqueta del material de referencia.

1.2 Diseñar una etiqueta que sea legible, que permanezca intacta en las condiciones de almacenamiento y para que el material sea unívocamente distinguido y referenciado.

2. Dimensiones:

La etiqueta debe ser de 5x8 cm (es un ejemplo) e imprimirse (tipo de material)

3. Contenido de la etiqueta:

- 3.1 Logo del Laboratorio del Material de Referencia
- 3.2 Material de Referencia como título
- 3.3 Nombre del MR
- 3.4 Número de certificado
- 3.5 Número de lote
- 3.6 Fecha de producción
- 3.7 Fecha de vencimiento
- 3.8 No. de Inventario
- 3.9 Productor de MR
- 3.10 En letras pequeñas especificar dirección del productor del MR
- 3.11 Código de barras

4. Diseño de la etiqueta

LOGO

Material de Referencia

ID MR :

Número de certificado:

Número de lote:

Fecha de Producción:

Fecha de vencimiento:

No. de Inventario:

Productor de MR:

Edificio T12, Universidad de San Carlos de Guatemala, Guatemala.

Informe final proyecto de investigación 2021

Dirección General de Investigación –DIGI-

Laboratorio de Metrología Química	Formato de Quejas y Reclamos Interna y Externa	Código: FT-002
		Versión: 01
		Fecha: 08/02/2021
		Página: 1 de 1

Fecha: _____

Nombre completo: _____

Dirección: _____

Teléfonos de Contacto: _____

Dirección electrónica: _____

Motivo de la Queja o Reclamo

Calidad del producto

Soporte técnico

Tiempo de entrega

Atención al cliente

Instalaciones

Otros

Haga un relato claro de los hechos

Anexa algún documento: si no describalo: _____

Agradecemos sus observaciones y serán atendidas en el mejor tiempo posible. GRACIAS

Solución

Fechas de solución: _____

Nombre y Firma

Consumidor y/o usuario.

Coordinador del laboratorio

Dirección

14. Aspectos éticos y legales (si aplica)

Debido a que los datos más importantes de la presente investigación pertenecen a instituciones / laboratorios privados y gubernamentales, y que representan y se interpretan como el desempeño analítico, se considera información sensible. Para poder acceder y publicar estos datos se elaboró una declaración de confidencialidad entre el Laboratorio de Metrología Química y cada institución / laboratorio, en la que el laboratorio organizador y su personal se compromete a no mostrar el origen de los mismos, es decir, el nombre de la institución / laboratorio de donde provienen los datos. De tal manera, que sólo se presentan los códigos alfanuméricos que se proporcionaron de manera privada a cada institución / laboratorio.

15. Vinculación

Para la presente investigación se vinculó con las siguientes organizaciones:

15.1. Organismos privados:

- a) Laboratorio Industrial Biolab, S.A.
- b) Laboratorio Servicios de Calidad, Qualiser, S.A.
- c) Agrolaboratorio Ceres
- d) Ecosistemas Proyectos Ambientales
- e) Laboratorio Cuatro Químicos
- f) DSG Laboratorio
- g) Intertek Laboratorio
- h) Laboratorio Analisa, Grupo INVE
- i) Laboratorio Ecoquimsa
- j) Laboratorio Inlasa
- k) FQBLab
- l) Comisión de Laboratorio de AGEXPORT

15.2. Organismos gubernamentales:

- a) Sección de Contaminantes de Ambientes y Salud. Laboratorio Nacional de Salud.
- b) Laboratorio de Control Ambiental. Autoridad para el Manejo Sustentable de la Cuenca y del Lago de Amatitlán, - AMSA-.

- c) Departamento de Investigación y Calidad Ambiental -DICA-, Autoridad para el Manejo Sustentable de la Cuenca y del Lago de Atitlán y su Entorno, -AMSCLAE-.

16. Estrategia de difusión, divulgación y protección intelectual

NOTA: La difusión y divulgación, por cualquier medio, de los resultados de las investigaciones tiene que incluir los créditos a la Digi y unidad avaladora. En la publicación de un libro debe anotarse en la contraportada lo siguiente: “Este libro es producto del proyecto de investigación: Nombre del proyecto, avalado, aprobado y cofinanciado por el Fondo de Investigación de la Dirección General de Investigación, el nombre de la unidad avaladora de la Universidad de San Carlos de Guatemala, fecha, y código del proyecto de investigación”. En las publicaciones en medios escritos y revistas científicas debe anotarse lo siguiente: “Esta investigación: Nombre del proyecto, fue cofinanciada por el fondo de investigación de la Dirección General de Investigación Digi/Usac 2020, y código del proyecto de investigación”. En la filiación debe de anotarse la Universidad de San Carlos de Guatemala. Caso contrario no se concederá nuevos financiamientos de ninguna índole. Para los proyectos de investigación que gestionen el registro de un invento o patente, la Digi emitirá las disposiciones que deben aplicarse de conformidad con las leyes y/o políticas de propiedad intelectual que correspondan.

17. Aporte de la propuesta de investigación a los ODS:


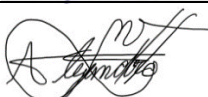
ODS No. 8: “Trabajo decente y crecimiento económico”

Los resultados del presente proyecto de investigación, sobre todo los resultados de ensayo de comparación interlaboratorio, fueron analizados y divulgados a los diferentes laboratorios participantes. Se discutió y se le proporcionó la interpretación estadística de los datos aportados con cada laboratorio, indicando los resultados satisfactorios o no y generando una mejora continua para la calidad de los resultados analíticos. En general aporta un crecimiento técnico que al mismo tiempo se reflejará en poco tiempo como un crecimiento económico al mejorar las capacidades técnicas de análisis de las entidades participantes, sobre todo en las que buscan la acreditación.

Informe final proyecto de investigación 2021

Dirección General de Investigación –DIGI-

18. Orden de pago final

Nombres y apellidos	Categoría (investigador /auxiliar)	Registro de personal	Procede pago de mes (Sí / No)	Firma
María Gabriela Chaulón Vélez	Investigadora	20080265	No	
José Alejandro Charuc Muñoz	Auxiliar de investigación I	20210928	No	

19. Declaración del Coordinador(a) del proyecto de investigación

El Coordinador de proyecto de investigación con base en el *Reglamento para el desarrollo de los proyectos de investigación financiados por medio del Fondo de Investigación*, artículos 13 y 20, deja constancia que el personal contratado para el proyecto de investigación que coordina ha cumplido a satisfacción con la entrega de informes individuales por lo que es procedente hacer efectivo el pago correspondiente.

20. Agradecimientos

Los integrantes del Laboratorio de Metrología Química de la Universidad de San Carlos de Guatemala desean agradecer a las siguientes instituciones por el apoyo brindado para que esta actividad se pudiera llevar a cabo con éxito:

- Laboratorio de Investigación Química y Ambiental –LIQA-.
- Instituto de Investigaciones Químicas y Biológicas –IIQB-, de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia.
- Dirección General de Investigación de la Universidad de San Carlos de Guatemala (DIGI-USAC), a través del proyecto DES08-2021, del Programa Universitario de Investigación en Recursos Naturales y Ambiente (PUIRNA).
- Comisión Guatemalteca de Normalización (COGUANOR)
- Laboratorio de Análisis Clínicos e Industriales BIOLAB

Informe final proyecto de investigación 2021

Dirección General de Investigación –DIGI-

- DSG Laboratorio
- Intertek Group plc, Guatemala
- Laboratorio Cuatro Químicos
- Ecosistemas Proyectos Ambientales, S.A.
- Laboratorio Ecoquimsa
- Laboratorio INLASA
- INNOLab (FQB Lab)
- Departamento de Investigación y Calidad Ambiental de la Autoridad para el manejo sustentable de la cuenca del lago de Atitlán y su entorno. –AMSCLAE-
- Agrolaboratorio CERES
- Qualiser Laboratorio
- Laboratorio de la Autoridad para el manejo sustentable de la cuenca del lago de Amatitlán, - AMSA-
- Laboratorio Analisa del grupo INVE
- Departamento de Contaminante de Ambiente y Salud. Laboratorio Nacional de Salud –LNS-

M. Sc. Felix Ricardo Véliz Fuentes	
Nombre del coordinador del proyecto de investigación	Firma
Fecha: 31/03/2022	

Informe final proyecto de investigación 2021

Dirección General de Investigación –DIGI-

21. Aval del Director(a) del instituto, centro o departamento de investigación o Coordinador de investigación del centro regional universitario

De conformidad con el artículo 13 y 19 del *Reglamento para el desarrollo de los proyectos de investigación financiados por medio del Fondo de Investigación* otorgo el aval al presente informe mensual de las actividades realizadas en el proyecto; Preparación de un material de referencia de agua potable para la evaluación de la conformidad en Laboratorios fisicoquímicos del país, en mi calidad de directora del Instituto del Investigaciones Químicas y Biológicas de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia, mismo que ha sido revisado y cumple su ejecución de acuerdo a lo planificado.

Vo. Bo. Dra. María Eunice Enríquez Cotton Directora Instituto de Investigaciones Químicas y Biológicas (IIQB)	 Firma
Fecha: 31/03/2022	

22. Visado de la Dirección General de Investigación

Vo. Bo. Ing. Agr. Saúl Guerra Gutiérrez Coordinador Programa Universitario Recursos Naturales y Ambiente	 Firma
Fecha: 31/03/2022	

Vo.Bo. Ing. Agr. MARN Julio Rufino Salazar Coordinador General Programas Universitarios de Investigación	 Firma
Fecha: 31/03/2022	